

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LEONARDO UHLMANN SOARES

**CÁLCULOS TEÓRICOS DAS REAÇÕES DE ABSTRAÇÃO DE H DO  
ETANOL ATRAVÉS DE MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA  
COM BASES CC E MODELOS DE EXTRAPOLAÇÃO**

Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em Química

Porto Alegre, janeiro de 2012.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LEONARDO UHLMANN SOARES

**CÁLCULOS TEÓRICOS DAS REAÇÕES DE ABSTRAÇÃO DE H DO  
ETANOL ATRAVÉS DE MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA  
COM BASES CC E MODELOS DE EXTRAPOLAÇÃO**

Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto

Orientador

Porto Alegre, janeiro de 2012.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2006 e janeiro/2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel

Prof. Dr. Eduardo Fischli Laschuk

Prof. Dr. Hubert Karl Stassen

Prof. Dr. Maximiliano Segala

Prof. Dr. Paolo Roberto Livotto

Leonardo Uhlmann Soares

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1. SISTEMA ETANOL .....	14
2.2. BASES cc.....	17
2.3. CORRELAÇÃO ELETRÔNICA .....	29
2.3.1. Interação de Configurações (CI).....	33
2.3.2. Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT).....	49
2.3.3. Métodos Coupled Cluster (CC).....	62
2.4. MÉTODOS DE BASE COMPLETA (CBS) .....	67
3. METODOLOGIA .....	78
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	80
4.1. GEOMETRIAS DOS PONTOS ESTACIONÁRIOS .....	80
4.2. FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS .....	83
4.3. SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL .....	87
4.4. MÉTODOS CBS.....	91
4.4.1. Modelo I.....	91
4.4.2. Modelo II .....	94
4.4.3. Modelo III.....	95
4.4.4. Modelo IV.....	96
4.4.5. Modelo V.....	98
5. CONCLUSÕES.....	100
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

## LISTA DE ABREVIações

CBS	Complete Basis Set
HF	Hartree-Fock
MP2	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset até a segunda ordem
CCSD(T)	Método de Coupled Cluster com simples, duplas e triplas excitações
ISO I	Isômero I
ISO II	Isômero II
ISO III	Isômero III
TS I	Estado de Transição I
TS II	Estado de Transição II
TS III	Estado de Transição III
ETOH	Etanol
FCI	Full-CI
cc-pVXZ	Correlation-consistent Polarized Valence. X= D (double); T (Triple); Q (Quadruple)
$\langle S^2 \rangle$	Operador de Spin
TST	Teoria do Estado de Transição
CVT	Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica
G2M	Modelo Gaussian 2
ZCT	Tunelamento de curvatura zero
SCT	Tunelamento de pequena curvatura
AO	Orbitais Atômicos
MO	Orbitais Moleculares
STO	Orbitais do tipo Slater
GTO	Orbitais do tipo gaussiano
PGTO	Orbitais primitivos do tipo gaussiano
CGTO	Orbitais contraídos do tipo gaussiano
ANO	Orbitais Atômicos Naturais
RHF	Método restrito de Hartree-Fock
UHF	Método irrestrito de Hartree-Fock
aug	Augmented
EC	Correlação Eletrônica

MBPT	Teoria de Perturbação de Muitos Corpos
CC	Método de Coupled-CLuster
CI	Interação de Configurações

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Determinates de Slater excitados produzidos a partir da referência HF ..	31
Figura 2. Curvas de dissociação para a molécula de H <sub>2</sub> .....	46
Figura 3. Combinação de estados triplete e singlete puro pode produzir um mínimo artificial na superfície de energia UHF .....	48
Figura 4. Comportamento de oscilação dos resultados obtidos com método MP ....	62
Figura 5. Geometrias otimizadas de reagentes, produtos e estados de transição em nível MP2/aug-cc-PVTZ. Comprimentos de ligação estão expressos em angstroms e ângulos de ligação em graus.....	80
Figura 6. Geometrias otimizadas dos estados de transição 2, TS2, nos rotâmeros gauche e anti em nível MP2/aug-cc-PVTZ. Comprimentos de ligação estão expressos em angstroms e ângulos de ligação e diedros em graus .....	81
Figura 7. Espectro vibracional experimental (infravermelho) do Etanol em fase gasosa .....	85
Figura 8. Diagrama energético para as energias eletrônicas das espécies envolvidas na reação C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + H, em nível MP2/aug-cc-PVTZ.....	89
Figura 9. Diagrama energético com os valores de energia de ativação <i>E<sub>a</sub></i> e variação de energia eletrônica $\Delta E$ , em hartrees, para os três principais canais de reação de abstração de H do C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O.....	90
Figura 10. Energias eletrônicas calculadas em nível HF/aug-cc-PVXZ, em função da cardinalidade <i>X</i> = 3, 4, 5 e do valor extrapolado para o limite CBS <i>X</i> = ∞, para os estados de transição TS1, TS2 e TS3 .....	93
Figura 11. Energias eletrônicas calculadas em nível HF/aug-cc-PVXZ, em função da cardinalidade <i>X</i> = 3, 4, 5 e do valor extrapolado para o limite CBS <i>X</i> = ∞, para os produtos ISO1, ISO2 e ISO3 .....	93
Figura 12. Energias eletrônicas calculadas em nível HF/aug-cc-PVXZ, em função da cardinalidade <i>X</i> = 3, 4, 5 e do valor extrapolado para o limite CBS <i>X</i> = ∞, para o etanol.....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela I. Conjunto de Bases de Correlação Consistente .....	25
Tabela II. Recuperação da energia total de correlação de valência para conjuntos de bases cc .....	26
Tabela III. Estrutura da matriz <i>full</i> CI para o sistema H <sub>2</sub> em uma base mínima.....	40
Tabela IV. Níveis computacionais nos modelos G1/G2.....	73
Tabela V. Níveis computacionais nos modelos CBS.....	76
Tabela VI. Frequências vibracionais experimentais e calculadas no nível MP2/aug-cc-PVTZ para os reagentes, produtos e estados de transição, em conjunto com os momentos de inércia <i>Ia, Ib, Ic</i> dos estados de transição .....	84
Tabela VII. Energias eletrônicas calculadas, em hartrees, para as espécies envolvidas nas reações de abstração do H do etanol. O nível de cálculo empregado foi MP2/aug-cc-PVTZ .....	87
Tabela VIII. Extrapolação das energias eletrônicas, em hartrees, em nível HF-aug-cc-pVXZ a partir do modelo exponencial $EX = E_{\infty} + Be - \alpha X$ .....	92
Tabela IX. Contribuições energéticas para a energia de correlação, em hartrees, em nível MP2-aug-cc-pVXZ a partir do modelo tipo potência $EX = E_{\infty} + BX - 3$ .....	95
Tabela X. Parâmetros energéticos, em hartrees, calculados em nível MP4(QSDT) com base aug-cc-pVTZ .....	97
Tabela XI. Parâmetros energéticos, em hartrees, calculados em nível MP4(QSDT) com base aug-cc-pVQZ.....	98
Tabela XII. Energia $E_{\infty\text{PMP4}}$ , em hartrees, obtida a partir de $E_{\infty\text{PMP4}} = E_{\text{MP4(T)}} + E_{\infty\text{HF}}$ . 98	
Tabela XIII. Energia ECCSD(T), em hartrees, obtida a partir de cálculos com bases aug-cc-pVTZ e pVQZ .....	99

## RESUMO

O etanol pode ser considerado uma importante fonte de energia renovável e combustível verde. A reação de decomposição do etanol em altas temperaturas não está completamente esclarecida e, o objetivo geral desse trabalho é o estudo da abstração do átomo de hidrogênio do  $C_2H_5OH$  a partir da reação com átomos de H. Uma extrapolação CBS foi realizada utilizando cálculos *ab initio* muito sofisticados, com um conjunto de bases expansivo e considerando a inclusão de efeitos de correlação. As extrapolações para conjunto de bases completo, empregando um modelo exponencial para energias HF e um modelo tipo potência para as energias correlacionadas em nível MP2, apresentaram uma significativa diminuição nas energias calculadas. A comparação desses valores extrapolados com os cálculos altamente correlacionados CCSD(T) evidenciou uma mesma tendência na diminuição das energias eletrônicas das espécies radicalares produzidas e de seus respectivos estados de transição.

## ABSTRACT

Ethanol is considered an important source of renewable energy and a green fuel. The reaction of ethanol decomposition at high temperatures is not yet completely understood, and the objective of this work is the study of the abstraction of a hydrogen atom in  $C_2H_5OH$  from the reaction with the H atom. A CBS extrapolation was carried out using very sophisticated *ab initio* calculations, with a set of expansive basis and the inclusion of electronic correlation effects. The extrapolation to complete basis set, using an exponential model for HF energies and a power-type model for the energies correlated MP2 level showed a significant decrease in the calculated energies. Comparison of these extrapolated values with the calculations highly correlated CCSD (T) showed a similar trend in the decrease of electronic energies of radical species produced and their respective transition states.

## 1. INTRODUÇÃO

O etanol é considerado uma fonte de energia renovável muito importante e é reconhecido como o combustível verde do futuro<sup>1</sup>, pois pode ser regenerado a partir da biomassa pelo processo de fotossíntese. Atualmente, é empregado como combustível ou como aditivo oxigenado da gasolina, melhorando o grau de octanagem e diminuindo a emissão de poluentes provenientes do processo de combustão incompleta. A reação de decomposição do etanol em altas temperaturas ainda não está completamente elucidada, e quando submetido à combustão, o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH pode conduzir à formação de diversos produtos energeticamente acessíveis, tais como C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CHO e CH<sub>4</sub>, via reações radicalares.

Entre os mais importantes estágios da propagação radicalar da decomposição do etanol está a abstração do átomo de hidrogênio do C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH com formação dos radicais isoméricos CH<sub>3</sub>CHOH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH e CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, denominados no presente trabalho como isômeros I, II e III, respectivamente. A formação desses isômeros, bem como seu estudo teórico que constitui o cerne desta tese, é representada pelas equações abaixo:



Entretanto, a utilização de métodos quânticos de estrutura eletrônica aplicados a problemas reacionais envolve duas complicações sempre presentes: a dificuldade em descrever a correlação eletrônica em um nível próximo do *full-CI* (FCI) e a dificuldade em utilizar bases expansivas que se aproximem de uma base completa (CBS). A aproximação teórica denominada de métodos CBS, na qual cálculos com bases menores são utilizados com a finalidade de obtenção de uma

base completa, são esquemas práticos que fornecem a energia no limite CBS para a aquisição de propriedades termoquímicas e espectroscópicas através de estratégias aditivas e/ou extrapolativas. A vantagem imediata desta abordagem é que se torna possível estimar energias referentes ao conjunto de base completo através de modelos matemáticos simples, que são constituídos por algoritmos previamente definidos, testados exaustivamente, e que fornecem resultados com margem de erro conhecida.

Dentre os métodos mais relevantes de extrapolação CBS estão os que utilizam as bases (cc) *correlation-consistent* de Dunning<sup>2</sup>. O fundamento das bases cc é criar uma hierarquia de bases na qual a cada etapa sejam incluídas todas as funções que contribuem com quantidades iguais de correlação eletrônica. Outra característica importante das bases cc é o aumento do número de funções sp a cada etapa da sequência, diminuindo os erros associados à polarização. Assim, as bases cc são representadas por cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ, onde PVXZ significa *correlation consistent polarized Valence Double, Triple e Quadruple zeta*, respectivamente<sup>3</sup>. O número de funções quase dobra com o aumento da cardinalidade  $X$  na série, aumentando o custo computacional de forma apreciável, mas produzindo regularidades nos resultados que podem ser extrapolados por abordagens adequadas. Na execução de abordagens extrapolativas são conhecidos métodos de extrapolação segundo leis de potência e o método empírico primitivo do tipo exponencial<sup>4</sup>.

O objetivo geral do presente trabalho é estudar a abstração do átomo de hidrogênio do  $C_2H_5OH$  a partir da reação com um átomo de H, com produção de radicais isoméricos,  $CH_3CHOH$ ,  $CH_2CH_2OH$  e  $CH_3CH_2O$ , valendo-se para tanto de cálculos *ab initio* bastante sofisticados, com conjunto de bases expansivo e inclusão de efeitos de correlação eletrônica. São ainda objetivos específicos:

- Otimizar as geometrias de reagentes, produtos e estados de transição utilizando conjunto de base aug-cc-pVTZ e inclusão de efeitos de correlação eletrônica por Teoria de Perturbação de Møller-Plesset até a segunda ordem (MP2).
- Calcular as frequências vibracionais de reagentes, produtos e estados de transição utilizando conjunto de base aug-cc-pVTZ e correlação eletrônica MP2.
- Identificar por análise vibracional de todos os estados de transição envolvidos.

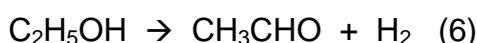
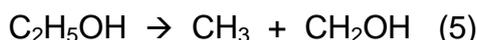
- Construir as superfícies de energia potencial (SEP) das espécies envolvidas na formação dos três isômeros gerados nas reações de abstração de H do C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.
- Realizar extrapolação utilizando modelo do tipo exponencial para as energias Hartree-Fock obtidas com bases aug-cc-PVXZ, com cardinalidade  $X = 3, 4, 5$  com a finalidade de obter convergência ao valor limite  $E_{\infty}$ .
- Realizar extrapolação utilizando modelo do tipo potência para as energias obtidas com nível de correlação MP2 em bases aug-cc-PVXZ, com cardinalidade  $X = 3, 4$  com o objetivo de obter uma energética mais acurada.
- Calcular as energias dos três estados de transição utilizando o nível teórico altamente correlacionado CCSD(T) (*coupled-cluster* com perturbações simples, duplas e um tratamento perturbativo das triplas conectadas), usando os conjuntos de bases aug-cc-PVXZ ( $X = 3, 4$ ).
- Avaliar a contaminação de spins para os cálculos envolvendo espécies radicalares em nível de correlação UMP2 e CCSD(T) através da proximidade do parâmetro  $\langle S^2 \rangle$  do valor 0,75.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. SISTEMA ETANOL

O etanol ou álcool etílico ( $C_2H_6O$ ) é substância orgânica versátil utilizada em inúmeros segmentos da atividade humana, incluindo a aplicação como combustível em motores de combustão interna. O etanol pode ser industrialmente obtido a partir da fermentação de açúcares, hidratação do eteno ou redução do etanal. A experiência brasileira com etanol de cana-de-açúcar é o mais bem-sucedido programa de combustível alternativo já desenvolvido. O Brasil é o único país do mundo que combina uma ampla frota de veículos bicombustíveis (flex) com distribuição de etanol combustível com custo acessível em larga escala. É reconhecido como o combustível verde do futuro, pois pode ser regenerado a partir da biomassa pelo processo de fotossíntese. Atualmente, é empregado como combustível ou como aditivo oxigenado da gasolina, melhorando o grau de octanagem e diminuindo a emissão de poluentes provenientes do processo de combustão incompleta. No Brasil, existe o etanol hidratado, com 5% de água, que abastece os automóveis flex, e o etanol anidro, com 0,5% de água, misturado na gasolina numa proporção de 20% a 25%. Outro benefício é para o meio ambiente, já que comparado com a gasolina o uso do etanol reduz em cerca de 90% a emissão dos gases do efeito estufa, principais responsáveis pelo aquecimento global<sup>1</sup>.

A reação de decomposição do etanol em altas temperaturas ainda não está completamente elucidada, e quando submetido à combustão, o  $C_2H_5OH$  pode conduzir à formação de diversos produtos energeticamente acessíveis, via reações radicalares, tal como apresentado por algumas equações químicas abaixo:



Baseado nas entalpias das ligações C – H, O – H, C – C e C – O, e nas barreiras energéticas para a desidratação de moléculas pequenas de álcoois<sup>5, 6</sup>, espera-se que as reações 4 e 5 sejam dominantes no processo de decomposição do etanol em altas temperaturas. Além disso, os resultados levantados por Marinov<sup>7</sup> em estudo cinético da oxidação do etanol em altas temperaturas, indicam que a reação 5 é o processo de iniciação radicalar mais relevante do conjunto de reações oxidativas. Recentemente, Park e colaboradores<sup>8</sup> conduziram uma investigação teórica em nível G2M (RCC2), o qual é próximo de RCCSD(T)/6-311+G(3df,2p) utilizando uma série de cálculos de single-point com geometrias otimizadas através do funcional híbrido B3LYP. Tal estudo foi realizado para oito canais de reação envolvendo a decomposição unimolecular do etanol. O grupo de Park revelou ainda que as reações envolvidas são fortemente dependentes da pressão e da temperatura, e que a reação 4, de eliminação de H<sub>2</sub>O, ocorre via um estado de transição de quatro membros e que é o processo predominante abaixo de 10 atm numa faixa de temperatura de 700-2500 K. Em pressões superiores a 10 atm e temperaturas acima de 1500 K, a clivagem da ligação entre carbonos, através do processo 5 é considerada predominante. Neste mesmo estudo, as constantes cinéticas para os dois canais mais relevantes, reações 4 e 5, foram calculadas pela teoria do estado de transição convencional (TST) e pela teoria do estado de transição variacional canônica (CVT) e forneceram valores razoavelmente próximos dos valores iniciais obtidos experimentalmente por Tsang<sup>5</sup>.

Entretanto, entre as etapas mais importantes da propagação radicalar dos canais da decomposição do etanol está a abstração do átomo de hidrogênio do C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, com formação de radicais isoméricos, CH<sub>3</sub>CHOH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH e CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, denominados na presente tese como isômeros I, II e III, respectivamente, e já apresentados na seção introdutória pelas equações 1, 2 e 3.

A abstração de átomos de hidrogênio do álcool por radicais metil, hidroxil, e isocianato também tem sido estudada por alguns autores<sup>9-11</sup>. A formação de três radicais isoméricos do etanol é seguida pela decomposição unimolecular dos radicais com regeneração de átomos de H, conforme as equações químicas 8 e 9.





As reações do átomo de H com a molécula de álcool são, portanto, muito importantes para os processos de decomposição<sup>12</sup> descritos até agora, e desempenham papel central na discussão dos resultados nesta tese. Experimentalmente, somente dois trabalhos foram publicados sobre a abstração de H nos canais 1, 2 e 3. Tais pesquisas foram realizadas por Bansal e Freeman<sup>13</sup> e por Aders, Wagner e Bunsenges<sup>14</sup>, no final da década de 60 e início dos anos 70, e os autores determinaram as constantes cinéticas através de experimentos de radiólise  $\gamma$  e medidas de espectrometria de massas, respectivamente.

No trabalho de Park<sup>12</sup> e colaboradores, as geometrias de equilíbrio dos reagentes, estados de transição e dos produtos foram otimizadas pelo método B3LYP da teoria do funcional de densidade (DFT) (com 3 parâmetros do funcional de troca com o funcional de correlação não-local de Lee, Yang e Parr<sup>15</sup>) com o conjunto de bases 6-311+G(d,p). Todos os pontos estacionários foram identificados em um mínimo local e os estados de transição foram identificados por análise vibracional. Os cálculos da coordenada intrínseca da reação foram realizados para confirmar a conexão entre estados de transição e os reagentes e produtos. Para cálculos mais acurados de energia foi utilizado o método G2M, para a expansão do tamanho do conjunto de bases, energia de correlação e correção sistemática dos erros. Para todos os cálculos de orbital molecular foram utilizados os programas Gaussian 98<sup>16</sup> e Molpro<sup>17</sup>. As constantes cinéticas para as reações apresentadas por esses autores foram calculadas pela teoria do estado de transição convencional (TST) e pela teoria do estado de transição variacional canônica (CVT) com o programa polyrate<sup>18</sup>. As correções de efeitos quânticos para as constantes cinéticas de CVT foram realizadas por tunelamento de curvatura zero (ZCT) e tunelamento de pequena curvatura (SCT).

## 2.2. BASES cc

Os métodos *ab initio* têm como principal objetivo a extração de resultados de um sistema molecular a partir da resolução da equação de Schrödinger, sem a utilização de parâmetros de ajuste a dados experimentais. São conhecidos inúmeros métodos de aproximação para a resolução da equação de Schrödinger e os dados experimentais devem apenas guiar a seleção do modelo computacional.

Uma das aproximações mais comuns na aplicação de métodos *ab initio* é a incorporação de um conjunto de bases. Tal procedimento consiste na expansão de uma função desconhecida em um conjunto de funções conhecidas. Quanto menor o número de funções utilizadas nesse procedimento, mais pobre é a representação. No entanto, se o número de funções utilizadas for capaz de descrever qualquer função, o conjunto de bases é chamado de completo. Existem dois tipos de funções de bases ou orbitais atômicos (AO) comumente utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica. Orbitais do tipo Slater (STO) e orbitais do tipo gaussiano (GTO). Orbitais do tipo Slater têm a seguinte forma funcional<sup>19</sup>

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{m,l}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (10)$$

na qual  $N$  é a constante de normalização e  $Y_{m,l}$  são funções harmônicas esféricas comuns. A dependência exponencial da distância entre núcleos e elétrons descreve exatamente os orbitais atômicos para átomos hidrogenóides. Entretanto, orbitais do tipo STOs não apresentam nós radiais, os quais devem ser introduzidos por combinação linear de outros orbitais desse tipo. A dependência exponencial garante uma convergência bastante rápida aumentando o número de funções, no entanto, integrais de três e quatro centros com dois elétrons não podem ser resolvidas analiticamente. Orbitais STOs são utilizados para sistemas monoatômicos ou diatômicos que exijam alta acuracidade, e em métodos semi-empíricos, onde as integrais de três e quatro centros são negligenciadas.

Orbitais do tipo GTOs<sup>20</sup> podem ser escritos em termos de coordenadas polares ou cartesianas, segundo as equações 11 e 12, abaixo:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY(\theta, \varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2} \quad (11)$$

$$\chi_{\zeta,l}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (12)$$

Nas equações acima a soma de  $l_x$ ,  $l_y$  e  $l_z$ , determina o tipo de orbital, por exemplo, se a soma dos termos  $l$  for igual a 1, tem-se um orbital p. A dependência de  $r^2$  na gaussiana exponencial fazem das funções GTOs inferiores às funções STOs em dois aspectos: Em distâncias próximas do núcleo os orbitais GTOs têm inclinação igual a zero, em contraste com os orbitais STOs que possuem uma extremidade com derivada descontínua e por isso, os orbitais GTOs são deficientes na descrição do comportamento próximo ao núcleo. O outro problema é que GTOs caem muito rapidamente quando se afastam do núcleo e, em comparação com STOs representam de maneira ruim a opção final ou “cauda” da função de onda. Desta forma, tanto os GTOs como os STOs podem ser utilizados para produzir um conjunto de bases completo, mas as considerações acima indicam que uma maior quantidade de GTOs é necessária para a obtenção de uma mesma acuracidade utilizando-se um menor número de STOs. No entanto isso é compensado pela eficiência computacional e, em geral, GTOs são preferidos nas funções de bases em métodos de estrutura eletrônica.

Estabelecido o tipo de função STO ou GTO, e definidas as posições dos núcleos, o próximo passo na realização do cálculo é determinar o número de funções a ser utilizado. Quando for utilizado o menor número possível de funções tem-se o denominado “conjunto de base mínimo”. Neste caso são utilizadas apenas funções suficientes para descrever todos os elétrons do átomo neutro. Por exemplo, para o hidrogênio e o hélio, isto significa utilizar apenas uma função s. Para o segundo período da tabela periódica utiliza-se um conjunto com duas funções s (1s e 2s) e um conjunto com três funções p ( $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ ). Para o terceiro período de elementos, são utilizadas três funções s (1s, 2s e 3s) e dois conjuntos de funções p (2p e 3p).

Um incremento nos conjuntos de bases pode ser feito através do dobro de todas as funções de base<sup>21</sup>, produzindo bases do tipo DZ (*Double Zeta*). O termo zeta decorre do fato de que o expoente das funções STO são frequentemente denotados pela letra grega  $\zeta$ . Uma base DZ utiliza duas funções s para o átomo de hidrogênio (1s e 1s'), quatro funções s (1s, 1s', 2s e 2s') e dois conjuntos de funções p (2p e 2p') para os elementos do segundo período, e assim por diante. A vantagem de uma base DZ sobre uma base mínima é que a duplicação do número de funções de base permite uma melhor descrição da distribuição eletrônica, a qual pode ser diferente para distintas direções espaciais.

Além disso, a ligação química ocorre através de orbitais de valência, e a duplicação de funções 1s fornece uma melhor descrição dos elétrons 1s. Entretanto, o orbital 1s é essencialmente independente do ambiente químico, sendo muito semelhante ao orbital atômico. Uma variação das bases DZ que apenas dobram o número dos orbitais de valência é a "*Split Valence Basis*".

Uma próxima etapa no incremento do conjunto mínimo de bases é a variação denominada *Triple Zeta* (TZ)<sup>22</sup>. Tal conjunto de bases contém três vezes mais funções que o conjunto mínimo de bases, ou seja, seis funções s e três conjuntos de funções p para os elementos da segunda série da classificação periódica. As denominações *Quadruple Zeta* (QZ) e *Quintuple* ou *Pentuple Zeta* (PZ ou 5Z) para os próximos níveis de conjuntos de bases também são utilizados, mas conjuntos de bases amplos são, frequentemente, denominados explicitamente pelos números de funções de base de cada tipo.

Entretanto, foram considerados até o momento, apenas os orbitais s e p para cada átomo, sendo que para muitos casos torna-se necessário o uso de funções com elevado momento angular, ou seja, funções de polarização. No caso de uma ligação covalente, por exemplo, a distribuição eletrônica ao longo da ligação será muito diferente daquela perpendicular à ligação. Se um arranjo molecular for descrito apenas com funções s para os átomos de hidrogênio, esse problema não poderá ser atacado. No entanto, se um conjunto de orbitais p é adicionado à descrição do hidrogênio, uma das componentes  $p_x$ ,  $p_y$  ou  $p_z$  poderá ser utilizada em tal tratamento. Assim, um orbital p introduz uma polarização em orbital(is) s. Da mesma forma, orbitais d podem ser utilizados para polarizar orbitais p, e orbitais f polarizam

orbitais d, etc. Para funções de onda de partículas independentes, nas quais a correlação eletrônica não está sendo considerada, o primeiro conjunto de funções de polarização, ou seja, funções p para átomos de hidrogênio e funções d para átomos mais pesados, são de longe as mais importantes e, em geral, descrevem muitos dos efeitos de polarização de cargas. Em métodos que incluem a correlação eletrônica, funções com elevados momentos angulares são essenciais. Correlação eletrônica descreve a diminuição da energia provocada pela repulsão mútua dos elétrons, além do efeito médio levado em consideração pelos métodos de Hartree-Fock. Dois tipos de correlação podem ser identificados: a correlação radial e a correlação angular. A correlação radial refere-se a situação na qual um elétron está próximo e o outro está afastado do núcleo. Para descrever tal situação, o conjunto de bases necessita de funções com expoentes de mesma magnitude, mas diferentes momentos angulares. Por exemplo, para descrever a correlação angular de uma função s, funções p (e d, f, g, etc) são necessárias. A correlação angular é tão importante quanto à correlação radial, e funções com elevados momentos angulares são essenciais para cálculos de correlação. Embora tais funções sejam denominadas apropriadamente de funções de correlação, elas também servem como funções de polarização para funções de onda de HF, as quais são funções de onda descritas por um único determinante de Slater.

Normalmente, apenas a correlação radial dos elétrons de valência é considerada, e os expoentes das funções de polarização devem ser de mesma magnitude que as funções de valência s e p. Ao contrário dos métodos HF, as funções com momentos angulares elevados são muito importantes, ou escrito de outra forma, a convergência em termos do momento angular é mais lenta para funções de onda correlacionadas do que para funções no nível HF. Para um conjunto de bases que esteja completo até o momento angular  $L$ , a análise numérica sugere que a convergência assintótica no nível HF é exponencial, ou seja, aproximadamente  $\exp(-\sqrt{L})$ , enquanto é de aproximadamente  $L^{-3}$  em níveis correlacionados<sup>23</sup>.

Funções de polarização são adicionadas às bases sp escolhidas. Adicionando um simples conjunto de funções de polarização (funções p para átomos de hidrogênio e funções d para átomos pesados) uma base do tipo DZ forma um tipo de base *Double Zeta* com mais *Polarization* (DZP). Esta é uma possibilidade na qual as

funções de polarização são adicionadas apenas a átomos não-hidrogenóides, o que não significa que funções de polarização não sejam importantes em átomos de hidrogênio. Frequentemente, átomos de hidrogênio possuem uma função passiva, situando-se no final da ligação e não apresentando nenhuma contribuição interessante às propriedades do sistema. Os erros introduzidos pela não inclusão da polarização nas funções dos átomos de hidrogênio são, em geral, constantes, e como o interesse do cálculo está usualmente nas diferenças de energias, tais erros são mutuamente cancelados. Além disso, como a quantidade de átomos de hidrogênio é elevada em um sistema, uma economia de três funções de base para cada átomo de hidrogênio é significativa.

Da mesma maneira que nos conjuntos de bases sp, múltiplos conjuntos de funções de polarização com diferentes expoentes podem ser incluídos. Se dois conjuntos de funções de polarização são incluídos em um conjunto de bases sp do tipo TZ, obtém-se uma *Triple Zeta* com mais *Double Polarization* (TZ2P). Para conjuntos de bases maiores e com muitas funções de polarização, a composição em termos da quantidade e do tipo de polarização deve ser indicada. O ganho obtido com funções de polarização além de TZ2P em cálculos HF é pequeno na maioria das vezes. Entretanto, métodos de correlação eletrônica exigem mais funções de polarização para alcançar o mesmo nível de convergência.

Uma limitação dos conjuntos de bases otimizados em termos da energia é o fato de que tais conjuntos dependem da função de onda na região dos elétrons de camada interna. Os elétrons 1s contribuem para a maior parte da energia total, e a minimização da energia tende a otimizar o conjunto de bases para os elétrons internos em detrimento dos elétrons de valência. Contudo, os fenômenos químicos são profundamente dependentes dos elétrons de valência. Além disso, muitas propriedades, como a polarizabilidade, por exemplo, dependem da parte final da função de onda, ou seja, da região da função a longas distâncias do núcleo e que é energeticamente desconsiderada. Assim, para que uma função de onda energeticamente otimizada possa fornecer uma descrição adequada da porção externa da função, esta necessita ser muito ampla, e com isso a maioria das funções são utilizadas para descrever os elétrons 1s e outras tantas para descrever a energia dos elétrons externos com a mesma acuracidade. Esta não é a maneira mais eficiente de descrever a parte externa da função de onda dos conjuntos de

bases. Em vez disso, conjuntos de bases energeticamente otimizados podem ser aumentados explicitamente por funções difusas com pequenos expoentes. Funções difusas são necessárias sempre que elétrons fracamente ligados estão presentes, como em ânions ou estados excitados, ou quando as propriedades de interesse são dependentes da parte final da função de onda.

Uma descrição energeticamente satisfatória, mas quimicamente inapropriada, dos elétrons internos por muitas funções de base, é o fundamento para a utilização dos conjuntos de bases contraídos. Considere por exemplo um conjunto de bases constituído por dez funções do tipo s e algumas funções p para um átomo do segundo período. Sendo otimizados esses dez expoentes por cálculos variacionais, talvez seis das dez funções sejam primariamente utilizadas para descrever o orbital 1s, e duas das quatro funções restantes descrevam o orbital 2s. Desta forma, restam apenas duas funções para descrever a região de valência, parte quimicamente relevante do fenômeno. Considerando-se que o custo computacional aumente na quarta potência com o número de funções de bases, tal procedimento é muito ineficiente. Como os orbitais internos são pouco modificados em relação à situação de ligação química, a expansão dos coeficientes dos orbitais moleculares internos também muda pouco.

Como os coeficientes utilizados na combinação linear das funções internas de base são mantidos constantes, estes não serão mais parâmetros determinados pelo princípio variacional. O orbital 1s será então descrito por uma combinação linear fixa de, por assim dizer, seis funções de base. De maneira semelhante, as quatro funções restantes podem ser contraídas em somente duas funções, por exemplo, fixando o coeficiente em frente às três funções internas. Ao adotar esse procedimento, o número de funções de base que devem ser manipuladas variacionalmente muda de dez para três, diminuindo o custo computacional.

Combinando o conjunto completo de funções de base, conhecidas como as funções GTOs primitivas (PGTOs), em um reduzido conjunto de funções através de combinação linear fixa, é um procedimento chamado de contração das funções de base, e as funções resultantes são denominadas de funções GTOs contraídas (CGTOs). Na equação 13  $a_i$  representa os coeficientes da combinação linear,  $\chi_i$  é o

$i$ -ésimo orbital atômico e  $k$  identifica o número de orbitais atômicos utilizados na combinação.

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_i^k a_i \chi_i(\text{PGTO}) \quad (13)$$

Os acrônimos anteriormente mencionados, DZP, TZ2P, etc, referem-se ao número de funções de base contraídas. A contração é especialmente útil na descrição dos orbitais dos elétrons internos, pois estes necessitam de um número relativamente amplo de funções para representar a função de onda na região próxima ao núcleo, e, além disso, são amplamente independentes do ambiente químico. A contração de um conjunto de bases sempre aumenta a energia, pois restringe o número de parâmetros variacionais e torna a função de base menos flexível, porém, diminui o custo computacional significativamente. A decisão será então se uma perda na acuracidade é aceitável quando comparada ao custo computacional.

O grau de contração é definido como o número de PGTOs que participam da CGTOs, variando tipicamente de uma até dez funções primitivas. A especificação de um conjunto de bases em termos das funções primitivas e das funções contraídas é dada pela notação  $(10s4p1d/4s1p) \rightarrow [3s2p1d/2s1p]$ . A base entre parênteses representa, antes da barra, o número de primitivas nos átomos pesados, e depois da barra o número de primitivas nos átomos de hidrogênio. A base entre colchetes representa o número de funções contraídas. A notação não informa como a contração foi realizada, e apenas indica o tamanho da base final, e por consequência o tamanho do problema variacional nos cálculos HF.

Existem duas maneiras diferentes de contrair um conjunto de GTOs primitivas em um conjunto de GTOs contraídas: Contração segmentada ou geral. Na contração segmentada um dado conjunto de PGTOs é fragmentado em pequenos conjuntos de funções construídas em CGTO para determinar coeficientes adequados. Além disso, na contração segmentada, cada primitiva é utilizada em apenas uma função

contraída. Em alguns casos torna-se necessário duplicar algum dos PGTOs em dois adjacentes CGTOs. Os coeficientes de contração podem ser determinados por uma otimização variacional, por exemplo, a partir de um cálculo atômico de HF.

Por outro lado, na contração geral, todas as primitivas de um dado átomo e um dado momento angular participam das funções contraídas que possuem aquele determinado momento angular, mas com diferentes coeficientes de contração. Uma maneira usual de obter coeficientes de contração é a partir de orbitais atômicos naturais (ANO) ou as bases cc.

A ideia central em um conjunto de bases do tipo ANO é contrair um grande número de PGTO em um pequeno número de CGTO utilizando orbitais naturais a partir do cálculo correlacionado de um átomo livre, em geral no nível CISD<sup>24</sup>. Orbitais naturais são os que diagonalizam a matriz de densidade, e os autovalores são chamados de números de ocupação orbital e indicam o número de elétrons no orbital. Para uma função de onda HF restrito (RHF), utilizada para sistemas com um número par de elétrons, aplica-se a restrição de que cada orbital espacial seja associado a dois elétrons, um com spin  $\alpha$  e outro com spin  $\beta$ . Assim, os ANOs podem ser idênticos aos orbitais canônicos com números de ocupação de exatamente zero ou dois. Quando uma função de onda correlacionada é utilizada, o número de ocupação pode assumir qualquer valor entre zero e dois. A contração de ANO seleciona importantes contribuições dos PGTOs a partir da magnitude dos números de ocupação. Uma base primitiva grande pode gerar diversos e diferentes conjuntos de bases contraídas pela diminuição gradual do limiar de seleção para o número de ocupação.

Uma primeira desvantagem de um conjunto de bases ANO é a utilização de um grande número de PGTOs para convergir a um conjunto de bases limite. Dunning tem proposto a utilização de um menor número de primitivas e que produzem resultados comparáveis aqueles com conjuntos de bases ANO<sup>25</sup>. Os conjuntos de bases de correlação consistente, abreviados por cc em letras minúsculas, são adequados para a recuperação da energia de correlação dos elétrons de valência. O nome correlação consistente refere-se ao fato de que o conjunto de bases é organizado incluindo as funções com contribuições similares para a energia de correlação em um mesmo estágio, independente do tipo de

função. Por exemplo, a primeira função d fornece uma acentuada diminuição na energia, mas a contribuição da segunda função d é similar a contribuição da primeira função f. A diminuição de energia da terceira função d é similar àquela da segunda função f e da primeira função g. A adição de funções de polarização devem, portanto, ser feitas na seguinte ordem: 1d, 2d1f, 3d2f1g. Uma propriedade adicional das bases cc de Dunning é que o erro de energia das bases sp deve ser comparável ao erro de correlação proveniente do espaço de polarização incompleto, e portanto as bases sp também aumentam quando o espaço de polarização é estendido. Diversos tamanhos de conjuntos de bases cc são disponíveis e variam de acordo com o número final de funções contraídas. Tais conjuntos de bases são designados pelas siglas cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z e cc-pV6Z, provenientes dos termos *correlation consistent polarized Valence Double, Triple, Quadruple, Quintuple, Sextuple Zeta*. A seguir, a tabela I apresenta a composição das bases em termos das coesões primitivas e contraídas. Observa-se um reforço em termos de qualidade a cada tipo de função de base e a adição de um novo tipo de função de polarização de maior ordem. A energia otimizada pelo conjunto de bases cc pode ser aprimorada pela adição de funções difusas, adicionando o prefixo aug- ao acrônimo<sup>26</sup>. O aprimoramento das bases consiste na adição de uma função extra com um expoente pequeno para cada momento angular, ou seja, a base aug-cc-pVDZ tem adicionalmente funções 1s, 1p e 1d para átomos não hidrogenóides, a base aug-cc-pVTZ possui funções 1s, 1p, 1d e 1f, e assim por diante.

Tabela I. Conjunto de Bases de Correlação Consistente<sup>27</sup>.

Base	Funções Primitivas	Funções Contraídas
cc-pVDZ	9s, 4p, 1d / 4s, 1p	3s, 2p, 1d / 2s, 1p
cc-pVTZ	10s, 5p, 2d, 1f / 5s, 2p, 1d	4s, 3p, 2d, 1f / 3s, 2p, 1d
cc-pVQZ	12s, 6p, 3d, 2f, 1g / 6s, 3p, 2d, 1f	5s, 4p, 3d, 2f, 1g / 4s, 3p, 2d, 1f
cc-pV5Z	14s, 9p, 4d, 3f, 2g, 1h / 8s, 4p, 3d, 2f, 1g	6s, 5p, 4d, 3f, 2g, 1h / 5s, 4p, 3d, 2f, 1g
cc-pV6Z	16s, 10p, 5d, 4f, 3g, 2h, 1i / 10s, 5p, 4d, 3f, 2g, 1h	7s, 6p, 5d, 4f, 3g, 2h, 1i / 6s, 5p, 4d, 3f, 2g, 1h

Os conjuntos de bases cc também podem ser expandidos pela adição de funções de elevados expoentes se o objetivo for considerar as correlações elétrons internos-elétrons internos e elétrons internos-elétrons de valência, produzindo os acrônimos cc-pCVXZ (X = D, T, Q e 5). A base cc-pCVDZ tem adicionalmente funções 1s e 1p desse tipo, a base cc-pCVTZ tem 2s2p1d, a cc-pCVQZ tem 3s3p2d1f e a cc-pCV5Z tem 4s4p3d2f1g para os átomos que não o hidrogênio<sup>21</sup>.

A principal vantagem dos conjuntos de bases ANO e cc é a capacidade de gerar uma sequência de conjuntos de bases que convergem em direção ao conjunto de bases limite. Por exemplo, para uma série de cálculos com os conjuntos de bases 3-21G, 6-31G(d,p), 6-311G(2d,2p) e 6-311++G(3df,3pd) não é evidente que a propriedade de interesse convergiu com o aumento na base, e existe uma dificuldade em estimar quando o conjunto de bases limite foi atingido. Isto ocorre em parte porque diferentes funções PGTOs são utilizadas em cada um desses conjuntos de bases segmentados e devido a falta de funções de maior momento angular. A partir do mesmo conjunto de primitivas GTOs, contudo, conjuntos de bases ANOs cada vez maiores podem ser gerados através de uma esquema de contração que permite uma estimativa do valor do conjunto de bases limite. Similarmente, os conjuntos de bases cc podem, consistentemente, reduzir erros aumentando a qualidade do cálculo após cada etapa. A tabela II a seguir apresenta a recuperação da energia total de correlação de valência para diversos conjuntos de bases cc.

Tabela II. Recuperação da energia total de correlação de valência para conjuntos de bases cc<sup>28</sup>.

Base	Energia de Correlação
cc-pVDZ	~65%
cc-pVTZ	~85%
cc-pVQZ	~93%
cc-pV5Z	~96%
cc-pV6Z	~98%

Devido a natureza sistemática dos conjuntos de bases, diversos esquemas diferentes têm sido propostos na extrapolação do conjunto de bases limite infinito<sup>22</sup>,<sup>23</sup>. Em nível HF espera-se uma convergência exponencial e de fato uma função na forma  $A + Be^{-cL}$  ( $L = 2,3,4,5,6$ ) usualmente produz um excelente ajuste. Este ajuste de funções também tem sido utilizado em níveis correlacionados, embora uma análise teórica sugira que a contribuição de correlação deva convergir com uma dependência de potência inversa, com o termo principal  $(L + 1)^{-3}$ . Diversas formas alternativas como  $A + Be^{-(L-1)} + Ce^{-(L-1)(L-1)}$ ,  $A + B(L + 1/2)^{-4} + C(L + 1/2)^{-6}$  e  $A + B(L + 1/2)^{-c}$  têm sido utilizadas<sup>29</sup>. O pressuposto teórico subjacente na dependência da potência inversa é que o conjunto de bases é saturado na parte radial, por exemplo, o conjunto de bases cc-pVTZ é completo nos espaços das funções s, p, d e f. Este não é o caso para o conjunto de bases de correlação consistente, que mesmo para a base cc-pV6Z apresenta erros devido ao número insuficiente de funções de s até i que são comparáveis àqueles devido a negligência de funções com momento angular superior ao das funções i.

A dificuldade principal em utilizar um conjunto de bases cc é que cada incremento na qualidade quase dobra o número de funções de base, ou equivalentemente, o número de funções aumenta com a terceira potência da função de maior momento angular. O ajuste de funções do tipo acima contém três parâmetros, então no mínimo três cálculos com bases crescentes são exigidos. O mais simples é o cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ, mas a base cc-pVDZ é muito pequena para ter os resultados extrapolados, e uma melhor sequência seria cc-pVTZ, cc-pVQZ e cc-pV5Z. A exigência de cálculos que utilizam no mínimo a base cc-pVQZ impõe severas limitações ao tipo de sistema que pode ser estudado.

Talvez, o aspecto mais interessante da análise que conduz ao desenvolvimento de conjuntos de bases de correlação consistente seja o fato de que elevados momentos angulares são necessárias para a obtenção de elevada acuracidade. Enquanto funções de polarização d são suficientes para bases do tipo DZ, uma base do tipo TZ também deve incluir funções f. Da mesma forma, é questionável o uso de uma base QZ para funções sp sem também incluir funções 3d, 2f e 1g com a finalidade de sistematicamente reduzir os erros. É possível, portanto, ser argumentado que a expansão de, por exemplo, 6-31G(d,p) para 6-311G(d,p) é inconsistente como um segundo conjunto de orbitais d ( e um segundo

conjunto de orbitais p para o hidrogênio) pois irão fornecer contribuições semelhantes às daquelas de um conjunto extra de funções sp. Similarmente, uma expansão da base 6-311G(2df,2pd) para 6-311G(3df,3pd) pode ser considerada inconsistente, como espera-se que a terceira função d seja tão importante quanto um quarto conjunto de funções de valência sp, um conjunto de funções f e o primeiro conjunto de funções g, todos negligenciados.

Na pesquisa de uma grandeza que convergiu para um determinado conjunto de bases, outras aproximações devem ser levadas em consideração. Conjuntos de bases com várias funções com momento angular elevado são normalmente adequados para obter uma grande parcela da energia de correlação. Na maioria dos casos, somente a correlação eletrônica dos elétrons de valência é considerada (aproximação *frozen core*) uma vez que os orbitais mais internos são, em geral, pouco afetados pelo ambiente molecular. Como o espaço de valência está praticamente completo em termos das funções de base, o erro devido a aproximação *frozen core* torna-se comparável ao erro remanescente de valência. A partir do estudo de moléculas pequenas, para as quais excelentes dados experimentais são disponíveis, é sugerido que o efeito da correlação elétron interno-elétron de valência para sistemas bem comportados é comparável à variação observada mediante uma ampliação até a base cc-pV5Z, ou seja, de uma magnitude similar àquela introduzida por funções  $h^{30}$ . Melhorias além do conjunto de bases cc-pV6Z tem sido realizadas para produzir mudanças de magnitude similar às introduzidas pelas correções relativísticas, e novos aumentos para os conjuntos de bases cc-pV7Z e cc-pV8Z são comparáveis às correções devido ao colapso da aproximação de Born-Oppenheimer.

### 2.3. CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

O método de Hartree-Fock produz soluções para a equação de Schrödinger nas quais a real interação elétron-elétron é substituída por uma estimativa média de interação. A utilização de bases relativamente grandes permite a recuperação de cerca de 99% da energia total. No entanto, o restante de 1% do termo energético é bastante relevante na descrição dos fenômenos químicos. A diferença entre a energia HF e a menor energia possível calculada em um conjunto de bases é chamada de energia de correlação eletrônica<sup>31</sup> (EC). Fenomenologicamente, isto corresponde ao movimento correlacionado dos elétrons que, em média, estão mais afastados do que o descrito pela função de onda HF. Como apresentado a seguir, uma função de onda do tipo UHF, utilizada para sistemas de camada aberta nos quais o número de elétrons de cada spin não são iguais, é capaz de em certa extensão, incluir correlação eletrônica. Sistemas de camada aberta também podem ser descritos por uma função de onda do tipo restrita, onde as partes espaciais dos spin-orbitais duplamente ocupados são forçadas a serem as mesmas. A referência adequada para discutir a correlação eletrônica é, portanto uma função de onda restrita (RHF ou ROHF). No caso RHF todos os elétrons estão emparelhados nos orbitais moleculares. Os dois elétrons em um mesmo OM ocupam um mesmo espaço físico, e diferem apenas na função spin. A integral de sobreposição espacial entre esses dois orbitais de um mesmo par eletrônico é exatamente um, enquanto a integral de sobreposição para elétrons pertencentes a diferentes pares é exatamente zero, devido à ortonormalidade dos orbitais moleculares. Mas isso não é o mesmo que afirmar que não exista repulsão entre elétrons de diferentes OMs, uma vez que as integrais de repulsão elétron-elétron envolvem produtos de OMs.

De maneira simplificada poderia ser esperado que a correlação entre pares eletrônicos pertencentes ao mesmo OM espacial deveria ser a maior contribuição à correlação eletrônica. Contudo, quando o tamanho da molécula aumenta, o número de pares eletrônicos pertencentes a diferentes OMs aumenta muito mais acentuadamente que aqueles pertencentes a um mesmo OM. Um valor típico para a correlação entre pares intraorbitais (spins opostos) de uma ligação simples é de, aproximadamente, 20 kcal/mol, enquanto que para pares interorbitais próximos a correlação é da ordem de 1 kcal/mol<sup>32</sup>.

Como a correlação entre spins opostos tem tanto a contribuição intraorbital quanto a interorbital, esta deverá ser maior que a correlação entre elétrons de mesmo spin. O princípio da exclusão de Pauli, a anti-simetria da função de onda, possui como consequência a impossibilidade de correlação entre elétrons intraorbital proveniente de pares eletrônicos de mesmo spin. A correlação entre spins opostos é chamada algumas vezes de correlação de Coulomb, enquanto a correlação de mesmo spin é chamada de correlação de Fermi. Outra visão para a correlação eletrônica pode ser construída em termos da densidade eletrônica. Nas proximidades de um elétron existe uma reduzida probabilidade de encontrar outro elétron. Para elétrons de spins opostos, isto é frequentemente chamado de buraco de Coulomb, e para spins iguais é denominado de buraco de Fermi<sup>33</sup>.

O método HF escolhe o melhor e único determinante da função de onda contido em um dado conjunto de bases. Portanto fica evidente que, a fim de melhorar os resultados HF, o ponto de partida deve ser uma função de onda preliminar que contenha mais do que um determinante de Slater  $\Phi$  (SD). Isto também significa que a ideia pictórica de elétrons ocupando orbitais deve ser abandonada, e uma propriedade mais fundamental, a densidade eletrônica, deve ser utilizada. Como a contribuição HF é, aproximadamente, 99% da resposta correta, métodos de correlação eletrônica geralmente utilizam a função de onda HF como ponto de partida no seu desenvolvimento.

Uma função de onda multi-determinantal pode ser escrita como:

$$\Psi = a_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1} a_i \Phi_i \quad (14)$$

na qual, usualmente,  $a_0$  é próximo de 1. Métodos de correlação eletrônica diferem na maneira como os coeficientes na frente dos outros determinantes são calculados, sendo  $a_0$  determinado pela condição de normalização.

Na construção dos determinantes adicionais além do limite HF considera-se, hipoteticamente, um sistema com  $N$  elétrons e  $M$  funções de base. A solução das

equações de Roothaan-Hall para o caso RHF irá produzir  $N/2$  OMs ocupados e  $M - N/2$  OMs desocupados, também denominados de virtuais. Exceto para uma base mínima, existirão sempre mais orbitais virtuais que ocupados. Um determinante de Slater é obtido pelas  $N/2$  funções espaciais dos OMs multiplicadas pelas duas funções spin com produção de  $N$  spinorbitais. Substituindo OMs que estão ocupados no determinante de HF por orbitais virtuais, uma série de determinantes pode ser construída. Esse procedimento pode ser descrito pelo número de orbitais ocupados que foram substituídos por orbitais virtuais e os determinantes de Slater são chamados de simplesmente, duplamente, triplamente excitados e assim por diante, em relação ao determinante de HF, até um número máximo de  $N$  elétrons. Tais determinantes são frequentemente descritos como simples (S), duplos (D), triplos (T), quádruplos (Q), etc, como apresentados na figura 1.

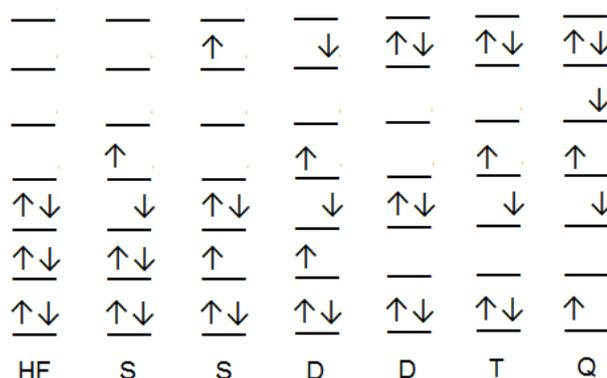


Figura 1 - Determinates de Slater excitados produzidos a partir da referência HF<sup>34</sup>.

O número total de determinantes que pode ser gerado depende do tamanho do conjunto de bases, pois quanto maior a base, maior o número de OMs virtuais e mais determinantes excitados podem ser construídos. Se todos os determinantes excitados possíveis são incluídos, a correlação eletrônica total naquele conjunto de bases é obtida. Para um conjunto de bases infinito a equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente, claro que através da aproximação de Born-Oppenheimer e da negligência de efeitos relativísticos. Os métodos que incluem correlação eletrônica são denominados de métodos bidimensionais, e quanto maior for a

expansão monoelétrica (tamanho do conjunto de bases), e quanto maior for a expansão polieletrônica (número de determinantes), melhores serão os resultados.

Com o objetivo de calcular as energias totais com acuracidade química de aproximadamente 1 kcal/mol, é necessário utilizar métodos sofisticados e conjuntos de bases grandes para incluir a correlação eletrônica, a qual mesmo assim é somente tangível para sistemas pequenos. Em vez disso, o foco na maioria das vezes é o cálculo das energias relativas, o que produz erros constantes, sempre que possível. Por exemplo, os fenômenos químicos relevantes sempre ocorrem com os elétrons de valência, e os orbitais internos devem ser mantidos constantes. Por isso, na maioria das vezes, o interesse será concentrado no cálculo da energia de correlação associada aos elétrons de valência. A aproximação denominada “*frozen core*”, e já mencionada na seção anterior desta tese, limita o número de determinantes para somente aqueles que podem ser gerados via excitação dos elétrons de valência. Em alguns casos, os orbitais virtuais mais energéticos e que correspondem a combinações anti-ligantes de orbitais internos (caroço) são excluídos do tratamento de correlação (*frozen virtuals*). A aproximação *frozen core* não encontra justificativa em termos da energia total<sup>35</sup>. A correlação dos elétrons internos fornece uma contribuição substancial para a energia. Entretanto, trata-se de um valor constante em sua essência e que decai apreciavelmente quando energias relativas são calculadas. Além disso, se o objetivo for calcular a correlação eletrônica dos elétrons mais internos, os conjuntos de bases padrão serão insuficientes. Com a finalidade de representar a correlação angular são necessárias funções com elevado momento angular e com mesmo tamanho radial dos orbitais preenchidos como, por exemplo, funções p e d com expoentes grandes para correlacionar elétrons 1s.

Existem três métodos gerais para cálculos de correlação eletrônica: Interação de Configuração (CI), Teoria da perturbação de muitos corpos (MBPT) e o *Clouped Cluster* (CC). Antes de apresentar alguma consideração sobre cada um dos três métodos é preciso salientar que os determinantes de Slater são compostos por spin-OMs, mas como o operador Hamiltoniano é independente do spin, a dependência do spin pode ser desenvolvida a parte. Além disso, para facilitar a notação, assume-se que o determinante HF é do tipo RHF. Finalmente, muitas das expressões abaixo envolvem somas duplas sobre conjuntos de funções idênticas. Para assegurar que

apenas um destes termos seja incluído, um dos índices da soma deve ser restritivo. Alternativamente, ambos os índices podem ser rodados sobre todos os valores, e a sobrecontagem pode ser corrigida no final pelo fator  $\frac{1}{2}$ .

A qualidade do cálculo é fornecida pelo nível da teoria, ou seja, o número de elétrons de correlação que são incluídos e o tamanho do conjunto de bases. Em uma notação usual introduzida por Pople isto é descrito pela razão “nível/base”. Se nada for especificado, significa que a geometria é otimizada em um mesmo nível da teoria. A geometria é muito menos sensível ao nível teórico do que a energia relativa, e cálculos de elevado nível teórico possuem geometrias usualmente otimizadas em um nível inferior. Isto é denotado como “nível2/base2//nível1/base1, onde a notação depois da // indica o nível no qual a geometria foi otimizada.

### 2.3.1. Interação de Configurações (CI)

Na literatura de Química Quântica, a metodologia Interação de Configurações é considerada como uma técnica *ab initio* pós-Hartree-Fock, pois descreve justamente os efeitos de correlação eletrônica. O método de correlação eletrônica CI está fundamentado no princípio variacional, análogo ao método de HF. A função de onda inicial é escrita como uma combinação linear de determinantes cujos coeficientes de expansão são determinados exigindo a minimização da energia, ou pelo menos uma energia estacionária. Os OMs utilizados para construir os determinantes de Slater excitados são extraídos do cálculo de HF e mantidos constantes. Subscritos S, D, T, etc, indicam configurações simples, dupla, e triplamente excitadas em relação a configuração HF<sup>36</sup>.

$$\Psi_{CI} = a_0 \Phi_{SCF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T \dots = \sum_{i=0} a_i \Phi_i \quad (15)$$

Este é um exemplo de uma otimização restrita, pois a energia deve ser minimizada sob a restrição de que a função de onda total CI seja normalizada. Introduzindo um multiplicador de Lagrange  $\lambda$ , tem-se:

$$L = \langle \Psi_{CI} | H | \Psi_{CI} \rangle - \lambda [\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle - 1] \quad (16)$$

O primeiro *bracket* na equação 16 é a energia da função de onda CI, e o segundo é a norma da função de onda. Em termos de determinantes, a função de onda pode ser escrita como

$$\langle \Psi_{CI} | H | \Psi_{CI} \rangle = \sum_{i=0} \sum_{j=0} a_i a_j \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = \sum_{i=0} a_i^2 E_i + \sum_{i=0} \sum_{j \neq 0} a_i a_j \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle \quad (17)$$

$$\langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle = \sum_{i=0} \sum_{j=0} a_i a_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \sum_{i=0} a_i^2 \langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = \sum_{i=0} a_i^2 \quad (18)$$

Os elementos diagonais na soma envolvendo o operador Hamiltoniano são as energias dos correspondentes determinantes. Os elementos de sobreposição de diferentes determinantes são iguais a zero, pois são construídos a partir de OMs ortogonais. O procedimento variacional consiste em definir todas as derivadas da função de Lagrange em relação aos coeficientes de expansão  $a_i$  igual a zero.

$$\frac{\partial L}{\partial a_i} = 2 \sum_j a_j \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle - 2\lambda a_i = 0 \quad (19)$$

$$a_i (\langle \Phi_i | H | \Phi_i \rangle - \lambda) + \sum_{j \neq i} a_j \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = 0 \quad (20)$$

$$a_i (E_i - \lambda) + \sum_{j \neq i} a_j \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = 0 \quad (21)$$

Se existir apenas um determinante na expansão ( $a_0 = 1$ ), a equação 21 evidencia que o multiplicador lagrangiano é a energia (CI),  $\lambda = E$ .

Como existe um conjunto dessas equações para cada  $i$ , o problema variacional é transformado na resolução de um conjunto de equações seculares (CI). Introduzindo a notação  $H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$  a equação matricial se torna:

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & H_{01} & \cdots & H_{0j} & \cdots \\ H_{10} & H_{11} - E & \cdots & H_{1j} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{j0} & \cdots & \cdots & H_{jj} - E & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \cdots \\ a_j \\ \cdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \cdots \\ 0 \\ \cdots \end{pmatrix} \quad (22)$$

que em notação reduzida pode ser escrita como  $(H - EI)a = 0$ , ou como  $Ha = Ea$ . Resolver a equação secular é equivalente a diagonalizar a matriz CI. A energia CI é obtida como o autovalor mínimo da matriz CI, e o correspondente autovetor contém os coeficientes  $a_i$  na frente dos determinantes. O segundo autovalor mínimo corresponde ao primeiro estado excitado e assim por diante.

Os elementos  $H_{ij}$  da matriz CI podem ser calculados pela mesma estratégia utilizada para calcular a energia de um único determinante utilizado para derivar as equações de Hartree-Fock. Tal procedimento envolve expandir os determinantes em uma soma de produtos dos OMs, possibilitando a representação dos elementos da matriz CI em termos de integrais de OMs. Existem, entretanto, algumas características gerais que tornam muitos elementos da matriz CI igual a zero.

O operador Hamiltoniano não contém spin, então se dois determinantes possuem spins totais distintos o correspondente elemento da matriz será igual a zero. Tal situação ocorre se um elétron é excitado a partir de um spinorbital  $\alpha$  para um spinorbital  $\beta$ , tal como um segundo determinante do tipo S, como apresentado na figura 1. Quando a função de onda de HF é um singlete, esse determinante excitado é parte de um triplete. O correspondente elemento de matriz CI pode ser escrito em termos de integrais sobre os OMs, e a dependência de spin pode ser separada. Se existe um número diferente de spinorbitais  $\alpha$  e  $\beta$ , existirá pelo menos uma integral

$\langle \alpha | \beta \rangle = 0$ . Se o interesse estiver em uma função de onda singlete, somente determinantes singletes podem entrar na expansão com coeficientes diferentes de zero. Entretanto, se o operador Hamiltoniano incluir, por exemplo, um operador spinorbital, elementos de matriz entre determinantes singlete e triplete não valem necessariamente zero, e a função de onda CI resultante será uma mistura de estados singlete e triplete.

Considere agora o caso onde um elétron com spin  $\alpha$  é movido de um orbital  $i$  para um orbital  $a$ . O primeiro determinante do tipo S na figura 1 é desse tipo. Alternativamente, o elétron com spin  $\beta$  pode ser movido do orbital  $i$  para o orbital  $a$ . Ambos determinantes excitados produzidos terão  $S_z$  igual a zero, mas nenhum deles será autofunção do operador  $S^2$ . A soma e a diferença entre esses dois determinantes descrevem o estado singlete e o componente  $S_z = 0$  de um triplete, o qual depende da exata definição dos determinantes.

Tais combinações lineares de determinantes, que são autofunções adequadas de spin são chamadas de configurações adaptadas de spin ou funções de estado configuracionais (CSF)<sup>37</sup>. Para estados altamente excitados a construção de CSFs adequadas pode envolver diversos determinantes. Se um sistema apresenta simetria, existem elementos adicionais da matriz CI que se tornam zero. A simetria de um determinante é dada como um resultado direto da simetria de OMs. O operador Hamiltoniano pertence sempre a uma representação totalmente simétrica, e se dois determinantes pertencem a duas representações irreduzíveis diferentes, o elemento da matriz CI será zero. Em outras palavras, se o estado de interesse apresenta uma simetria específica, somente os determinantes que apresentam a simetria correta podem contribuir.

Com o objetivo de desenvolver um modelo computacionalmente viável, o número de determinantes de estados excitados na expansão CI deve ser reduzido. Truncando o nível excitado em 1 (CI com simples, CIS) nenhuma melhoria é obtida em relação ao resultado HF, pois todos os elementos de matriz entre a função de onda HF e os determinantes simplesmente excitados são iguais a zero. O método CIS é igual ao método HF para a energia do estado fundamental, embora as raízes superiores das equações seculares possam ser utilizadas como aproximações para os estados excitados. Já foi mencionado que apenas determinantes duplamente

excitados possuem elementos de matriz diferentes de zero com a função de onda HF. Assim, é conhecido que somente estados duplamente excitados contribuem com alguma melhoria para o resultado HF, através do modelo denominado CID, CI com duplas. Comparado ao número de determinantes duplamente excitados, existem poucos determinantes simplesmente excitados, incluindo os obtidos pelo método CISD. Um próximo nível de acréscimo seria a inclusão de determinantes triplamente excitados, produzindo o método CISDT, e quando são considerados determinantes quadruplamente excitados tem-se o método CISDTQ, o qual fornece resultados próximos do limite *full* CI. Entretanto, mesmo truncando a excitação no nível 4 obtém-se tantas configurações que o método é viável apenas para moléculas pequenas e conjunto de bases pequeno. O único método CI aplicado para uma grande variedade de sistemas é o método CISD. Para sistemas medianos computacionalmente viáveis, o método CISD recupera aproximadamente 80 a 90% da energia de correlação, sendo que para moléculas pequenas essa recuperação da energia de correlação é maior.

É possível ponderar a importância dos determinantes excitados na obtenção da energia de correlação através da soma dos coeficientes  $a_i^2$  na equação 15, e constata-se que os determinantes duplamente excitados apresentam maior contribuição, seguidos dos simples, quádruplos e triplamente excitados. A importância relativa das diferentes excitações pode ser compreendida pelo fato de que as duplas excitações fornecem a correlação eletrônica dos pares eletrônicos. Determinantes duplamente excitados são relevantes, pois *a priori*, correspondem aos produtos das duplas excitações.

Enquanto estados simplesmente excitados fornecem contribuições relativamente pequenas para a energia de correlação de uma função de onda CI, eles são muito relevantes quando propriedades moleculares são estimadas. Propriedades moleculares são medidas quando a função de onda sofre modificações frente a uma perturbação, tal como na presença de um campo elétrico externo. A mudança na função de onda introduzida pela perturbação torna os OMs não mais ideais no sentido variacional. Mudanças de primeira ordem nos OMs são descritas por elementos fora da diagonal da matriz de Fock, e são essencialmente o gradiente da energia HF com relação aos orbitais moleculares. Na ausência da perturbação esses elementos valem zero e a energia HF é estacionária com relação

à variação orbital. Como evidenciado anteriormente, os elementos fora da diagonal da matriz de Fock são elementos da matriz CI entre os estados HF e os simplesmente excitados. Para propriedades moleculares, os estados simplesmente excitados permitem que a função de onda decaia aos OMs, ou seja, permitem que a função de onda responda a perturbação.

Para ilustrar como o método CI aborda a correlação eletrônica considere uma molécula de H<sub>2</sub> em um conjunto mínimo de bases constituído de uma função s em cada núcleo,  $\chi_A$  e  $\chi_B$ . Um cálculo do tipo RHF produzirá dois OMs,  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , sendo a soma e a diferença dos dois orbitais atômicos, respectivamente. A soma dos dois orbitais atômicos produz o OM ligante, enquanto a diferença fornece um OM antiligante, com menor probabilidade de encontrar os elétrons entre os dois núcleos.

A função de onda HF terá dois elétrons no OM de menor energia, ou seja, o OM ligante.

$$\phi_1 = N_1(\chi_A + \chi_B) \quad (23)$$

$$\phi_2 = N_2(\chi_A - \chi_B) \quad (24)$$

$$\Phi_0 = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \bar{\phi}_1(1) \\ \phi_1(2) & \bar{\phi}_1(2) \end{vmatrix} \quad (25)$$

Nas equações acima  $N_1$  e  $N_2$  são constantes de normalização adequadas, e a barra acima do OM indica que o elétron tem uma função spin  $\beta$ , enquanto que a ausência de barra indica que a função spin é  $\alpha$ . Nesse conjunto de bases existe apenas um determinante de Slater duplamente excitado  $\Phi_1$  e quatro determinantes simplesmente excitados  $\Phi_2$  ao  $\Phi_5$ .

$$\Phi_1 = \begin{vmatrix} \phi_2(1) & \bar{\phi}_2(1) \\ \phi_2(2) & \bar{\phi}_2(2) \end{vmatrix} \quad (26)$$

$$\phi_2 = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \overline{\phi_2(1)} \\ \phi_1(2) & \overline{\phi_2(2)} \end{vmatrix} \quad (27)$$

$$\phi_3 = \begin{vmatrix} \overline{\phi_1(1)} & \phi_2(1) \\ \overline{\phi_1(2)} & \phi_2(2) \end{vmatrix} \quad (28)$$

$$\phi_4 = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \quad (29)$$

$$\phi_5 = \begin{vmatrix} \overline{\phi_1(1)} & \overline{\phi_2(1)} \\ \overline{\phi_1(2)} & \overline{\phi_2(2)} \end{vmatrix} \quad (30)$$

As configurações  $\phi_4$  e  $\phi_5$  são as componentes  $S_Z = 1$  e  $S_Z = -1$  de um estado triplete. A combinação em adição de  $\phi_2$  e  $\phi_3$  é a componente  $S_Z = 0$ , enquanto a subtração desses OM é uma combinação singlete. A molécula de  $H_2$  pertence ao grupo pontual  $D_{\infty h}$ , e os dois OMs devem ser representados pela notação  $\sigma_g(\phi_1)$  e  $\sigma_u(\phi_2)$ . O simplesmente excitado CSF  $\phi_2 - \phi_3$  apresenta simetria global  $\Sigma_u$ , enquanto o determinante HF  $\phi_0$  e o determinante duplamente excitado  $\phi_1$  apresenta simetria  $\Sigma_g$ . O problema CI completo 6x6 pode então ser dividido em um bloco 2x2 de estados singletes  $\Sigma_g$ , um bloco 1x1 de singlete  $\Sigma_u$ , e um bloco 3x3 de estados triplete  $\Sigma_u$ , como apresentado na tabela III.

Tabela III. Estrutura da matriz *full* CI para o sistema H<sub>2</sub> em uma base mínima<sup>34</sup>.

	${}^1\phi_0(\Sigma_g)$	${}^1\phi_1(\Sigma_g)$	${}^1(\phi_2 - \phi_3)(\Sigma_u)$	${}^3\phi_4(\Sigma_u)$	${}^3(\phi_2 + \phi_3)(\Sigma_u)$	${}^3\phi_5(\Sigma_u)$
${}^1\phi_0(\Sigma_g)$			0	0	0	0
${}^1\phi_1(\Sigma_g)$			0	0	0	0
${}^1(\phi_2 - \phi_3)(\Sigma_u)$	0	0		0	0	0
${}^3\phi_4(\Sigma_u)$	0	0	0		0	0
${}^3(\phi_2 + \phi_3)(\Sigma_u)$	0	0	0	0		0
${}^3\phi_5(\Sigma_u)$	0	0	0	0	0	

Devido à ortonormalidade das funções de spin o bloco triplo já está diagonalizado. O processo *full* CI para o estado  ${}^1\Sigma_g$  envolve apenas duas configurações, e os determinantes HF e duplamente excitado são representados nas equações 31 e 32.

$$\Phi_0 = \phi_1(1)\overline{\phi_1}(2) - \overline{\phi_1}(1)\phi_1(2) = \phi_1\phi_1(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (31)$$

$$\Phi_1 = \phi_2(1)\overline{\phi_2}(2) - \overline{\phi_2}(1)\phi_2(2) = \phi_2\phi_2(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (32)$$

Nas equações acima as coordenadas eletrônicas são fornecidas implicitamente pela ordem na qual os orbitais são escritos, ou seja,

$$\Phi_0 = \phi_1\phi_1(\alpha\beta - \beta\alpha) = \phi_1(1)\phi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (33)$$

Desprezando-se a condição de normalização e as funções de spin, as quais podem ser integradas a parte uma vez que o operador H é independente do spin, os determinantes podem ser expandidos em OAs.

$$\Phi_0 = (\chi_A(1) + \chi_B(1))(\chi_A(2) + \chi_B(2)) = \chi_A\chi_A + \chi_B\chi_B + \chi_A\chi_B + \chi_B\chi_A \quad (34)$$

$$\Phi_1 = (\chi_A(1) - \chi_B(1))(\chi_A(2) - \chi_B(2)) = \chi_A\chi_A + \chi_B\chi_B - \chi_A\chi_B - \chi_B\chi_A \quad (35)$$

Os dois primeiros termos no lado direito das equações descrevem ambos os elétrons em um mesmo centro e descrevem contribuições iônicas para a função de onda,  $H^+H^-$ . Os dois últimos termos descrevem contribuições covalentes para a função de onda,  $H\cdot H$ . A função de onda HF contém então iguais contribuições de caráter iônico e covalente. A função de onda *full* CI pode ser escrita em termos de orbitais atômicos como:

$$\Psi_{CI} = a_0\Phi_0 + a_1\Phi_1 = a_0(\phi_1\phi_1) + a_1(\phi_2\phi_2) \quad (36)$$

$$\Psi_{CI} = (a_0 + a_1)(\chi_A\chi_A + \chi_B\chi_B) + (a_0 - a_1)(\chi_A\chi_B + \chi_B\chi_A) \quad (37)$$

Os valores ótimos dos coeficientes  $a_0$  e  $a_1$  são determinados pela abordagem variacional. A função de onda HF restringe o movimento de ambos os elétrons a um mesmo orbital ligante. Com a inclusão de um estado duplamente excitado na função de onda, os elétrons podem ser descritos de maneira mais adequada, pois um OM antiligante está agora disponível. O OM antiligante apresenta um plano nodal perpendicular ao eixo molecular, e os elétrons correlacionam seus movimentos por estarem em lados opostos desse plano.

Considerando agora o comportamento da função de onda HF  $\Phi_0$  quando a distância entre os dois núcleos tende ao infinito, e como tal função é constituída por uma mistura de termos iônicos e covalentes, o limite de dissociação é 50%  $H^+H^-$  e 50%  $H\cdot H$ . Na fase gasosa todas as ligações sofrem dissociação homolítica, e a contribuição iônica deveria ser de 0%. A energia de dissociação HF é, portanto muito elevada. Este é um problema geral das funções de onda do tipo RHF, a restrição de

OMs duplamente ocupados é inconsistente com a cisão de ligações para a produção de radicais livres. Para que uma função de onda explique a dissociação corretamente, um par eletrônico molecular deveria ser rompido em dois fragmentos com pares eletrônicos, cada um sendo o estado eletrônico de menor energia. Além disso, as simetrias dos orbitais devem ser satisfeitas. Existem apenas poucos sistemas covalentemente ligados que obedecem a essas exigências. O limite de dissociação equivocado para a função de onda RHF apresenta algumas consequências apresentadas a seguir.

Primeiramente, a energia para o estiramento de ligações é muito alta. Muitas estruturas de transição apresentam ligações parcialmente clivadas/formadas, e por isso a energia de ativação é também muito elevada no nível RHF. Além disso, o aumento acentuado da energia como uma função do comprimento da ligação provoca um mínimo prematuro na curva de energia potencial para sistemas covalentemente ligados, e os comprimentos de ligação no equilíbrio são muito pequenos no nível RHF. Outra consequência é que a função apresenta um caráter iônico muito acentuado, e os momentos de dipolo RHF, e também as cargas atômicas, tornam-se muito elevadas.

Deve ainda ser destacado que as ligações coordenadas, como em compostos de coordenação metálicos e processos com transferência de cargas, em geral apresentam função RHF que descrevem a dissociação adequadamente, e os comprimentos de ligação nesses casos são normalmente maiores.

O problema da dissociação pode ser resolvido no caso da função de onda *full* CI. Como observado anteriormente na equação 37, o termo iônico pode ser suprimido fazendo  $a_1 = -a_0$ . A função de onda *full* CI fornece a menor energia possível dentro das limitações impostas pela base escolhida, com os pesos ótimos dos determinantes HF, e dos determinantes duplamente excitados estimados pelo princípio variacional. No caso mais geral de uma molécula poliatômica e um conjunto de bases amplo, a dissociação correta de todas as ligações pode ser obtida se a função de onda CI possuir todos os determinantes gerados pelo *full* CI nos orbitais de valência.

O problema da dissociação também pode ser resolvido através de uma função do tipo UHF. Aqui, os OMs ligantes  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser localizados e assim as simetrias dos OMs são reduzidas a  $C_{\infty v}$ .

$$\phi_1 = N_1(\chi_A + c\chi_B)\alpha \quad (38)$$

$$\phi_2 = N_2(c\chi_A - \chi_B)\beta \quad (39)$$

$$\Phi_0^{UHF} = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \overline{\phi_1}(1) \\ \phi_1(2) & \overline{\phi_1}(2) \end{vmatrix} \quad (40)$$

O melhor valor do parâmetro  $c$  é determinado pelo princípio variacional. Se  $c = 1$ , a função de onda UHF é idêntica à RHF. Esta é, em geral, a situação em regiões próximas à distância de equilíbrio. Quando a ligação sofre estiramento, a função UHF permite que cada um dos elétrons seja localizado em um núcleo, e  $c$  tende a zero. O ponto no qual as descrições RHF e UHF começam a divergir é frequentemente chamado de ponto de instabilidade RHF/UHF, e isto é um exemplo de quebra de simetria. A função de onda UHF corretamente descreve a dissociação em dois átomos de hidrogênio, entretanto, a quebra de simetria dos OMs apresenta duas outras conseqüências intimamente relacionadas: introdução da correlação eletrônica e contaminação de spins. Para ilustrar essas situações deve ser feita uma análise do determinante  $\Phi_0$  UHF, e os seis determinantes nas equações 25 a 30, em mais detalhes. Desprezando todas as constantes de normalização, os seis determinantes RHF podem ser expandidos em termos dos OAs:

$$\Phi_0 = [\chi_A\chi_A + \chi_B\chi_B + \chi_A\chi_B + \chi_B\chi_A](\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (41)$$

$$\Phi_1 = [\chi_A\chi_A + \chi_B\chi_B - \chi_A\chi_B - \chi_B\chi_A](\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (42)$$

$$\Phi_2 = [\chi_A\chi_A - \chi_B\chi_B](\alpha\beta - \beta\alpha) - [\chi_A\chi_B - \chi_B\chi_A](\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (43)$$

$$\Phi_3 = [\chi_A\chi_A - \chi_B\chi_B](\alpha\beta - \beta\alpha) + [\chi_A\chi_B - \chi_B\chi_A](\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (44)$$

$$\Phi_4 = [\chi_A\chi_B - \chi_B\chi_A](\alpha\alpha) \quad (45)$$

$$\Phi_5 = [\chi_A\chi_B - \chi_B\chi_A](\beta\beta) \quad (46)$$

A adição e subtração das funções de onda  $\Phi_2$  e  $\Phi_3$  produzem um singlete puro  $^1\Phi_-$ , e o componente  $S_z = 0$  do triplete  $^3\Phi_+$ ,

$$^1\Phi_- = \Phi_2 - \Phi_3 = [\chi_A\chi_A + \chi_B\chi_B](\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (47)$$

$$^3\Phi_+ = \Phi_2 + \Phi_3 = [\chi_A\chi_B - \chi_B\chi_A](\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (48)$$

Executando a expansão do determinante  $\Phi_0^{UHF}$ , equação 40, fornece

$$\begin{aligned} \Phi_0^{UHF} = & c[\chi_A\chi_A + \chi_B\chi_B](\alpha\beta - \beta\alpha) + [\chi_A\chi_B\alpha\beta - c^2\chi_A\chi_B\beta\alpha] + \\ & + [c^2\chi_B\chi_A\alpha\beta - \chi_B\chi_A\beta\alpha] \quad (49) \end{aligned}$$

Adição e subtração dos fatores  $\chi_A\chi_B\beta\alpha$  e  $\chi_B\chi_A\alpha\beta$  permitem escrever o determinante como

$$\begin{aligned} \Phi_0^{UHF} = & [c(\chi_A\chi_A + \chi_B\chi_B) + (\chi_A\chi_B + \chi_B\chi_A)](\alpha\beta - \beta\alpha) + \\ & +(1 - c^2)[\chi_A\chi_B\beta\alpha - \chi_B\chi_A\alpha\beta] \quad (50) \end{aligned}$$

Uma vez que  $0 \leq c \leq 1$  o primeiro termo evidencia que os orbitais UHF reduzem a contribuição iônica relativa às estruturas covalentes, comparado ao caso RHF. O primeiro termo pode ser escrito como uma combinação linear dos determinantes  $\Phi_0$  e  $\Phi_1$ , e descreve um estado de singlete puro. A última parte do determinante UHF, entretanto, possui termos idênticos a dois daqueles da combinação triplete  ${}^3\Phi_+$ , ou seja, o último termo na equação 50 quebra a simetria. O determinante UHF não é, portanto, um estado puro de spin, e contém tanto estados de spin singlete como triplete. Essa propriedade é conhecida como contaminação de spin. Para  $c = 1$  a função de onda UHF é idêntica à função RHF, e o  $\Phi_0^{UHF}$  é um singlete puro. Para  $c = 0$  a função de onda UHF contém somente termos covalentes, o que descreve corretamente a dissociação, mas também apresenta iguais contribuições de singlete e triplete. Quando o comprimento de ligação é elevado, os estados singlete e triplete apresentam energias idênticas, e a contaminação de spins não afeta a energia. No entanto, em uma região intermediária onde a ligação ainda não está completamente quebrada, a contaminação de spins é importante. Comparada à energia *full* CI, a energia UHF é tão elevada quanto àquela quando o estado triplete mais excitado é combinado à função de onda. O princípio variacional garante que a energia UHF é menor ou igual à energia RHF. A energia *full* CI é a mínima possível para um dado conjunto de bases e recupera 100% da energia de correlação. A função de onda UHF assim, diminui a energia pela introdução de alguma correlação, mas ao mesmo tempo aumenta a energia por inclusão de estados de spins mais energéticos. Em um nível de determinante simples (UHF) o princípio variacional garante que o efeito de introdução da correlação predomina. Se o segundo efeito fosse dominante, a solução UHF tenderia à solução RHF. O ponto de instabilidade anteriormente descrito pode então ser fenomenologicamente compreendido como a geometria na qual o efeito de correlação torna-se maior que a contaminação de spins. Graficamente as curvas de dissociação são semelhantes às da figura 2.

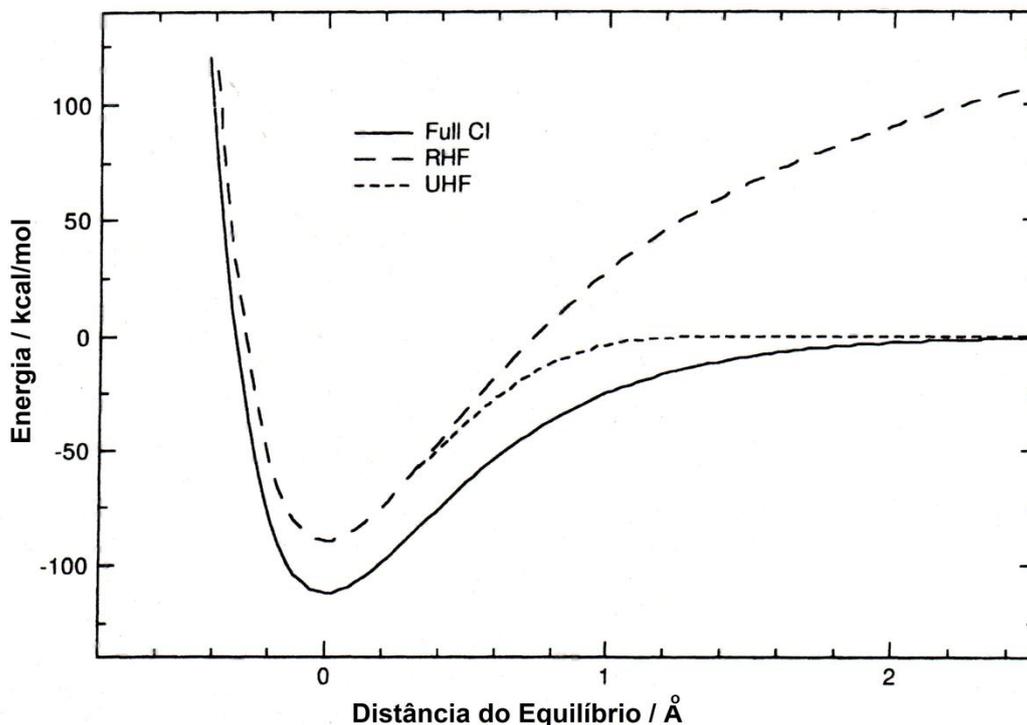


Figura 2. Curvas de dissociação para a molécula de  $H_2$ <sup>34</sup>.

Uma outra maneira de abordar a contaminação de spins é escrever a função de onda UHF como uma combinação linear de determinantes puros R(O)HF, como por exemplo, para um estado singlete.

$${}^1\Phi^{UHF} = a_1 {}^1\Phi^{RHF} + a_3 {}^3\Phi^{ROHF} + a_5 {}^5\Phi^{ROHF} + \dots \quad (51)$$

Como a função de onda UHF é multi-determinantal em termos dos determinantes R(O)HF, implica que alguma correlação eletrônica será incluída, em relação à referência RHF.

O teor de contaminação de spins é dado pelo valor esperado do operador  $S^2$ ,  $\langle S^2 \rangle$ . O valor teórico para um estado puro de spin é  $S_z(S_z + 1)$ , ou seja, zero para um singlete ( $S_z = 0$ ), 0,75 para um dublete ( $S_z = 1/2$ ), 2,00 para um triplete ( $S_z = 1$ ), e assim por diante. Uma função de onda UHF “singlete” irá conter somente

quantidades de estados triplete, quintupletos, etc, aumentando o valor teórico de  $\langle S^2 \rangle$  de zero para um estado puro de spin. De maneira análoga, uma função de onda UHF “dublete” irá conter apenas contribuições de estados quartetos, sextetos, etc. Usualmente, a contribuição para os próximos estados mais elevados de spins além do desejado é a mais importante. O valor de  $\langle S^2 \rangle$  para uma função de onda UHF é calculado na prática a partir da integral de sobreposição espacial entre todos os pares de spinorbitais  $\alpha$  e  $\beta$

$$\langle S^2 \rangle = S_Z(S_Z + 1) + N_\beta - \sum_{ij}^{MO} \langle \phi_i^\alpha | \phi_j^\beta \rangle^2 \quad (52)$$

Se os orbitais  $\alpha$  e  $\beta$  são idênticos, não existirá contaminação de spin, e a função de onda UHF é idêntica à RHF.

Por inclusão de correlação eletrônica na função de onda, o método UHF introduz maior caráter biradicalar na função de onda que o método RHF. A parcela de contaminação de spin é também puramente biradicalar em sua essência, isto é, um tratamento UHF geralmente superestima o caráter biradicalar. Muitos estados singletes são descritos de maneira adequada pela função de onda de camada fechada em regiões próximas da geometria de equilíbrio, e nesses casos não é possível gerar uma solução UHF com menor energia que a RHF.

A contaminação de spin aumenta, em geral, com o estiramento da ligação. Tal fato tem importantes consequências para as estruturas de transição com ligações compridas. Enquanto muitos sistemas singletes apresentem descrições RHF e UHF idênticas quando próximos da geometria de equilíbrio, é normalmente possível encontrar um mínimo de energia para a solução UHF nas proximidades do estado de transição (TS). No entanto, como a contaminação de spin não é constante ao longo da coordenada de reação, e como a abordagem UHF superestima o caráter biradicalar, é possível que o TS realmente torne-se um mínimo na superfície de energia potencial UHF. Em outros termos, a contaminação de spin pode severamente distorcer o formato da superfície de energia potencial. Isto pode ser

qualitativamente compreendido considerando-se a função de onda UHF “singlete” como uma combinação linear de estados singlete e triplete, como apresentado na figura 3.

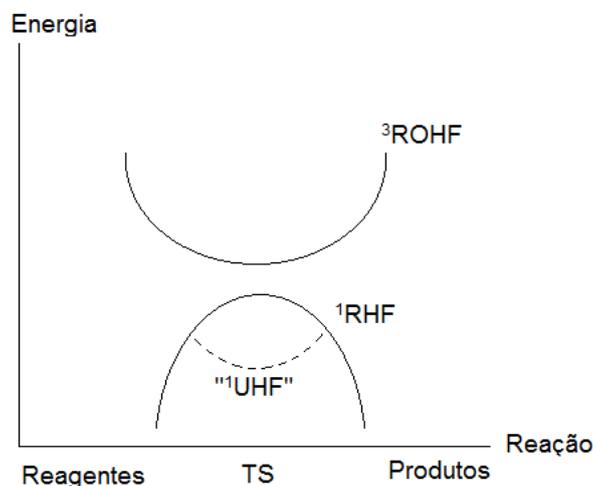


Figura 3. Combinação de estados triplete e singlete puro pode produzir um mínimo artificial na superfície de energia UHF<sup>34</sup>.

O grau de combinação é determinado pela diferença energética entre os estados triplete e o singlete puro, que em geral diminui ao longo da coordenada de reação. Mesmo que a combinação não seja suficiente para transformar o TS em um mínimo, é evidente que a superfície de energia UHF ficará mais plana na região do TS. Energias de ativação calculadas no nível UHF sempre serão menores que às aquelas no nível RHF, mas podem ser maiores ou menores que o valor “correto”, dependendo do grau de contaminação de spin, mesmo que RHF sempre superestime as energias de ativação.

Do exposto anteriormente, fica evidente que funções de onda UHF que são contaminadas pelo spin apresentam desvantagens. Para sistemas de camada fechada o procedimento RHF é normalmente preferido. Para sistemas de camada aberta, entretanto, o método UHF tem sido exaustivamente utilizado. É possível utilizar para sistemas de camada aberta também funções de onda do tipo ROHF, mas a execução computacional não é tão simples quando são introduzidos efeitos de correlação eletrônica.

O problema principal do método UHF é a contaminação de spin, e existem diversas alternativas para a remoção dos estados não desejados. Existem três estratégias para a remoção da contaminação: Durante o procedimento SCF, após a convergência do procedimento SCF ou após a adição de correlação à solução UHF.

### 2.3.2. Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT)

Nesta seção vamos abordar os métodos de teoria de perturbação de muitos corpos e “coupled cluster”, que são esquemas perturbativos utilizados na aquisição da energia de correlação eletrônica. Concebida por Schrödinger, em 1926<sup>27</sup> para explicar os resultados experimentais no estudo do átomo de hidrogênio quando submetido a um campo elétrico uniforme, a MBPT é até os dias atuais uma das ferramentas mais poderosas na descrição da interação envolvendo muitos corpos. A presente seção tem por objetivo descrever, de maneira geral, alguns aspectos da MBPT concernentes ao desenvolvimento dessa tese.

A ideia central dos métodos de perturbação é dividir o operador Hamiltoniano em uma parte principal que possui autofunções conhecidas, chamada Hamiltoniano não-perturbado ou Hamiltoniano de referência  $H_0$ , e uma parte restante, chamada perturbação  $H'$ . Admite-se que a perturbação seja pequena, de forma que a solução exata difira pouco da solução não perturbada. Em Química Quântica, métodos perturbativos podem ser utilizados para adicionar correções às soluções que empregam a aproximação das partículas independentes.

Considerando-se que a equação de Schrödinger para o operador Hamiltoniano de referência está resolvida.

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (53)$$

$$H_0 \Phi_i = E_i \Phi_i, \quad i = 0, 1, 2 \dots \infty \quad (54)$$

As soluções para o operador Hamiltoniano de referência a partir de um conjunto completo, uma vez que  $H_0$  é hermitiano, podem ser escolhidas ortonormais, e  $\lambda$  é um parâmetro variável que determina a força da perturbação. Nessa breve descrição da MBPT serão considerados casos nos quais a perturbação é independente do tempo, e a função de onda de referência é não-degenerada. Para tornar a notação mais simplificada, será levado em consideração apenas o menor estado de energia. A equação de Schrödinger perturbada é:

$$H\Psi = W\Psi \quad (55)$$

Se,  $\lambda = 0$ , então  $H = H_0$ ,  $\Psi = \Phi_0$  e  $W = E_0$ . Como a perturbação pode ser incrementada de zero a um valor infinito, a nova energia e nova função também podem mudar continuamente, e podem ser escritas como uma expansão em série de potências do parâmetro de perturbação  $\lambda$ .

$$W = \lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \dots \quad (56)$$

$$\Psi = \lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \lambda^3 \Psi_3 + \dots \quad (57)$$

Para  $\lambda = 0$ , foi visto que  $\Psi_0 = \Phi_0$  e  $W_0 = E_0$ , e representam a energia e função de ordem zero ou não-perturbadas. Os termos  $\Psi_1, \Psi_2 \dots$  e  $W_1, W_2 \dots$  são as correções de ordens superiores. O parâmetro  $\lambda$  poderá ser eventualmente igual a 1, e a energia e a função de onda de  $n$ ésima ordem será a soma de todos os termos até a ordem  $n$ . É conveniente escolher uma função de onda perturbada para ser intermediariamente normalizada, ou seja, a sobreposição com a função de onda não-perturbada deve ser 1. A consequência disso é que todos os termos de correção são ortogonais à função de onda de referência.

$$\langle \Psi | \Phi_0 \rangle = 1 \quad (58)$$

$$\langle \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots | \Phi_0 \rangle = 1 \quad (59)$$

$$\langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle + \lambda \langle \Psi_1 | \Phi_0 \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_2 | \Phi_0 \rangle + \dots = 1 \quad (60)$$

$$\langle \Psi_{i \neq 0} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (61)$$

Quando todos os termos de correção estiverem calculados, é trivial normalizar a função de onda total. Com as expansões nas equações 56 e 57, a equação de Schrödinger 55 torna-se:

$$\begin{aligned} & (H_0 + \lambda H')(\lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots) = \\ & = (\lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots)(\lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots) \quad (62) \end{aligned}$$

Como a equação 62 é válida para qualquer valor de  $\lambda$  torna-se possível organizá-la em termos de uma mesma potência de  $\lambda$ :

$$\lambda^0: H_0 \Psi_0 = W_0 \Psi_0 \quad (64)$$

$$\lambda^1: H_0 \Psi_1 + H' \Psi_0 = W_0 \Psi_1 + W_1 \Psi_0 \quad (65)$$

$$\lambda^2: H_0 \Psi_2 + H' \Psi_1 = W_0 \Psi_2 + W_1 \Psi_1 + W_2 \Psi_0 \quad (66)$$

$$\lambda^n: H_0 \Psi_n + H' \Psi_{n-1} = \sum_{i=0}^n W_i \Psi_{n-i} \quad (67)$$

Estas são as equações de perturbação de zero, primeira, segunda e  $n$ ésima ordens. A equação de ordem zero é apenas a equação de Schrödinger para o sistema não-perturbado. A equação de primeira ordem contém duas incógnitas, a correção de primeira ordem para a energia,  $W_1$ , e a correção de primeira ordem para a função de onda,  $\Psi_1$ . A correção de energia de  $n$ ésima ordem pode ser calculada multiplicando-se a partir da esquerda por  $\Phi_0$  e integrando, e utilizando a regra  $\langle \Phi_0 | H_0 | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | H_0 | \Phi_0 \rangle^*$ .

$$\langle \Phi_0 | H_0 | \Psi_n \rangle + \langle \Phi_0 | H' | \Psi_{n-1} \rangle = \sum_{i=0}^{n-1} W_i \langle \Phi_0 | \Psi_{n-1} \rangle + W_n \langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle \quad (68)$$

$$E_0 \langle \Phi_0 | \Psi_n \rangle + \langle \Phi_0 | H' | \Psi_{n-1} \rangle = W_n \langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle \quad (69)$$

$$W_n = \langle \Phi_0 | H' | \Psi_{n-1} \rangle \quad (70)$$

A partir desta análise poderia parecer que a função de onda de  $(n - 1)$  ordem seria necessária para o cálculo da energia de  $n$ ésima ordem. Entretanto, utilizando a regra descrita acima e as equações de  $n$ ésima ordem e ordens inferiores (equações 64 a 67), pode ser evidenciado que a função de onda de  $n$ ésima ordem realmente permite o cálculo da energia de  $(2n + 1)$ ésima ordem.

$$W_{2n+1} = \langle \Psi_n | H' | \Psi_n \rangle - \sum_{k,l=1}^n W_{2n+1-k-1} \langle \Psi_k | \Psi_l \rangle \quad (71)$$

Até este momento o formalismo ainda lida com propriedades indeterminadas, correções de energia e funções de onda. A equação de primeira ordem apresenta duas incógnitas. Como as soluções da equação de Schrödinger não-perturbada geram um conjunto completo de funções, a incógnita para a correção de primeira ordem para a função de onda pode ser expandida em termos dessas funções. Este procedimento é o mais popular entre as formulações perturbativas básicas e é chamado de teoria da perturbação de Rayleigh-Schrödinger<sup>38</sup>, e o parâmetro  $\lambda^1$  na equação 65 torna-se:

$$\Psi_i = \sum_i c_i \Phi_i \quad (72)$$

$$(H_0 - W_0) \left( \sum_i c_i \Phi_i \right) + (H' - W_1) \Phi_0 \quad (73)$$

Multiplicando-se o lado esquerdo por  $\Phi_0^*$  e realizando a integração, obtém-se

$$\sum_i c_i \langle \Phi_j | H_0 | \Phi_i \rangle - W_0 \sum_i c_i \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_j | H' | \Phi_0 \rangle - W_1 \langle \Phi_j | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (74)$$

$$\sum_i c_i E_i \langle \Phi_0 | \Phi_i \rangle - c_0 E_0 + \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle - W_1 = 0 \quad (75)$$

$$c_0 E_0 - c_0 E_0 + \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle - W_1 = 0 \quad (76)$$

$$W_1 = \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle \quad (77)$$

sendo que os termos  $\phi_i$ s são ortonormais. A última equação (77) evidencia que a correção de primeira ordem para a energia é uma média do operador de perturbação sobre a função de onda não-perturbada.

A correção de primeira ordem para a função de onda pode ser obtida multiplicando-se o lado esquerdo da equação 65 por função que não seja  $\phi_0(\phi_j)$ , e realizando-se a integração obtém-se:

$$\sum_i c_i \langle \phi_j | H_0 | \phi_i \rangle - W_0 \sum_i c_i \langle \phi_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_j | H' | \phi_0 \rangle - W_1 \langle \phi_j | \phi_0 \rangle = 0 \quad (78)$$

$$\sum_i c_i E_i \langle \phi_j | \phi_i \rangle - c_j E_0 + \langle \phi_j | H' | \phi_0 \rangle = 0 \quad (79)$$

$$c_j E_j - c_j E_0 + \langle \phi_j | H' | \phi_0 \rangle = 0 \quad (80)$$

$$c_j = \frac{\langle \phi_j | H' | \phi_0 \rangle}{E_0 - E_j} \quad (81)$$

Os coeficientes de expansão determinam a correção de primeira ordem para a função de onda perturbada nas equações 76 e 77, e podem ser calculados para energias e funções de onda não-perturbadas conhecidas. O coeficiente na frente de  $\phi_0$  para  $\Psi_1$  não pode ser determinado pela fórmula acima, mas a suposição da normalização intermediária faz com que  $c_0 = 0$ .

Utilizando-se a equação de perturbação de segunda ordem, equação 66, fórmulas análogas podem ser produzidas para correções de segunda ordem. Aplicando a normalização intermediária  $c_0 = d_0 = 0$ , a correção de energia de segunda ordem será:

$$\Psi_2 = \sum_i d_i \Phi_i \quad (82)$$

$$(H_0 - W_0) \left( \sum_i d_i \Phi_i \right) + (H' - W_1) \left( \sum_i c_i \Phi_i \right) - W_2 \Phi_0 = 0 \quad (83)$$

$$\begin{aligned} \sum_i d_i \langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_i \rangle - W_0 \sum_i d_i \langle \Phi_0 | \Phi_i \rangle + \sum_i c_i \langle \Phi_0 | H' | \Phi_i \rangle - W_1 \sum_i c_i \langle \Phi_0 | \Phi_i \rangle - W_2 \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle \\ = 0 \quad (84) \end{aligned}$$

$$\sum_i d_i E_i \langle \Phi_0 | \Phi_i \rangle - d_0 E_0 + \sum_i c_i \langle \Phi_0 | H' | \Phi_i \rangle - c_0 W_1 - W_2 = 0 \quad (85)$$

$$d_0 E_0 - d_0 E_0 + \sum_i c_i \langle \Phi_0 | H' | \Phi_i \rangle - W_2 = 0 \quad (86)$$

$$W_2 = \sum_i c_i \langle \Phi_0 | H' | \Phi_i \rangle = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | H' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | H' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i} \quad (87)$$

A última equação indica que a correção de segunda ordem para a energia pode ser escrita em termos da função de onda de primeira ordem ( $c_i$ ) e os elementos da matriz em termos dos estados não-perturbados. A correção de segunda ordem para a função de onda será:

$$\begin{aligned} \sum_i d_i \langle \Phi_j | H_0 | \Phi_i \rangle - W_0 \sum_i d_i \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle \\ + \sum_i c_i \langle \Phi_j | H' | \Phi_i \rangle - W_1 \sum_i c_i \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle - W_2 \langle \Phi_j | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (88) \end{aligned}$$

$$\sum_i d_i E_i \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle - d_j E_0 + \sum_i c_i \langle \Phi_j | H' | \Phi_i \rangle - c_j W_1 = 0 \quad (89)$$

$$d_j E_j - d_j E_0 + \sum_i c_i \langle \Phi_j | H' | \Phi_i \rangle - c_j \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (90)$$

$$d_j = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_j | H' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | H' | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)(E_0 - E_i)} - \frac{\langle \Phi_j | H' | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)^2} \quad (91)$$

As equações posteriores tornam-se bastante complexas e fogem do escopo dessa tese. O aspecto principal, no entanto, é que todas as correções de ordens superiores podem ser expressas em termos dos elementos de matriz do operador perturbado sobre as funções de onda e energias não-perturbadas.

Com a finalidade de aplicar a teoria de perturbação para o cálculo de energias de correlação, um operador Hamiltoniano não-perturbado deve ser escolhido. A opção mais comum é tomá-lo como a soma dos operadores de Fock, como preconiza a teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP)<sup>39</sup>. A soma dos operadores de Fock contabiliza duas vezes a repulsão elétron-elétron média, e a perturbação transforma-se no operador  $V_{ee}$  exato menos duas vezes o operador  $\langle V_{ee} \rangle$ . O operador associado a essa diferença é, na maioria das vezes, denominado de potencial de flutuação. Essa escolha não é exatamente consistente com a aproximação fundamental de que a perturbação deve ser menor que  $H_0$ . Entretanto, tal escolha cumpre a outra exigência de que a equação de Schrödinger não-perturbada deve ser conhecida. Além disso, essa é a única escolha que conduz a um método geral, que é uma característica desejável.

$$H_0 = \sum_{i=1}^N F_i = \sum_{i=1}^N \left( h_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^N h_i + 2\langle V_{ee} \rangle = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle g_{ij} \rangle \quad (92)$$

$$H' = H - H_0 = V_{ee} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) = V_{ee} - 2\langle V_{ee} \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N g_{ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle g_{ij} \rangle \quad (93)$$

Nas equações acima  $J$  representa o operador de Coulomb,  $K$  o operador de troca,  $h$  o operador Hamiltoniano monoelétrônico e  $g$  operador repulsivo entre dois elétrons. A função de onda de ordem zero é o determinante de HF, e a energia de ordem zero é, simplesmente, a soma das energias dos OMs. A correção de primeira ordem para a energia é a média do operador de perturbação sobre a função de onda de zero ordem (equação 77).

$$W_1 = \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle = \langle V_{ee} \rangle - 2\langle V_{ee} \rangle = -\langle V_{ee} \rangle \quad (94)$$

Isto produz uma correção para a contagem superestimada da repulsão elétron-elétron em zero ordem. Salienta-se ainda que a energia de primeira ordem, ou seja, a soma  $W_0 + W_1$ , é exatamente a energia HF. Utilizando a notação  $E(MPn)$  para indicar a correção em ordem  $n$ , e  $MPn$  para indicar a energia total até a ordem  $n$ , tem-se:

$$MP0 = E(MP0) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (95)$$

$$MP1 = MP0 + E(MP1) = E(HF) \quad (96)$$

A energia de correlação eletrônica inicia então, a partir dos termos de segunda ordem com a escolha de  $H_0$ .

No desenvolvimento da teoria de perturbação foi presumido que as soluções para o problema não-perturbado formavam um conjunto completo. Isto significa que deve existir um número infinito de funções e impossibilita a execução dos cálculos. A solução de menor energia para o problema não-perturbado é a função de onda HF, e energias de ordens superiores são determinantes excitados de Slater, de maneira análoga ao método CI. Quando um conjunto finito de bases é utilizado é possível gerar apenas um número finito de determinantes excitados e isto trunca a expansão da função de onda multieletrônica.

Observe a expressão para a correção de segunda ordem para a energia na equação 87. Esta envolve elementos de matriz do operador de perturbação entre os estados de referência HF e todos os estados excitados possíveis. Uma vez que a perturbação é descrita por um operador de dois elétrons, todos os elementos que envolverem excitações triplas, quádruplas, etc, serão iguais a zero. Quando orbitais canônicos de HF são utilizados, elementos de matriz com estados simplesmente excitados também serão iguais a zero, o que segue de:

$$\langle \Phi_0 | H' | \Phi_i^a \rangle = \langle \Phi_0 | H - \sum_{j=1}^N F_j | \Phi_i^a \rangle = \langle \Phi_0 | H | \Phi_i^a \rangle - \sum_{j=1}^N \langle \Phi_0 | F_j | \Phi_i^a \rangle = \langle \Phi_0 | H | \Phi_i^a \rangle - \varepsilon_a \langle \Phi_0 | \Phi_i^a \rangle \quad (97)$$

O primeiro *bracket* é zero devido ao teorema de Brillouin<sup>40</sup>, e o segundo conjunto de *brackets* é zero devido aos orbitais serem autofunções do operador de Fock e serem mutuamente ortonormais. A correção de segunda ordem para a energia, que é a primeira contribuição para a energia de correlação, envolve apenas uma soma sobre determinantes duplamente excitados. Esses podem ser gerados pela promoção de dois elétrons de orbitais ocupados  $i$  e  $j$  para orbitais virtuais  $a$  e  $b$ . O somatório deve ser restrito, tanto que cada estado excitado é contabilizado apenas uma vez.

$$W_2 = \sum_{i < j}^{ocup} \sum_{a < b}^{vir} \frac{\langle \Phi_0 | H' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | H' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}} \quad (98)$$

Os elementos de matriz entre os estados HF e os estados duplamente excitados são fornecidos por integrais de dois elétrons sobre os OMs. A diferença na energia total entre dois determinantes de Slater torna-se a diferença nas energias dos OMs, como descrito em essência pelo teorema de Koopman<sup>41</sup>, e explicitamente apresentado pela fórmula da correção de segunda ordem de Møller-Plesset,

$$E(MP2) = \sum_{i < j}^{ocup} \sum_{a < b}^{vir} \frac{[\langle \Phi_i \Phi_j | \Phi_a \Phi_b \rangle - \langle \Phi_i \Phi_j | \Phi_b \Phi_a \rangle]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a + \varepsilon_b} \quad (99)$$

Como as integrais de dois elétrons são sobre todos os OMs disponíveis, a correção de segunda ordem para a energia pode ser calculada como um somatório sobre todas as integrais. Existem, aproximadamente,  $M^4$  integrais, onde  $M$  é o número de funções de base. Entretanto, a transformação das integrais a partir de OAs para OMs de base cresce com o fator de  $M^5$ . Assim, MP2 é um método  $M^5$ , mas razoavelmente barato do ponto de vista computacional, pois nem todas as integrais de dois elétrons sobre os OMs são necessárias. Apenas são utilizadas aquelas correspondentes à combinação de dois OMs ocupados e dois OMs virtuais. Em termos práticos isto significa que a energia MP2 para um sistema com, aproximadamente, 100-150 funções de base pode ser calculado com um custo semelhante ou inferior àquele exigido para o cálculo da energia HF. Cálculos MP2, frequentemente, recuperam cerca de 80-90% da energia de correlação, e trata-se de um método muito econômico para incluir a correlação eletrônica.

Similarmente, a expressão para a correção de primeira ordem para a função de onda, equação 81, contém apenas contribuições de determinantes duplamente excitados. Como o conhecimento da função de onda de primeira ordem permite o cálculo da energia até de terceira ordem ( $2n + 1 = 3$ ), fica imediatamente claro que a energia de terceira ordem também contém contribuição de determinantes duplamente excitados. Em termos qualitativos, as contribuições MP2 descrevem a correlação entre pares eletrônicos enquanto as contribuições MP3 descrevem a interação entre esses pares. A expressão para calcular contribuições MP3 é mais complexa do que o cálculo para segunda ordem, e envolve um custo computacional

que aumenta em  $M^6$ . Em geral, a energia de terceira ordem recupera cerca de 90-95% da energia de correlação.

A expressão para a correção de segunda ordem para a função de onda, equação 91, contém produtos do tipo  $\langle \Phi_j | H' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | H' | \Phi_0 \rangle$ . O termo  $\Phi_0$  é o determinante HF e o último *bracket* pode ser igual a zero apenas se  $\Phi_i$  for um determinante duplamente excitado. Isto significa que o primeiro *bracket* pode ser igual a zero apenas se  $\Phi_j$  for um determinante simples, dupla, tripla ou quadruplamente excitados. O custo computacional para a energia de quarta ordem sem a contribuição dos determinantes triplamente excitados, MP4(SDQ), aumenta em  $M^6$ , enquanto que com a inclusão dos determinantes triplamente excitados aumenta em  $M^7$ . O modelo MP4 pode ser ainda considerado computacionalmente viável para muitos sistemas moleculares, exigindo um tempo para execução comparável ao método CISD. Em cálculos comuns, a inclusão das contribuições de T ao modelo MP4 exigirá o mesmo tempo que a inclusão de contribuições SDQ, mas as triplas são frequentemente, mais importantes na quarta ordem. A energia de quarta ordem, em geral, recupera de 95-98% da energia de correlação.

A correção de quarta ordem para a energia também envolve as contribuições de S, D, T e Q, e o termo de sexta ordem também inclui a contribuição de excitações quántuplas e sêxtuplas. A manipulação das expressões para os modelos MP5 e MP6 é tão complicada que esses cálculos são possíveis apenas para sistemas pequenos. A exigência computacional para o modelo MP5 aumenta com  $M^8$  e para MP6 aumenta  $M^9$ . Não existem muitos trabalhos publicados com a utilização de métodos de  $MP_n$  além de MP4.

Como apresentado anteriormente, a contribuição mais importante na energia em um procedimento CI é proveniente dos determinantes duplamente excitados. Isto também é evidenciado pela expansão da perturbação, pois as correções de segunda e terceira ordens envolvem somente determinantes duplamente excitados. Na quarta ordem, as contribuições de simples, triplas e quádruplas entram na expressão pela primeira vez.

Métodos CI determinam a energia via procedimento variacional, e a energia apresenta conseqüentemente, um valor superior ao da energia exata. Tal garantia

não existe para os métodos perturbativos, e é sim possível, que a energia obtida seja menor que a energia exata, mas isso raramente é um problema. Limitações no conjunto de bases podem produzir um erro na energia total da ordem de milhares de kcal/mol. Além disso, na maioria das vezes o interesse não está na energia total, mas sim nas diferenças energéticas.

A principal limitação dos métodos perturbativos está na aproximação de que a função de onda de ordem zero é razoável na descrição da função de onda real, ou seja, o operador de perturbação é suficientemente pequeno. Quanto mais pobre for a função de onda que descreve um sistema, maiores serão os termos de correção, e mais e mais termos devem ser introduzidos para alcançar a acuracidade desejada. Se o estado de referência representa uma descrição pobre do sistema, a convergência pode ocorrer de maneira tão lenta ou equivocada que os métodos perturbativos não podem ser utilizados. Na verdade é bastante complicado provar que uma expansão na perturbação é convergente, embora muitos sistemas evidenciem que este é o caso. Isto pode em alguns casos ser decepcionante, como tem sido demonstrado que a convergência de algumas propriedades depende do tamanho do conjunto de bases<sup>42</sup>, e a maioria dos estudos utiliza conjuntos de bases pequenos ou médios.

Em um caso ideal, os resultados HF, MP2, MP3 e MP4 apresentam uma convergência monotônica em direção a um valor limite, com correções de mesmo sinal e numericamente menores conforme a perturbação aumenta. Contudo, esse não é o comportamento típico<sup>43</sup>. Mesmo nos sistemas em que a referência é bem descrita por um determinante simples, oscilações em uma dada propriedade em função da ordem de perturbação são observadas. Isto não é completamente esclarecido, mas pode ser explicado, em parte pela escolha do operador Hamiltoniano não-perturbado incapaz de produzir uma perturbação particularmente pequena. Uma análise realizada por Cremer e He<sup>44</sup> indica que uma suave convergência da energia total é esperada somente para sistemas contendo pares eletrônicos bem separados, e que oscilações ocorrem quando este não for o caso. Tais sistemas englobam casos com pares eletrônicos isolados e/ou ligações múltiplas.

Na prática, apenas perturbações de ordens inferiores podem ser executadas, e frequentemente observa-se que os resultados HF e MP2 diferem consideravelmente, o resultado MP3 aproxima-se do valor limite e o resultado MP4 afasta-se novamente. Para sistemas bem comportados, a resposta correta está situada entre os resultados MP3 e MP4. O modelo MP2, na maioria das vezes, ultrapassa o efeito de correlação, mas fornece uma melhor resposta que o modelo MP3, pelo menos quando uma base de tamanho médio é utilizada. Um comportamento típico de oscilação dos resultados obtidos com método MP é apresentado na figura 4.

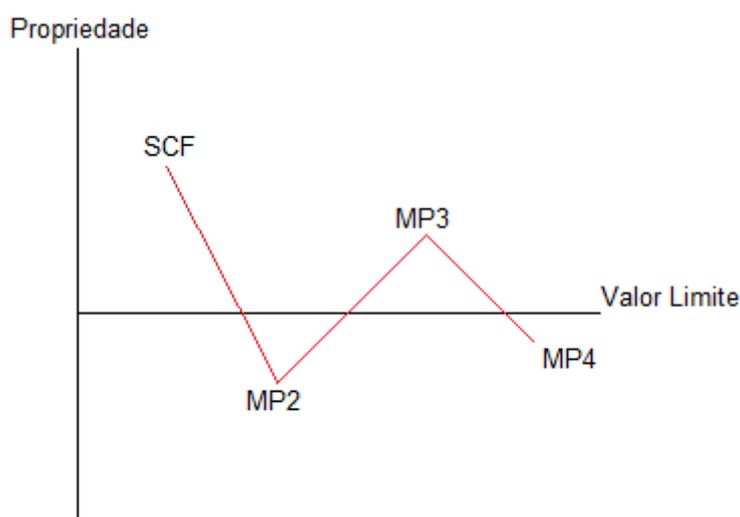


Figura 4. Comportamento de oscilação dos resultados obtidos com método MP.

### 2.3.3. Métodos Coupled Cluster (CC)

O método de *coupled cluster* (CC) é um esquema alternativo à MBPT, capaz de fornecer a energia de correlação de maneira eficiente. O método foi pioneiramente desenvolvido por Coster<sup>45</sup> e Kümmel e colaboradores<sup>46</sup> e tornou-se popular nos últimos anos. A ideia central no método CC é tratar um sistema de muitos elétrons separando-o em vários aglomerados (*clusters*) com poucos elétrons. Calculam-se as interações entre os elétrons de um mesmo aglomerado e depois entre diferentes aglomerados. O mecanismo matemático que permite tal abordagem é o de escrever a função de onda de *coupled cluster* como:

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_0 \quad (100)$$

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} T^k \quad (101)$$

na qual o operador  $T$  de *cluster* é dado por:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N \quad (102)$$

Com o operador  $T_i$  operando sobre a função de onda HF de referência ocorrerá a formação de todos os  $i$ ésimos determinantes excitados de Slater.

$$T_1 \Phi_0 = \sum_i^{ocup} \sum_a^{vir} t_i^a \Phi_i^a \quad (103)$$

$$T_2 \Phi_0 = \sum_{i<j}^{ocup} \sum_{a<b}^{vir} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (104)$$

É usual utilizar os termos amplitudes para os coeficientes de expansão  $t$ , os quais são equivalentes aos termos  $a_i$  na equação 14. A partir das equações 101 e 102, o operador exponencial pode ser escrito como:

$$e^T = 1 + T_1 + \left(T_2 + \frac{1}{2}T_1^2\right) + \left(T_3 + T_2T_1 + \frac{1}{6}T_1^3\right) + \left(T_4 + T_3T_1 + \frac{1}{2}T_2^2 + \frac{1}{2}T_2T_1^2 + \frac{1}{24}T_1^4\right) + \dots \quad (105)$$

O primeiro termo gera a referência HF e o segundo termo todos os estados simplesmente excitados. O primeiro parêntese representa todos os estados duplamente excitados, que podem ser considerados conectados  $T_2$ , ou desconectados  $T_1^2$ . O segundo parêntese representa todos os estados triplamente excitados, os quais podem ser verdadeiros  $T_3$ , ou produtos triplos, tais como,  $T_2T_1$ ,  $T_1^3$ . Os estados quadruplamente excitados podem ser representados de maneira análoga. Fenomenologicamente, um estado conectado do tipo  $T^4$  corresponde a quatro elétrons interagindo simultaneamente, enquanto um termo que representa um estado desconectado do tipo  $T_2^2$  corresponde a dois pares não-interativos de elétrons.

Com a função de onda CC (equação 100), a equação de Schrödinger torna-se:

$$H_e^T \Phi_0 = E_e^T \Phi_0 \quad (106)$$

Multiplicando a partir da esquerda por  $\Phi_0^*$  e integrando, obtém-se:

$$\langle \Phi_0 | H_e^T | \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_0 | e^T \Phi_0 \rangle \quad (107)$$

$$\langle \Phi_0 | H_e^T | \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_0 | (1 + T_1 + T_2 + \dots) \Phi_0 \rangle \quad (108)$$

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 | H_e^T | \Phi_0 \rangle \quad (109)$$

Expandindo-se a exponencial na equação 101 e valendo-se do fato que o operador Hamiltoniano contém somente operadores de um e dois elétrons, obtém-se

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 | H | (1 + T_1 + T_2 + 1/2 T_1^2) \Phi_0 \rangle \quad (110)$$

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H | T_1 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | H | T_2 \Phi_0 \rangle + 1/2 \langle \Phi_0 | H | T_1^2 \Phi_0 \rangle \quad (111)$$

$$E_{CC} = E_0 + \sum_i^{ocup} \sum_a^{vir} t_i^a \langle \Phi_0 | H | \Phi_i^a \rangle + \sum_{i < j}^{ocup} \sum_{a < b}^{vir} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \langle \Phi_0 | H | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \quad (112)$$

Quando são utilizados orbitais de HF na construção dos determinantes de Slater, os primeiros elementos da matriz são iguais a zero (teorema de Brillouin) e os elementos secundários da matriz são apenas integrais de dois elétrons sobre os OMs.

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{i < j}^{ocup} \sum_{a < b}^{vir} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) (\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle) \quad (113)$$

A energia de correlação de *coupled cluster* será determinada completamente pelas amplitudes simples e duplas, e pelas integrais OMs de dois elétrons. A equação para as amplitudes é obtida multiplicando-se a equação de Schrödinger 106, a partir da esquerda, pelo determinante simplesmente excitado  $(\Phi_m^e)^*$  e procedendo a integração.

$$\langle \Phi_m^e | H e^T | \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_m^e | e^T \Phi_0 \rangle \quad (114)$$

$$\langle \Phi_m^e | H | (1 + T_1 + T_2 + 1/2 T_1^2 + T_3 + T_1 T_2 + 1/6 T_1^3) \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_m^e | T_1 \Phi_0 \rangle \quad (115)$$

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_m^e | H | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_m^e | H | T_1 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_m^e | H | T_2 \Phi_0 \rangle + 1/2 \langle \Phi_m^e | H | T_1^2 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_m^e | H | T_3 \Phi_0 \rangle \\ &+ \langle \Phi_m^e | H | T_1 T_2 \Phi_0 \rangle + 1/6 \langle \Phi_m^e | H | T_1^3 \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_m^e | T_1 \Phi_0 \rangle \quad (116) \end{aligned}$$

Somente os termos indicados são mantidos na expansão quando são consideradas a ortogonalidade dos determinantes de Slater e a natureza do operador Hamiltoniano. O primeiro termo na equação 116 é novamente igual a zero devido ao teorema de Brillouin, e os termos remanescentes formam um conjunto acoplado (*coupled*) de equações de amplitudes simples, duplas e triplas.

## 2.4. MÉTODOS DE BASE COMPLETA (CBS)

A aplicação de métodos quânticos a problemas reacionais envolve duas complicações sempre presentes: a dificuldade na descrição de correlação eletrônica em nível próximo do full-CI (FCI), e a dificuldade na utilização de bases expansivas próximas de uma base completa (CBS). Livotto e Laschuk<sup>4</sup> compila em seu texto as abordagens teóricas denominadas de métodos CBS, nos quais cálculos com bases menores são utilizados na obtenção de uma base completa. Tais modelos teóricos CBS são procedimentos práticos de obtenção de energias moleculares no limite de uma base completa, para obtenção de propriedades termoquímicas e espectroscópicas, através de estratégias aditivas e/ou extrapolativas. A vantagem imediata desta abordagem é a viabilização do cálculo de energias referentes ao conjunto de base completo através de modelos matemáticos simples, que são constituídos por algoritmos previamente definidos, testados exhaustivamente, e que fornecem resultados com margem de erro conhecida.

Dentre os métodos mais relevantes de extrapolação CBS estão os que utilizam as bases (cc) *correlation-consistent* de Dunning. Como descrito na seção 2.2., o fundamento das bases cc é criar uma hierarquia de bases na qual a cada etapa sejam incluídas todas as funções que contribuem com quantidades iguais de correlação eletrônica. Outra característica importante das bases cc é o aumento do número de funções sp a cada etapa da sequência, diminuindo os erros associados à polarização. Assim, as bases cc são representadas por cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ, onde PVXZ significa *correlation consistent polarized Valence Double, Triple e Quadruple zeta*, respectivamente. O número de funções quase dobra com o aumento da cardinalidade  $X$  na série, aumentando o custo computacional de forma apreciável, mas produzindo nos resultados algumas regularidades que podem ser extrapoladas por abordagens adequadas.

Livotto e Laschuk destacam ainda a existência de métodos de extrapolação segundo leis de potência e o método empírico primitivo do tipo exponencial. No modelo exponencial de Feller<sup>47</sup> considera-se  $E_X$  como sendo o valor da energia de correlação ou os valores de outras propriedades quaisquer, calculados com uma base de cardinalidade  $X$ . Feller propôs que a convergência ao valor limite  $E_\infty$  deveria obedecer à expressão abaixo,

$$E_X = E_\infty + Be^{-\alpha X} \quad (117)$$

As principais críticas ao modelo da equação 117 é, em primeiro lugar, a suposição de que todas as parcelas da energia eletrônica associadas à função de onda convergem segundo uma exponencial, uma vez que a taxa de convergência é na realidade bem mais lenta, e em segundo lugar, que a equação 117 apresenta três incógnitas, exigindo assim três pontos na determinação de  $E_\infty$ . Além disso, o erro associado à base de menor cardinalidade é muito superior quando comparado com o erro da base de mais alto nível, o que afeta de maneira forte o resultado da extrapolação. Apesar destas críticas, Halkier e colaboradores<sup>48</sup>, comprovaram que a abordagem exponencial é válida no tratamento da energia Hartree-Fock. Através de cálculos com  $X = D, T, Q$  ficou evidenciado que o modelo exponencial produz uma energia muito mais refinada que a obtida em nível  $X = Q$ . Halkier e colaboradores<sup>48</sup> destacam ainda que os melhores resultados são obtidos quando o parâmetro  $\alpha$  é igual a 1,63 na equação 117. Este artifício elimina a necessidade de utilização de um valor de qualidade muito inferior em relação ao resultado de mais alto nível  $X$ , e transforma um sistema não-linear de três equações e três incógnitas, em um problema linear de duas equações e duas incógnitas.

Além do modelo exponencial da equação 117 existem os modelos do tipo potência para a convergência da energia de correlação. Estes modelos podem ser descritos de maneira geral pela equação 118 e apresentam como vantagem imediata a necessidade de apenas dois pontos para a realização de extrapolações ao limite CBS.

$$E_X = E_\infty + BX^{-k} \quad (118)$$

Muitos modelos diferentes utilizando a equação 118 foram propostos e sem dúvida alguma apresentaram resultados mais corretos do que os obtidos com a fórmula exponencial. Schwartz<sup>49</sup> e Kutzelnigg<sup>50</sup> e colaboradores são autores dos principais trabalhos que fornecem a justificação teórica para o modelo da equação



aproximações têm sido desenvolvidas para estimar a correlação infinita. Tais abordagens dependem do fato de diferentes propriedades convergirem em diferentes taxas quando o nível de sofisticação do cálculo aumenta, e os efeitos provenientes da expansão da base são aditivos. Existem quatro principais etapas nesse trabalho:

1. Seleção da geometria.
2. Seleção do conjunto de bases para o cálculo HF.
3. Estimativa da energia de correlação eletrônica.
4. Estimativa das energias de translação, rotação e vibrações.

Escolhido certo limite de acuracidade, o erro proveniente de cada uma dessas quatro etapas deve ser inferior à tolerância desejada. O erro em um dado nível pode ser definido como a variação que deveria ocorrer se o cálculo fosse realizado no limite de correlação infinita e base infinita. Uma acuracidade típica é de aproximadamente 1 kcal/mol, o que é chamado de acuracidade química.

Geometrias convergem relativamente rápido, e em nível HF com uma base pVDZ o erro na geometria é, frequentemente, 1 kcal/mol ou menor, e uma geometria otimizada em MP2/DZP é normalmente suficiente para muitas aplicações. As contribuições translacionais e rotacionais possuem cálculos triviais, e dependem apenas da massa molecular e da geometria, e possuem erros muito pequenos em valores absolutos e por isso, podem ser negligenciados. O efeito vibracional é geralmente avaliado pela energia do ponto zero e necessita de um cálculo das freqüências. Além disso, os erros nas freqüências calculadas são em certa extensão sistemáticos, e podem ser obtidos por um escalonamento uniforme<sup>52</sup>.

O erro HF depende apenas do tamanho do conjunto de bases. A energia, entretanto, comporta-se assintoticamente com  $e^{(-L)}$ , com L sendo o maior momento angular no conjunto de bases.

O principal problema nessa análise ainda é a estimativa do efeito de correlação. Todos os métodos de correlação eletrônica possuem um aumento bastante acentuado no custo computacional quando o tamanho do conjunto de bases é aumentado, e a convergência em termos do maior momento angular da

base torna-se muito lenta, proporcional a  $L^{-3}$ . Uma grande contribuição à energia de correlação é proveniente dos pares eletrônicos em um mesmo OM espacial. Esse efeito é razoavelmente bem descrito no nível MP2, mas exige um conjunto de bases grande para recuperar uma fração apreciável do valor absoluto. A energia de correlação remanescente é muito difícil de ser calculada. Nessa situação, o *coupled cluster* é o método preferido, mas como o valor absoluto é substancialmente menor que a energia de correlação MP2, uma base menor pode ser utilizada. Isso implica em um erro relativo elevado, mas o erro absoluto é da mesma magnitude que o erro do cálculo em MP2 com bases grandes.

Nos modelos Gaussian-1 (G1), Gaussian-2 (G2) e conjunto de bases completo (CBS), cálculos em diferentes níveis de teoria são combinados com o objetivo de produzir energias acuradas com diferenças na ordem de 1kcal/mol, quando confrontadas com dados experimentais. Tais modelos são calibrados num conjunto de referências com 125 propriedades atômico-moleculares tais como, energias de atomização, potenciais de ionização, afinidades eletrônicas e protônicas, frequentemente referenciadas como conjunto de dados G-1 ou G-2<sup>53</sup>. A capacidade de calcular energias de atomização acuradamente, ou seja, a energia necessária para clivar moléculas em átomos isolados, permite a predição dos valores absolutos de entalpias de formação, já que os valores atômicos são determinados experimentalmente. A principal diferença entre os métodos G1/G2 e os métodos CBS é a maneira na qual a energia de correlação é extrapolada, como descrito a seguir. Como ilustração, o método G2(MP2)<sup>54</sup> envolve as seguintes etapas:

Inicialmente, a geometria é otimizada em um nível HF/6-31G(d), e as freqüências vibracionais são calculadas. Para corrigir as deficiências próprias do nível HF, as freqüências são escalonadas por um fator de 0,893, produzindo assim as energias do ponto-zero. A geometria é reotimizada no nível MP2/6-31G(d,p), e será utilizada como geometria de referência. Posteriormente, executa-se um cálculo MP2/6-311+G(3df,2p) que produz, automaticamente, a energia HF correspondente.

A energia é calculada em um nível QCISD(T)/6-311G(d,p). Isto automaticamente fornece o valor MP2 como um resultado intermediário, e a diferença entre as energias QCISD(T) e MP2 é considerada como uma estimativa da

energia de correlação eletrônica de ordem superior. O método G2, e não o G2(MP2) executa cálculos MP4 adicionais com conjuntos de bases grandes para obter uma melhor energia de correlação de ordem superior. Finalmente, para corrigir limitações do conjunto de bases e estabelecer a correlação eletrônica além de QCISD(T), uma correção empírica é adicionada a energia total.

$$\Delta E_{\text{empírico}} = -0,00481N_{\alpha} - 0,00019N_{\beta} \quad (121)$$

Assume-se na equação 121 que o número de elétrons  $\alpha$  é maior ou igual ao número de elétrons  $\beta$ . As constantes numéricas são determinadas por ajuste a dados experimentais.

O efeito líquido do procedimento descrito nos parágrafos anteriores é que um simples cálculo no nível QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) é substituído por uma série de cálculos em níveis menores, que quando combinados fornece uma acuracidade razoável com menor custo computacional<sup>55</sup>.

A principal diferença nos modelos G2 é a maneira pela qual a correlação eletrônica além do nível MP2 é gerada. O próprio método G2 executa uma série de cálculos MP4 e QCISD(T), já o método G2(MP2) executa apenas um simples cálculo de QCISD(T) com a base 6-311G(d,p), enquanto G2(MP2,SVP), onde SVP é *split valence polarization*, reduz o conjunto de bases apenas para 6-31G(d,p)<sup>56</sup>. Uma versão ainda mais enxuta, G2(MP2,SV), utiliza a base não-polarizada 6-31G para a parcela QCISD(T), que aumenta o desvio absoluto médio (MAD) para 2,1 kcal/mol. O desvio absoluto médio para os dados de referência escolhidos estão para esta tese estão em kcal/mol.

Uma comparação entre os métodos G1, G2, G2(MP2,SVP) é apresentada na tabela IV, a seguir. Para os dados de referência no método G2 o desvio absoluto médio varia de 1,1 a 1,6 kcal/mol. Existem ainda outras variações do método G2 em uso, tais como métodos de DFT para otimização de geometrias e cálculo de frequências<sup>57</sup> ou CCSD(T) ao invés de CISD(T), com pequenas variações de desempenho e custo computacional. Os erros provenientes do método G2 são

comparáveis àqueles obtidos diretamente dos cálculos em nível CCSD(T)/cc-pVTZ, mas com um significativo custo computacional<sup>58</sup>.

Tabela IV. Níveis computacionais nos modelos G1/G2<sup>4</sup>.

Método	G1	G2	G2(MP2)	G2(MP2,SVP)
Geometria	MP2/6-31G(d)	P2/6-31G(d)	MP2/6-31G(d)	MP2/6-31G(d)
HF e MP2	6-311G(2df,p)	6-311+G(3df,2p)	6-311+G(3df,2p)	6-311+G(3df,2p)
Correlação de ordem superior	MP4(SDTQ)/	MP4(SDTQ)/		
	6-311+G(d,p)	6-311+G(d,p)		
	MP4(SDTQ)/	MP4(SDTQ)/		
	6-311+G(d,p)	6-311+G(d,p)		
	MP4(SDTQ)/	MP4(SDTQ)/		
	6-311G(2df,p)	6-311G(2df,p)		
	QCISD(T)/	QCISD(T)/	QCISD(T)/	QCISD(T)/
	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311G(d,p)
Termo	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)	HF/6-31G(d)
(Fator de escalonamento)	(0,893)	(0,893)	(0,893)	(0,893)
Fator Empírico / Correlação Eletrônica	sim	sim	sim	sim
MAD	1,5	1,1	1,5	1,6

A diferença principal entre os métodos G1/G2 e os modelos CBS é a extrapolação da energia de correlação. Os métodos G1/G2 assumem conjuntos de bases aditivos, e adicionam uma correção empírica para recuperar alguma parcela

da energia de correlação remanescente. O procedimento CBS, por outro lado, faz tentativas para realizar uma extrapolação explícita dos valores calculados. A parcela principal da energia de correlação é devido aos pares eletrônicos, ou seja, é descrita pelas configurações duplamente excitadas. Em termos da Teoria de Perturbação, isto também pode ser dividido em contribuições de diferentes ordens, sendo a contribuição mais importante a proveniente da segunda ordem (MP2). Utilizando-se pares de orbitais naturais, que sejam autovetores da matriz de densidade, como parâmetros de expansão e assumindo que pares suficientes de orbitais foram selecionados para alcançar o limite assintótico, pode ser mostrado que a energia MP2 pode ser calculada por uma expansão limitada de orbitais naturais do tipo  $N_{ij}$  que se comporta como  $1/N_{ij}$  e, portanto pode ser extrapolada até o conjunto de bases limite.

Existem diversos e diferentes métodos CBS, cada um com seu conjunto particular de prescrições e resultantes acuracidades e custos computacionais, e são conhecidos pelos acrônimos: CBS-4, CBS-q, CBS-Q e CBS-APNO. Apenas como ilustração, a relação abaixo explica como pode ser executada a extrapolação no modelo CBS-Q, que é computacionalmente semelhante ao método G2(MP2)<sup>59</sup>.

No método CBS-Q a geometria é otimizada em nível HF/6-31G(d†), onde o símbolo † denota que os expoentes para as funções d são tomados a partir de bases 6-311G(d), sendo as frequências vibracionais calculadas no mesmo nível. Para corrigir as deficiências próprias do nível HF, as frequências são escalonadas pelo fator de 0,918 e produzem as energias do ponto zero. Numa próxima etapa, a geometria é reotimizada em nível MP2/6-31G(d†), e será utilizada como geometria de referência. Posteriormente, um cálculo em nível MP2/6-311+G(2df,2p) é realizado, e automaticamente produz a energia HF correspondente. O resultado do cálculo MP2 é extrapolado para o conjunto de bases limite pelo método do par orbital natural. O próximo passo é calcular a energia no nível MP4(SDQ)/6-31G(d,p) e QCISD(T)/6-31+G(d†) para calcular o efeito da correlação eletrônica de ordem superior. Então, correções devidas aos efeitos de correlação remanescentes são estimadas por expressões empíricas do tipo

$$\Delta E_{\text{empírico}} = -0,00533 \sum_i \left( \sum_{\mu} C_{\mu ii} \right)^2 |S_{ij}|^2 \quad (122)$$

Na equação 122, a soma sobre  $C_{\mu ii}$  é o traço de primeira ordem dos coeficientes da função de onda para o orbital natural  $ii$ ,  $|S_{ij}|^2$  é a integral de *overlap* entre os valores absolutos dos OMs  $i$  e  $j$ , e o fator 0,00533 é determinado pelo ajuste aos dados de referência. Finalmente, para espécies de camada aberta que utilizam o método UHF, que em alguns casos sofre contaminação de spin, aplica-se uma correção empírica fundamentada no desvio da  $\langle S^2 \rangle$  do valor teórico.

$$\Delta E_{\text{empírico}} = -0,0092[\langle S^2 \rangle - S_z(S_z - 1)] \quad (123)$$

Na equação 123, o fator de escalonamento de -0,0092 é obtido por ajuste. A utilização de bases pequenas para o cálculo QCISD(T) implica que o modelo CBS-Q é computacionalmente mais rápido que o G2(MP2), mas mesmo assim produz erros ligeiramente menores. Uma comparação entre os quatro métodos CBS é apresentada na tabela V a seguir.

Tabela V. Níveis computacionais nos modelos CBS<sup>34</sup>.

Método	CBS-4	CBS-q	CBS-Q	CBS-APNO
Geometria	HF/3-21G(*)	HF/3-21G(*)	MP2/6-31G(d†)	QCISD/6-311G(d,p)
HF	6-311++G(2df,p)	6-311++G(2df,p)	6-311++G(2df,2p)	[6s6p3d2f/4s2p1d]
MP2	6-31+G(d†)	6-31+G(d†)	6-311++G(2df,2p)	[6s6p3d2f/4s2p1d]
Correlação de ordem superior	MP4(SDQ)/6-31G	MP4(SDQ)/ 6-31G(d†) QCISD(T)/ 6-31G	MP4(SDQ)/ 6-31+G(d,p) QCISD(T)/ 6-31+G(d†)	QCISD(T)/ 6-311+G(2df,p)
Termo (Fator de escalonamento)	HF/3-21G (0,917)	HF/3-21G (0,917)	HF/6-31G(d†) (0,918)	HF/6-311G(d,p) (0,925)
Fator Empírico / Correlação Eletrônica	sim	sim	sim	sim
Fator Empírico / Contaminação Spin	sim	não	sim	não
Erro MAD	2,1	1,6	1,0	0,5

Existem apenas mais alguns esquemas de correção que podem ser considerados como esquemas de extrapolação. A correlação de escalonamento externo (SEC) e a correlação de escalonamento adaptado (SAC) são métodos que escalonam a energia de correlação por um fator no qual a energia de dissociação calculada corrobore com os valores experimentais<sup>60</sup>.

$$E_{\text{SEC/SAC}} = E_{\text{ref}} + \frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{ref}}}{F} \quad (124)$$

$$F = \frac{D_e(\text{corr}) - D_e(\text{ref})}{D_e(\text{exp}) - D_e(\text{ref})} \quad (125)$$

O acrônimo SEC refere-se ao caso no qual a função de onda é do tipo MCSCF e a energia de correlação é calculada por um procedimento MR-CISD. Quando a referência é construída através de único determinante (HF) a nomenclatura SAC é utilizada. Neste último caso a energia de correlação pode ser calculada através de métodos MP2, MP4 ou CCSD, produzindo os acrônimos correspondentes, MP2-SAC, MP4-SAC ou CCSD-SAC. No procedimento SEC/SAC o fator de escalonamento  $F$  é assumido constante sobre toda a superfície. Se existir mais de um canal de dissociação relevante, um parâmetro médio adequado  $F$  pode ser utilizado.

O método da interação de configuração parametrizada (PCI-X)<sup>61</sup> simplesmente escala a energia de correlação calculada por um fator constante  $X$ , usualmente próximo de 1,2, ou seja, o método assume que a combinação de bases utilizada resgata uma fração constante da energia de correlação.

A introdução de várias correções empíricas, tais como fatores de escalonamento para frequências e correções de energia fundamentadas no número de elétrons e no grau de contaminação de spins, obscurece a distinção entre métodos *ab initio* e semi-empíricos, como AM1 e PM3. Entretanto, a acuracidade desses métodos permite que sejam calculadas estabilidades absolutas, ou seja, calores de formação, para sistemas de porte pequeno e médio.

### 3. METODOLOGIA

Os cálculos ab initio foram todos realizados com o programa Gaussian 03<sup>62</sup>. As geometrias de equilíbrio de reagentes, estados de transição e produtos foram otimizadas utilizando nível de correlação MP2 com conjunto de bases aug-cc-PVTZ. Os cálculos de frequências vibracionais harmônicas foram realizados no mesmo nível teórico com a finalidade de se determinar a natureza dos vários pontos estacionários bem como a correção da energia do ponto zero (ZPE). O número de frequências imaginárias, zero ou um, de um dado ponto estacionário indica se um mínimo ou um estado de transição foi localizado, respectivamente.

Com a finalidade de estudar a obtenção de valores de energias eletrônicas mais confiáveis, e com custos computacionais razoáveis, foram realizados cálculos em nível HF com bases aug-cc-PVXZ com  $X = 3, 4, 5$  e posterior extrapolação para o limite CBS através da aplicação com o modelo tipo exponencial. Os parâmetros da extrapolação com três incógnitas e três equações foram realizados através de um pacote algébrico computacional. Procedimento semelhante foi conduzido também para os cálculos de correlação eletrônica em nível MP2 com conjuntos de bases aug-cc-PVXZ com ( $X = 3, 4$ ). Para esse nível de cálculo correlacionado a extrapolação foi realizada utilizando o modelo tipo potência sugerido na revisão bibliográfica deste texto, sendo os parâmetros de ajuste determinados através do pacote Maple<sup>63</sup>.

O estudo completo da energética das reações radicalares abordadas inclui modelos extrapolativos e cálculos com alta correlação eletrônica, cujo principal objetivo é validar a aplicabilidade do procedimento de extrapolação na obtenção de energias eletrônicas tão acuradas quanto àquelas obtidas em níveis de alta correlação eletrônica. Para tanto, foram executados os cinco modelos de trabalho estabelecidos a seguir:

Modelo I) Cálculos que para a convergência de conjuntos de bases em direção ao limite numérico da energia Hartree-Fock  $HF_{\infty}$  total para as seqüências hierárquicas dos conjuntos de bases aug-cc-PVXZ, através da equação empírica do modelo exponencial  $E_X = E_{\infty} + Be^{-\alpha X}$ .

Modelo II) Cálculos para as contribuições  $E_2$  da correlação eletrônica para as energias eletrônicas de reagentes, produtos e estados de transição obtidos no nível MP2/aug-cc-PVXZ, com  $X = 3, 4$ , bem como a contribuição  $E_{2\infty}$  para a energia no valor limite.

Modelo III) Cálculos no nível MP2/aug-cc-PVXZ com projeções de spins, uma vez que o maior problema na aplicação de cálculos de camada aberta (UMP2) é a contaminação com os mais altos estados de spins. Uma contaminação de spin mais severa pode conduzir a um valor distorcido da altura da barreira energética, e cálculos UMP2 são, frequentemente, os mais sensíveis a contaminação de spin. Por isso, estão sendo examinadas as contaminações de spins para as espécies radicalares.

Modelo IV) Cálculos para as contribuições  $E_4$  da correlação eletrônica para as energias eletrônicas de reagentes, produtos e estados de transição obtidos no nível MP4/aug-cc-PVXZ, com  $X = 3, 4$ , bem como a contribuição  $E_{4\infty}$  para a energia no valor limite.

Modelo V) Cálculos das energias de *single-point* das espécies envolvidas através do alto nível de correlação eletrônica CCSD(T), método explicitamente correlacionados que fornece energias de correlação praticamente no limite de base completa.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. GEOMETRIAS DOS PONTOS ESTACIONÁRIOS

As estruturas dos reagentes, estados de transição e dos produtos para a reação do  $C_2H_5OH$  com átomo de H são apresentadas na figura 5.

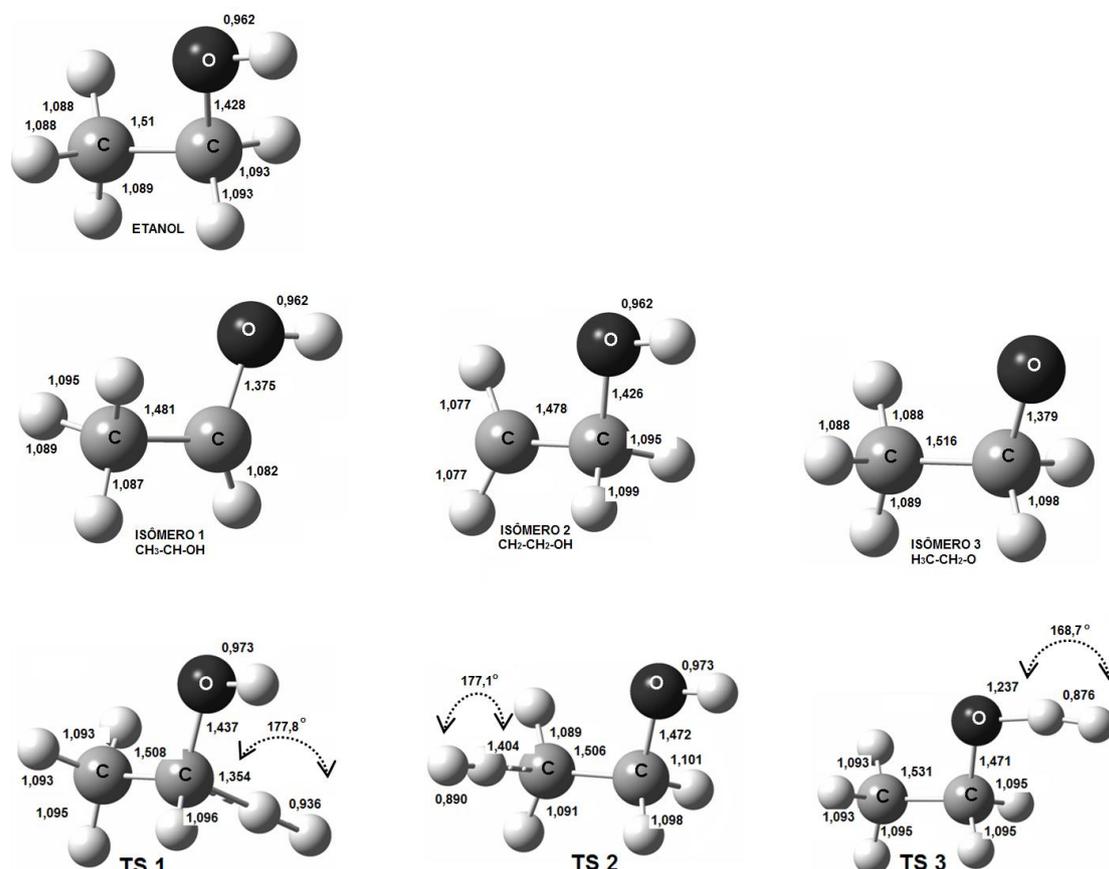


Figura 5. Geometrias otimizadas de reagentes, produtos e estados de transição em nível MP2/aug-cc-PVTZ. Comprimentos de ligação estão expressos em angstroms e ângulos de ligação em graus.

Para as reações abordadas no presente estudo, três canais reacionais são possíveis, dependendo de qual dos três átomos de H diferentes foi removido. Além disso, a molécula de etanol existe como dois rotâmeros diferentes, um *gauche* e um *anti*, dependendo do ângulo diedro da ligação HCCO. Nos presentes cálculos da estrutura do TS2 e do ISO2, somente o rotâmero *anti*, cujo ângulo diedro HCCO é de 180°, foi considerado. De fato, foram investigados os estados de transição TS2-anti e TS2-gauche e a remoção do H do grupo metil nesses dois confôrmeros

(Figura 6). As energias obtidas em nível MP2/aug-cc-PVTZ foram de -154,84667613 hartrees para o TS2-anti e de -154,84704601 hartrees. A diferença energética entre rotâmeros é, portanto, da ordem de  $3,7 \cdot 10^{-4}$  hartrees ou, aproximadamente,  $1,6 \cdot 10^{-21}$  J, ou ainda  $0,97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

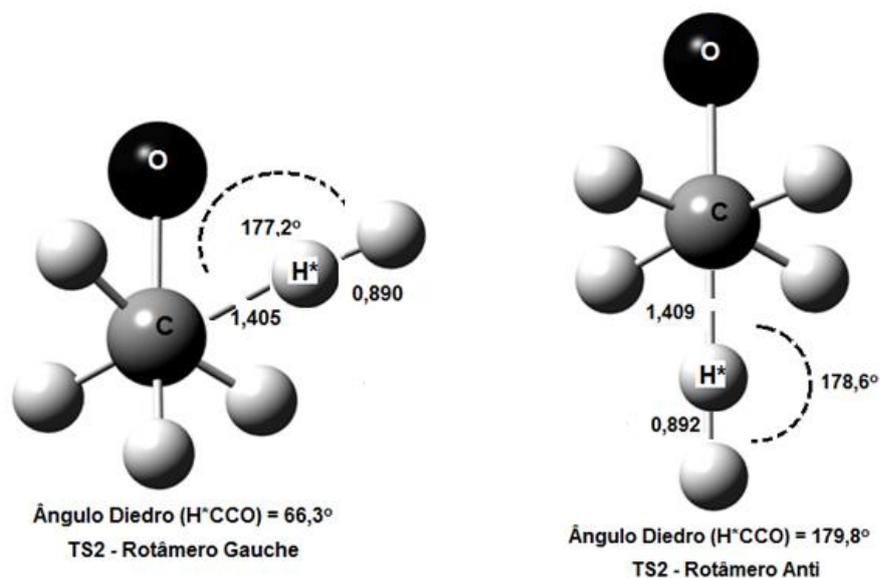


Figura 6. Geometrias otimizadas dos estados de transição 2, TS2, nos rotâmeros gauche e anti em nível MP2/aug-cc-PVTZ. Comprimentos de ligação estão expressos em angstroms e ângulos de ligação e diedros em graus.

Nos estados de transição TS1, TS2 e TS3, as ligações clivadas C-H, C-H e O-H encontram-se estendidas, em relação ao etanol, de 1,094 Å para 1,355 Å, de 1,088 Å para 1,404 Å e de 0,962 Å para 1,238 Å, respectivamente. Estes valores correspondem a um aumento do comprimento da ligação da ordem de 23,85%, 28,99% e 28,64% para as ligações clivadas nos estados de transição TS1, TS2 e TS3, respectivamente. Já para as ligações formadas em relação aos estados de transição e a molécula diatômica H<sub>2</sub>, cujo comprimento de ligação calculado no mesmo nível de cálculo das otimizações realizadas é de 0,734 Å, foi observado um aumento dos comprimentos de ligação para 0,936 Å para o TS1, 0,891 para o TS2 e 0,877 para o TS3, o que corresponde a uma variação de 27,45%, 21,24% e 19,39%, respectivamente. A análise desses valores revela que a elongação da ligação formada é maior que aquela da ligação quebrada apenas para o TS1, sugerindo que este estado de transição assemelha-se mais aos reagentes do que os produtos, ou seja, o canal 1 deve ocorrer com um TS1 precoce. O contrário é observado para os

estados de transição TS2 e TS3, nos quais as ligações formadas possuem menores elongações que as ligações quebradas, sugerindo estados de transição mais tardios e que são semelhantes aos produtos. Esta discussão será estendida valendo-se do postulado de Hammond<sup>64</sup>, apresentado na seção que trata das superfícies de energia potencial.

Outro resultado é a linearidade quase completa da ligação em clivagem de todos os estados de transição. No TS1, o ângulo da ligação H-H-C é de, aproximadamente,  $177,80^\circ$ , enquanto para o TS2 a ligação H-H-C tem ângulo de  $177,19^\circ$  e, finalmente no TS3, a ligação H-H-O tem ângulo de  $168,75^\circ$ .

## 4.2. FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

A tabela VI exibe as frequências vibracionais harmônicas dos reagentes, produtos e estados de transição no nível MP2/aug-cc-PVTZ, assim como valores disponíveis experimentalmente<sup>65,66</sup> para algumas espécies. Na mesma tabela são apresentados ainda os momentos de inércia  $I_a, I_b, I_c$  para os estados de transição. O momento de inércia mede a distribuição da massa de uma molécula em torno de um eixo arbitrário de rotação. Quanto maior o momento de inércia da molécula, mais impedido será o giro da molécula ao redor daquele eixo.

Tabela VI. Frequências vibracionais experimentais e calculadas no nível MP2/aug-cc-PVTZ para os reagentes, produtos e estados de transição, em conjunto com os momentos de inércia  $I_a, I_b, I_c$  dos estados de transição.

Espécies	$I_a, I_b, I_c$ / au	Frequências / $\text{cm}^{-1}$
TS1	77,04; 206,83; 242,99.	i1954, 224, 314, 364, 377, 426, 903, 911, 1064, 1130, 1167, 1283, 1293, 1356, 1455, 1488, 1522, 1545, 1556, 3010, 3037, 3093, 3113, 3680.
TS2	75,13; 213,46; 242,76.	i1861, 165, 260, 313, 430, 607, 883, 896, 1048, 1087, 1150, 1210, 1242, 1251, 1294, 1474, 1505, 1570, 1746, 2967, 3019, 3080, 3182, 3675.
TS3	56,71; 226,51; 260,30.	i2628, 133, 263, 325, 466, 794, 854, 872, 1027, 1094, 1192, 1197, 1310, 1434, 1478, 1533, 1550, 1584, 1862, 3014, 3021, 3070, 3105, 3124.
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	51,46; 191,02; 219,96.	241, 288, 416, 825, 912, 1054, 1114, 1188, 1271, 1312, 1409, 1457, 1504, 1521, 1547, 3044, 3078, 3089, 3170, 3176, 3845.
<u>Experimental<sup>65</sup></u>		<u>129, 252, 414, 478, 858, 951, 1066, 1101, 1216, 1267, 1413, 1456, 1489, 2888, 2954, 3151,</u>
<u>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</u>		<u>3263, 3844.</u>
CH <sub>3</sub> CHOH	39,38; 189,03; 215,87.	189, 377, 414, 616, 943, 1039, 1073, 1219, 1281, 1401, 1464, 1490, 1512, 3034, 3122, 3172, 3195, 3849.
Isômero 1		
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	47,86; 182,80; 207,02.	136, 245, 379, 614, 817, 995, 1072, 1180, 1233, 1304, 1434, 1499, 1545, 3055, 3105, 3213, 3330, 3824.
Isômero 2		
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O		195, 242, 431, 863, 906, 1081, 1120, 1274, 1376, 1417, 1434, 1508, 1518, 3007, 3043, 3078, 3167, 3179.
Isômero 3		
<u>Experimental<sup>66</sup></u>		<u>249, 369, 577, 874, 912, 934, 1107, 1216, 1268, 1356, 1445, 1471, 1514, 2850, 2886, 2951,</u>
<u>Isômero 3</u>		<u>3028, 3040.</u>
H		
H <sub>2</sub>	0; 0,98; 0,98.	4518.

A análise das frequências vibracionais será feita começando pelo etanol, cuja molécula apresenta várias ligações diferentes do ponto de vista espectroscópico: são dois tipos de ligações C-H, uma proveniente do grupo metil CH<sub>3</sub> e a outra do grupo metileno CH<sub>2</sub>. Uma ligação C-O, uma ligação simples entre carbonos C-C, e ainda a ligação O-H do grupo funcional hidroxila. Por apresentar nove átomos ao todo, existirão na molécula  $3 \times 9 - 6 = 21$  modos vibracionais no seu espectro (Figura 7)<sup>67</sup>. Cada uma das bandas observada no espectro do etanol refere-se à absorção de radiação associada a um movimento vibracional específico, mas nem todos os vinte e um modos estão presentes no espectro experimental, uma vez que nem todos esses modos modificam o momento dipolar intrínseco da molécula e não são ativos no infravermelho. Os cálculos em nível MP2/aug-cc-PVTZ executados calculam todos os modos vibracionais. As bandas observadas na região de 2800 a 3000 cm<sup>-1</sup> são referentes à vibração das ligações C-H nos grupos metil e metileno. A vibração da ligação C-O é observada na banda em 1200 cm<sup>-1</sup>, enquanto o grupo funcional hidroxila descreve um sinal em 3600 cm<sup>-1</sup>. A banda em 1400 cm<sup>-1</sup> é característica da deformação angular das ligações CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>.

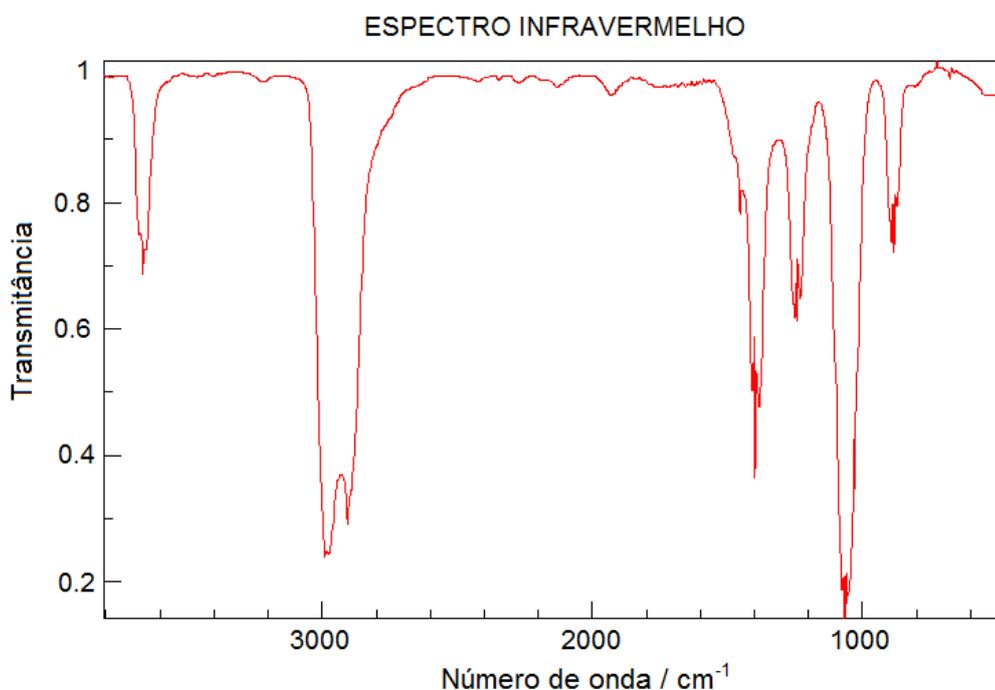


Figura 7. Espectro vibracional experimental (infravermelho) do Etanol em fase gasosa<sup>67</sup>.

Para as espécies  $C_2H_5OH$  e  $CH_3CH_2O$  (ISO 3) as frequências vibracionais estão em boa concordância com os dados experimentais, sendo a média dos desvios em relação aos dados experimentais de 7,01% para o etanol e de 0,04% em relação ao ISO 3. As frequências brutas obtidas nos cálculos em nível Hartree-Fock contêm erros sistemáticos bem estabelecidos devidos à negligência da correlação eletrônica, resultando em valores superestimados de 10 – 12%. Portanto, é bastante comum escalonar as frequências obtidas no nível HF por um fator empírico de 0,8929<sup>54</sup>. O emprego deste fator de correção produz frequências vibracionais em ótima concordância com os valores experimentais. Para frequências computadas por outros métodos que não HF também existem parâmetros de escalonamento que realizam correções. Para cálculos em nível MP2, o fator de escalonamento sugerido para correções das frequências  $\sigma$  é de aproximadamente 0,94, enquanto que para a correção das energias de ponto zero,  $\epsilon_{ZPE}$ , e energias térmicas, o parâmetro de escalonamento  $\gamma$  é de 0,96, aproximadamente<sup>68</sup>.

As frequências imaginárias obtidas para os estados de transição foram:  $i1954\text{ cm}^{-1}$  para o TS1,  $i1862$  para o TS2 e de  $i2628$  para o TS3. Estes valores calculados em nível MP2/aug-cc-PVTZ diferem bastante dos cálculos prévios realizados por Park<sup>12</sup> e colaboradores em nível B3LYP/6-311+G(d,p), que para os mesmos estados de transição atribuiu valores de  $i958\text{ cm}^{-1}$  para o TS1, de  $i1167\text{ cm}^{-1}$  para o TS2 e de  $i1349\text{ cm}^{-1}$  para o TS3. Essa observação pode ser explicada em função da introdução de efeitos de correlação

### 4.3. SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL

Como abordado anteriormente, foram considerados no presente estudo a abstração de átomos de H de três sítios diferentes da molécula de etanol a partir da reação com outro átomo de H. Na construção das superfícies de energia potencial (SEP) foram considerados os cálculos realizados no nível MP2/aug-cc-PVTZ, a partir dos reagentes, produtos e estados de transição apresentados na figura 8. A tabela VII a seguir reúne os valores calculados para as energias eletrônicas escalonadas, em hartrees, de todas as espécies envolvidas nas três reações analisadas.

Tabela VII. Energias eletrônicas calculadas, em hartrees, para as espécies envolvidas nas reações de abstração do H do etanol. O nível de cálculo empregado foi MP2/aug-cc-PVTZ.

Espécies	$\epsilon_{MP2}$	$\epsilon_{ZPE}$	$\Delta E(\epsilon_{ZPE})$	$\epsilon_{MP2} + \Delta E(\epsilon_{ZPE})$
TS1	-155,2368363	0,078167	0,07504032	-155,1617960
TS2	-155,2278044	0,077583	0,07447968	-155,1533247
TS3	-155,2169456	0,078146	0,07502016	-155,1419254
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-154,7584143	0,080790	0,07755840	-154,6808559
CH <sub>3</sub> CHOH	-154,0974024	0,066953	0,0642748	-154,0331275
Isômero 1				
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-154,083086	0,065710	0,06308160	-154,0200044
Isômero 2				
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	-154,0725082	0,065253	0,06264288	-154,0098653
Isômero 3				
H	-0,49982118	0	0	-0,49982118
H <sub>2</sub>	-1,1650231	0,010292	0,00988032	-1,15514278

Nos valores das energias eletrônicas apresentados na tabela VII, a energia de Møller-Plesset de segunda ordem  $\epsilon_{MP2}$ , foi calculada desconsiderando-se os elétrons internos, uma vez que os efeitos de correlação eletrônica produzidos pelas interações elétrons internos-elétrons internos e elétrons internos-elétrons de valência não interferem de maneira apreciável na variação de energia para átomos do primeiro período da tabela periódica. O termo  $\Delta E(\epsilon_{ZPE})$  corresponde à correção da energia do ponto zero escalonada e é obtida pela multiplicação da correção do ponto

zero  $\varepsilon_{ZPE}$  (*zero point correction*) pelo fator de escalonamento<sup>69</sup>  $\gamma$  de 0,96, conforme a equação 126.

$$\Delta E(\varepsilon_{ZPE}) = \varepsilon_{ZPE} \cdot \gamma \quad (126)$$

A energia do ponto zero  $\varepsilon_{ZPE}$  é um ajuste feito sobre a energia eletrônica da molécula, nesse caso a  $\varepsilon_{MP2}$ , no sentido de corrigir os efeitos das vibrações moleculares que persistem mesmo em zero kelvin. Por exemplo, na comparação de resultados calculados com quantidades termodinâmicas extrapoladas ao zero kelvin, a  $\varepsilon_{ZPE}$  deve ser somada à energia eletrônica total. Da mesma maneira, as frequências vibracionais também devem ser corrigidas com a finalidade de serem eliminados os erros sistemáticos nos cálculos vibracionais. Como no *input* dos cálculos apresentados não foram especificados o fator de escalonamento através do comando *ReadIsotopes*, foi necessário multiplicar os valores do *output* pelo fator  $\sigma$  de 0,94.

A superfície de energia potencial para as reações de abstração do H do etanol via reações com átomo de H são apresentadas na figura 8. Como pode ser observado no diagrama energético, as reações que envolvem a formação dos isômeros 3 e 2 possuem uma barreira energética maior para a formação dos estados de transição TS3 e TS2, do que a barreira necessária à formação do TS1. Pode ser ainda constatado que a reação de formação do isômero 1, ou seja, a abstração do H do grupo metileno do etanol, é o único processo exotérmico. Neste sentido, o postulado de Hammond<sup>64</sup>, que permite uma conexão entre o diagrama energético de uma reação e as características estruturais das espécies participantes, pode reforçar a ideia de que o TS1 possui estrutura mais próxima dos reagentes do que dos produtos. O postulado de Hammond estabelece que a estrutura do estado de transição seja mais semelhante ao produto ou ao reagente dependendo de qual dos dois possui maior entalpia. Em uma reação exotérmica o estado de transição será mais parecido com os materiais de partida, enquanto que em uma reação endotérmica será mais semelhante aos produtos. O exposto acima é

uma ferramenta derivada da teoria do estado de transição (TST) utilizada especificamente para reações orgânicas.

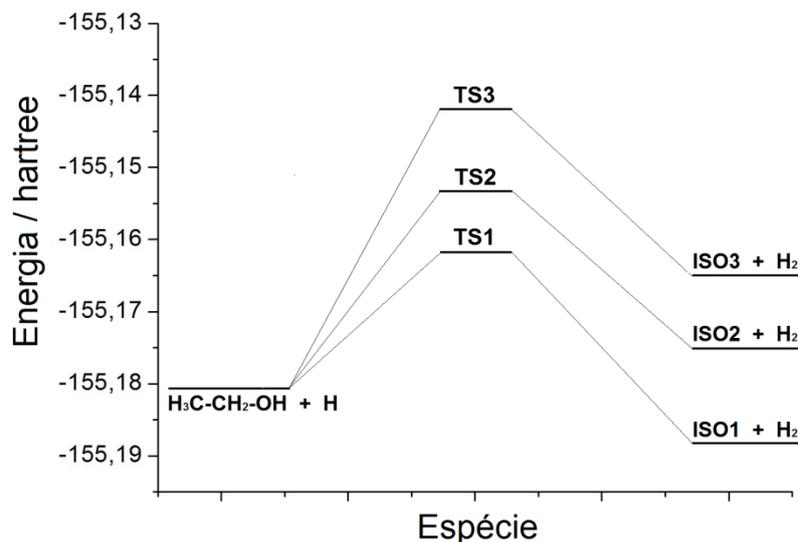


Figura 8. Diagrama energético para as energias eletrônicas das espécies envolvidas na reação  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}$ , em nível MP2/aug-cc-PVTZ.

Ainda na superfície de energia potencial da figura 8 observa-se que o produto mais estável é o ISO1, e por isso, afirma-se que o canal que ocorre com a abstração de H metilênico do etanol é aquele, termodinamicamente, mais favorável. Para o estudo da mesma reação utilizando um nível inferior de cálculo, Park<sup>12</sup> observou exatamente o mesmo, que o produto ISO1 é o mais estável e o único formado por um processo exotérmico. Esta tendência também é observada na reação de H do etanol via ataque com o radical isocianato, NCO, reportado por Tang<sup>11</sup> e colaboradores. Além disso, comparando-se as reações, descritas na literatura<sup>8-10</sup>, dos halogênios cloro e bromo com o etanol, constata-se que todas essas reações ocorrem do mesmo modo, ou seja, a abstração do hidrogênio do carbono alfa é o processo mais plausível do ponto de vista energético, enquanto as outras duas possibilidades reacionais são menos significativas.

Finalmente, uma análise simples das energias de ligação envolvidas nas reações possíveis permite estender esta discussão, uma vez que a entalpia média da ligação C-H no metileno é menor que a entalpia média da ligação C-H no

grupamento metil, e esta por sua vez, é menor que a ligação O-H do grupo hidroxila. Isto explica em parte a maior reatividade da ligação C-H metilênica, o que confere maior estabilidade ao isômero 1.

Na figura 9 a seguir, são apresentados os valores de energias de ativação  $E_a$  e variações de energias eletrônicas  $\Delta E$  para os três canais de abstração do H do etanol.

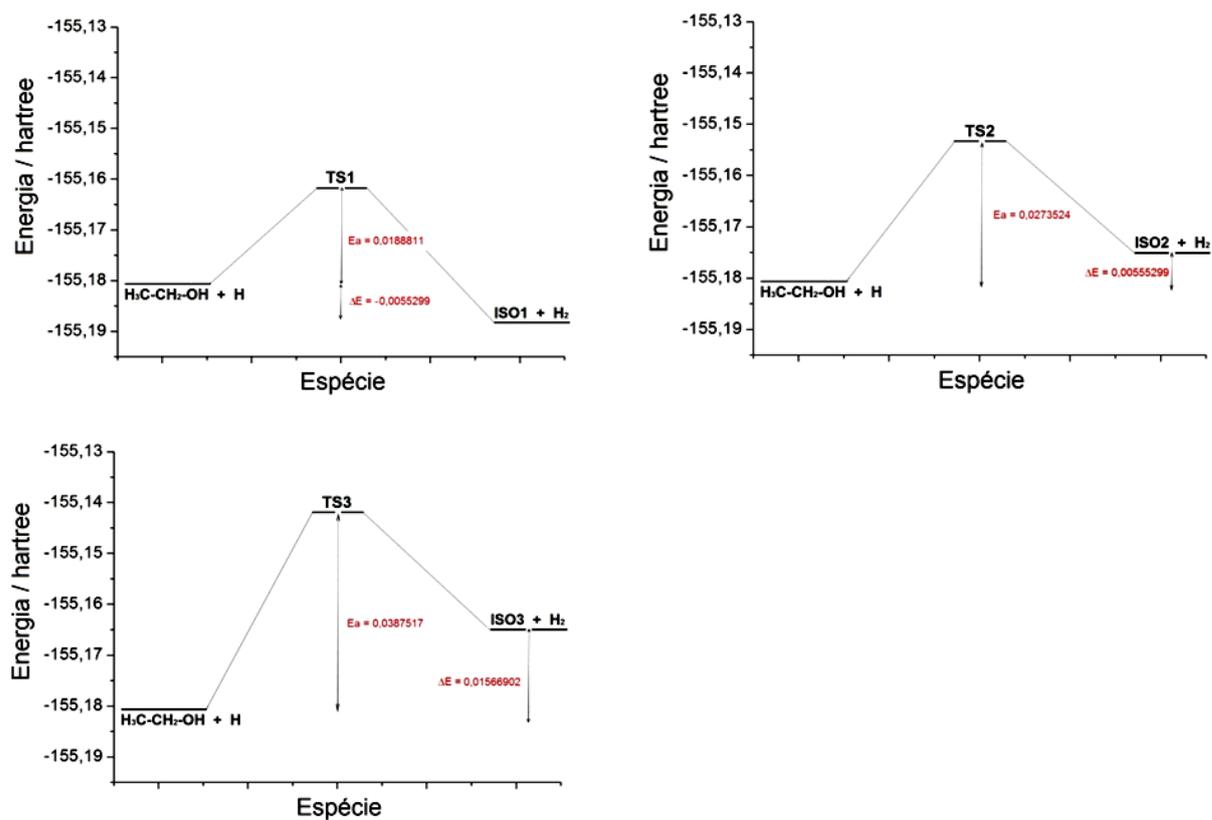


Figura 9. Diagrama energético com os valores de energia de ativação  $E_a$  e variação de energia eletrônica  $\Delta E$ , em hartrees, para os três principais canais de reação de abstração de H do  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

#### 4.4. MÉTODOS CBS

Esta última seção da discussão dos resultados é dedicada a utilização de métodos CBS, ou seja, abordagens teóricas que utilizam cálculos com bases menores na tentativa de descrever os sistemas moleculares com base próxima da completa (CBS) e correlação eletrônica próxima do nível *full-CI* (FCI), como descrito em detalhes na seção 2.4. Os cálculos *ab initio* de alto nível são, usualmente, bastante custosos no aspecto computacional, mas são imprescindíveis na determinação de muitas propriedades moleculares que dependem de uma precisa representação eletrônica, a qual pode ser descrita apenas com a inclusão de efeitos de correlação eletrônica.

O estudo completo da energética das reações radicalares abordadas na presente tese inclui modelos extrapolativos e cálculos com alta correlação eletrônica, cujo principal objetivo é validar a aplicabilidade do procedimento de extrapolação na obtenção de energias eletrônicas tão acuradas quanto às obtidas em níveis de alta correlação eletrônica. Para tanto, são apresentados a seguir os cinco modelos de trabalho desenvolvidos.

##### 4.4.1. Modelo I

Nos sistemas apresentados até aqui, foi investigada a convergência de conjuntos de bases em direção ao limite numérico da energia Hartree-Fock  $HF_{\infty}$  total para as seqüências hierárquicas dos conjuntos de bases aug-cc-PVXZ. O estudo evidenciou que melhoramentos significativos são obtidos com cada incremento em  $X$ . Para estimar o limite do conjunto de base completo, uma forma exponencial foi utilizada. A equação empírica do modelo exponencial  $E_X = E_{\infty} + Be^{-\alpha X}$ , descrito na equação 117 por Feller<sup>47</sup>, considera  $E_X$  como sendo o valor da energia de correlação calculada com uma base cc de cardinalidade  $X$  e foi sugerido que a convergência ao valor limite  $E_{\infty}$  é descrito pela equação anterior. No presente estudo, as energias eletrônicas dos reagentes, estados de transição e produtos foram calculadas em nível HF através das bases cc-aug-PVTZ, PVQZ e PV5Z. Os resultados são apresentados na tabela VIII, em conjunto com a energia extrapolada no valor limite, aqui denominada  $HF_{\infty}$ . O parâmetro de ajuste  $\alpha$  também é apresentado. Entre as várias aproximações consideradas aqui, uma extrapolação

exponencial de três parâmetros aplicada aos resultados TZP, QZP e 5ZP forneceu os limites do conjunto de bases mais precisos.

Tabela VIII. Extrapolação das energias eletrônicas, em hartrees, em nível HF-aug-cc-pVXZ a partir do modelo exponencial  $E_X = E_\infty + Be^{-\alpha X}$ .

Espécies	HF-PVTZ	HF-PVQZ	HF-PV5Z	HF $\infty$
TS1	-154,6125024	-154,6223138	-154,623815	-154,6240862
TS2	-154,6049166	-154,6155798	-154,6170712	-154,6173137
TS3	-154,605315	-154,6119366	-154,614308	-154,6156312
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-154,1451784	-154,1549196	-154,1573004	-154,1580706
CH <sub>3</sub> CHOH	-153,5206187	-153,531091	-153,532679	-153,5329637
ISO1				
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-153,5099451	-153,5195082	-153,5218187	-153,5225548
ISO2				
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	-153,5215776	-153,5299264	-153,5322408	-153,5331286
ISO3				
H	-0,4998212	-0,4999483	-0,499992	-0,5000172
H <sub>2</sub>	-1,1334066	-1,1334066	-1,1335439	-1,1336324

Os resultados reunidos na tabela VIII evidenciam uma diminuição sistemática na energia eletrônica com o aumento da cardinalidade da base cc utilizada no cálculo, o que pode ser considerado uma consequência do princípio variacional, o qual postula que uma função de onda aproximada tem uma energia acima ou igual a energia exata. Quando as energias das espécies, e a energia limite HF $\infty$  obtida através do modelo extrapolativo exponencial, são graficadas em função da cardinalidade da base a mesma tendência é observada. Os gráficos das figuras 10, 11 e 12 ilustram esta tendência. Segundo Sagrillo<sup>70</sup> e colaboradores, os parâmetros de ajuste  $B$  e  $\alpha$  não apresentam significado físico. O valor utilizado para o parâmetro de ajuste  $\alpha$  de 1,63 é o sugerido na literatura<sup>47</sup>.

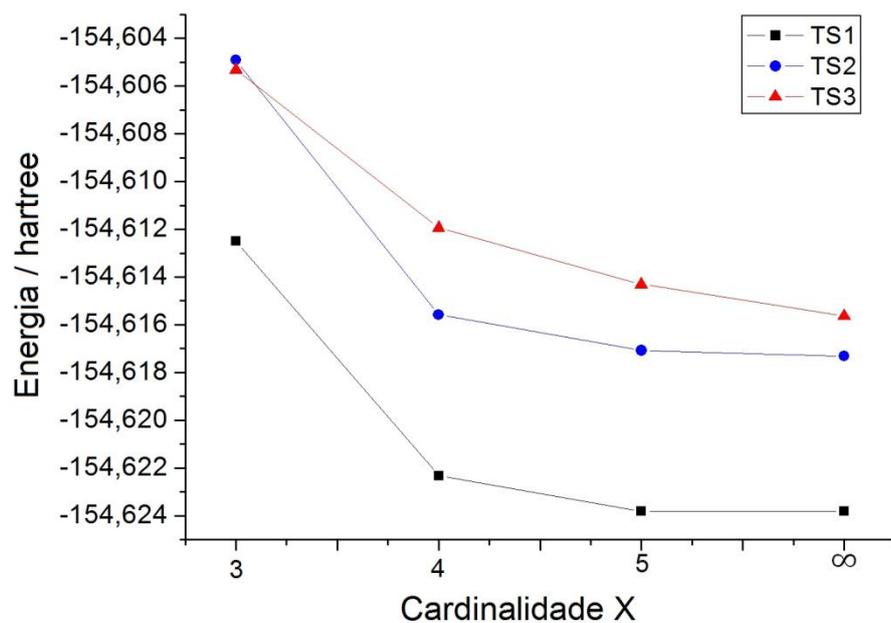


Figura 10. Energias eletrônicas calculadas em nível HF/aug-cc-PVXZ, em função da cardinalidade  $X = 3, 4, 5$  e do valor extrapolado para o limite CBS  $X = \infty$ , para os estados de transição TS1, TS2 e TS3.

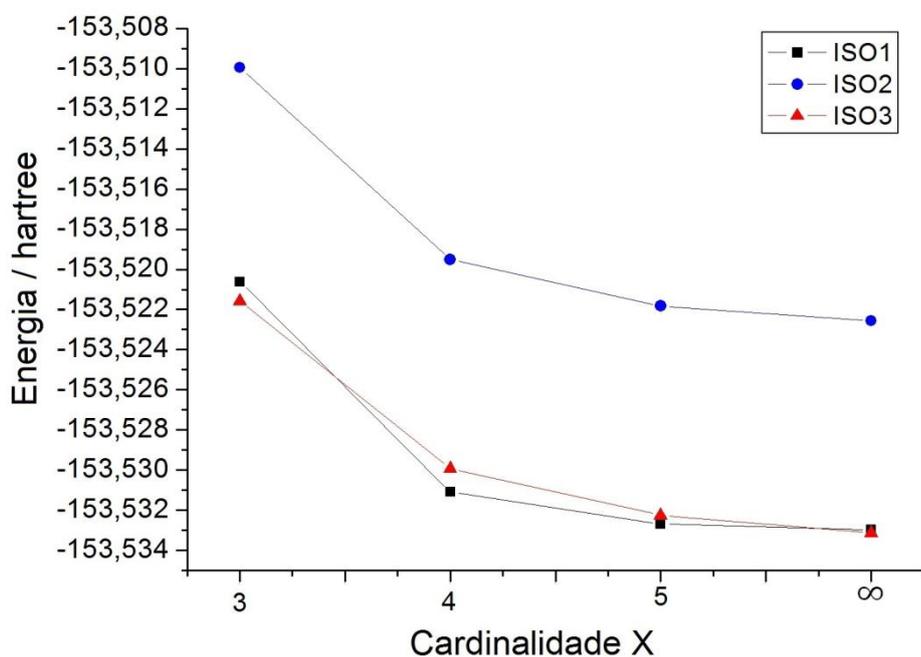


Figura 11. Energias eletrônicas calculadas em nível HF/aug-cc-PVXZ, em função da cardinalidade  $X = 3, 4, 5$  e do valor extrapolado para o limite CBS  $X = \infty$ , para os produtos ISO1, ISO2 e ISO3.

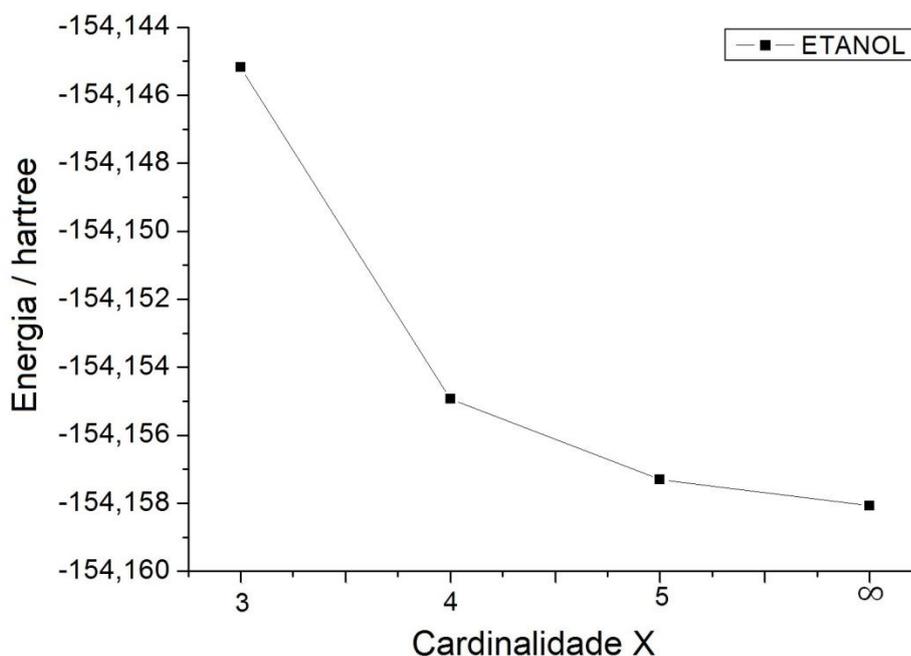


Figura 12. Energias eletrônicas calculadas em nível HF/aug-cc-PVXZ, em função da cardinalidade  $X = 3, 4, 5$  e do valor extrapolado para o limite CBS  $X = \infty$ , para o etanol.

#### 4.4.2. Modelo II

Como demonstrado por Helgaker e Halkier<sup>48</sup>, o comportamento das energias de correlação é muito bem descrito por uma modelo do tipo potência  $X^{-3}$ , através da equação  $E_X = E_\infty + BX^{-3}$ , apresentada na seção de revisão bibliográfica desta tese. Os autores acima citados utilizaram como referência energias calculadas por métodos explicitamente correlacionados, tais como, MP2/R12, CCSD/R12, e CCSD(T)/R12, que fornecem energias de correlação praticamente no limite de base completa, e constataram que uma equação tipo  $X^{-3}$  fornece excelentes resultados.

A tabela IX reúne os valores calculados para as contribuições  $E_2$  de correlação eletrônica para as energias eletrônicas de reagentes, produtos e estados de transição obtidos no nível MP2/aug-cc-PVXZ, com  $X = 3, 4$ , bem como a contribuição  $E_{2\infty}$  para a energia no valor limite. Como era esperado, observa-se uma contínua diminuição, ou seja, valores mais negativos, das contribuições  $E_2$  conforme a cardinalidade da base aumenta, o que termina com uma mais negativa contribuição  $E_{2\infty}$ .

Tabela IX. Contribuições energéticas para a energia de correlação, em hartrees, em nível MP2-aug-cc-pVXZ a partir do modelo tipo potência  $E_x = E_\infty + BX^{-3}$ .

Espécies	$E_2$ MP2-PVTZ	$E_2$ MP2-PVQZ	$E_{2\infty}$ MP2
TS1	-0,6242995	-0,6597781	-0,6856678
TS2	-0,6219645	-0,6574452	-0,6637848
TS3	-0,6111399	-0,6461418	-0,6716838
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-0,6118711	-0,6487465	-0,6756556
CH <sub>3</sub> CHOH	-0,5771787	-0,6106245	-0,6350308
ISO1			
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-0,5709862	-0,6071705	-0,6335752
ISO2			
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O	-0,5496067	-0,58452487	-0,6100057
ISO3			
H <sub>2</sub>	-0,319130	-0,3318295	-0,3410967

Mais uma vez pode ser observada uma diminuição, ou seja, valores mais negativos, nas contribuições energéticas  $E_2$  no limite extrapolado. Os resultados apresentados na tabela IX evidenciam uma diminuição sistemática nas contribuições correlacionadas com o aumento da cardinalidade da base cc empregada, de acordo com o princípio variacional.

#### 4.4.3. Modelo III

Foi questionada a execução de cálculos no nível MP2/aug-cc-PVXZ com projeções de spins, uma vez que o maior problema na aplicação de cálculos de camada aberta (UMP2) é a contaminação com os mais altos estados de spins. Uma contaminação de spin mais severa pode conduzir a um valor distorcido da altura da barreira energética, e cálculos UMP2 são, frequentemente, os mais sensíveis à contaminação de spin. No entanto os parâmetros  $\langle S^2 \rangle$  para todos os cálculos realizados apresentaram valores entre 0,72 e 0,75, e como descrito na seção 2.3.1. não foi observado efeito de contaminação de spins.

#### 4.4.4. Modelo IV

Antes de ser definida a contribuição de quarta ordem na energia, é necessário um comentário sobre a contribuição de terceira ordem: Assim como  $E_{MP2}$ , a energia  $E_{MP3}$  inclui somente as substituições duplas, e embora não exista um sinal definido para a correção de terceira ordem na energia com a inclusão somente das substituições duplas  $E_{(0)}^3$ , existe uma tendência de que essa correção seja positiva.

Na maioria das vezes  $E_{(0)}^2$  superestima a energia de correlação, de forma que  $E_{MP2}$  leva a uma energia menor que o valor exato, estimado, por exemplo, por cálculos MBPT de ordem superior ou cálculos de *coupled-cluster*, e  $E_{(0)}^3$  compensa isto produzindo uma contribuição positiva. Infelizmente,  $E_{MP3}$  quase sempre fornece um resultado mais afastado do exato que  $E_{MP2}$ .

A contribuição MP4(D) é definida pela equação 127 e o termo  $E_{(0)}^4$  denota a correção de quarta ordem na energia com a inclusão somente das substituições duplas.

$$E_{MP4(D)} = E_{HF} + E_{(0)}^2 + E_{(0)}^3 + E_{(0)}^4(D) \quad (127)$$

De maneira análoga, a contribuição MP4(SD) inclui as substituições simples e duplas na correção de quarta ordem, representando um encarecimento computacional muito pequeno em relação à MP4(D) e inclui as substituições simples que são muito importantes na descrição de processos de um elétron. De outra forma, a aproximação MP4(DQ) inclui as substituições duplas e quádruplas em quarta ordem. É uma aproximação que serve de comparação ao método CCD que será brevemente discutido na próxima seção. A aproximação MP4(SDQ) exclui somente as contribuições triplas em quarta ordem. Essas substituições são responsáveis pela maior parte do custo computacional de um cálculo MP4(T), o que muitas vezes força a sua exclusão.

Finalmente, o método MP4 inclui todas as substituições simples, duplas, triplas e quádruplas em quarta ordem. Um aspecto importante do método MP4 é que ele não é variacional, o que significa que a energia obtida pode estar abaixo da

energia exata. Isto sugere uma desvantagem em relação aos métodos variacionais, como CI. Em termos práticos, isto não é verificado, pois na maioria das vezes os fenômenos de interesse são descritos por propriedades para as quais não existe nenhum princípio variacional. É relevante mencionar ainda que existem métodos MBPT de ordem superior, MP5, por exemplo. Contudo, uma melhor metodologia para se calcular a energia de correlação além de MP4 é o método de *coupled-cluster* discutido na próxima seção. Cálculos para as contribuições  $E_{MP4}$  da correlação eletrônica para as energias eletrônicas de reagentes, produtos e estados de transição obtidos no nível MP4/aug-cc-pVXZ, com  $X = 3, 4$ , bem como a contribuição  $E_{MP4\infty}$  para a energia no valor limite são apresentados nas tabelas X, XI e XII.

Tabela X. Parâmetros energéticos, em hartrees, calculados em nível MP4(QSDT) com base aug-cc-pVTZ.

	$E_2$	$E_3$	$E_4(SDQ)$	$E_2+E_3+E_4(SDQ)$
TS1	- 0.6242995034	- 0.0263271840	- 0.0067822421	- 0.6574089295
TS2	- 0.6219644782	- 0.0273256660	- 0.0066248919	- 0.6559150361
TS3	- 0.6111399524	- 0.0325265670	- 0.0076314424	- 0.6512979618
ETOH	- 0.6130580720	- 0.0239057280	- 0.0044367730	- 0.6414005730
ISO1	- 0.5760423145	- 0.0230837880	- 0.0049030009	- 0.6040291034
ISO2	- 0.5727184829	- 0.0240770140	- 0.0047519212	- 0.6015474181
ISO3	- 0.5508339793	- 0.0330058730	- 0.0040756408	- 0.5879154931

Tabela XI. Parâmetros energéticos, em hartrees, calculados em nível MP4(QSDT) com base aug-cc-pVQZ.

	$E_2$	$E_3$	$E_4(\text{SDQ})$	$E_2+E_3+E_4(\text{SDQ})$
TS1	-0.6597780746	-0.0205812400	-0.0056773644	-0.6860366790
TS2	-0.6574452248	-0.0215759000	-0.0055141179	-0.6845352427
TS3	-0.6461394175	-0.0267496690	-0.0066165012	-0.6795055877
ETOH	-0.6487464519	-0.0182754750	-0.0033344207	-0.6703563476
ISO1	-0.6106244999	-0.0179347490	-0.0037966445	-0.6323558934
ISO2	-0.6071704530	-0.0189083450	-0.0036200309	-0.6296988289
ISO3	-0.845248686	-0.0278398800	-0.0030667183	-0.6154314669

Como apresentado na tabela XII a seguir, os valores de  $E_{\infty\text{PMP4}}$  para a energia no valor limite, proveniente das respectivas contribuições de triplas e a energia extrapolada  $E_{\infty\text{HF}}$ , descrevem um comportamento descendente.

Tabela XII. Energia  $E_{\infty\text{PMP4}}$ , em hartrees, obtida a partir de  $E_{\infty\text{PMP4}} = E_{\text{MP4(T)}\infty} + E_{\infty\text{HF}}$ .

	$E_{\infty\text{HF}}$	$E_{\text{MP4(T)}\infty}$	$E_{\infty\text{PMP4}}$
TS1	-154.6240862	-0.027869287	-154.65195549
TS2	-154.6173137	-0.027326927	-154.64464063
TS3	-154.6156312	-0.026660180	-154.64229138
ETOH	-154.1580706	-0.026594367	-154.18466497
ISO1	-153.5329637	-0.025199314	-153.55816301
ISO2	-153.5225548	-0.024618347	-153.54717315
ISO3	-153.5331286	-0.022450577	-153.55557918

#### 4.4.5. Modelo V

Como abordado na revisão bibliográfica, a teoria de coupled-cluster (CC) fornece uma das ferramentas mais utilizadas na determinação de energias de correlação eletrônica. O método CC é um esquema alternativo à MBPT capaz de fornecer a energia de correlação de maneira sistemática e eficiente. No formalismo CC, a energia total pode ser descrita através do operador de *cluster* e da função de onda de Hartree-Fock. Além disso, com o operador Hamiltoniano eletrostático, apenas contribuições de excitações duplas apontam diretamente para a energia de

correlação CC. Portanto, a energia de correlação *coupled-cluster* pode ser formalmente escrita como  $E_{corr} = E_S + E_D$ , a soma das contribuições das simples e duplas excitações. Algumas vezes, é possível escrever as contribuições de triplas como termos aditivos. É o que ocorre no modelo CCSD(T), no qual as energias das triplas aparecem como um termo perturbativo. A contribuição proveniente das duplas conectadas  $E_D$  é, na maioria das vezes, a contribuição dominante na energia de correlação. A aproximação CCSD(T) inclui as substituições simples, duplas e triplas no operador de *cluster*. Pode ser demonstrado que CCSD(T) é exato em MP4 e inclui todos os termos que aparecem em MP5, exceto os termos desconexos devidos às substituições quádruplas. Apesar de ser conceitualmente atraente, uma vez que inclui as substituições simples, duplas e triplas em grau de igualdade no operador de *cluster*, CCSD(T) tem alguns inconvenientes computacionais que o torna um método dispendioso. Os resultados obtidos para as energias de correlação em bases pVTZ e pVQZ são apresentados na tabela XIII.

Tabela XIII. Energia ECCSD(T), em hartrees, obtida a partir de cálculos com bases aug-cc-pVTZ e pVQZ.

	$E_{(corr)} / pVTZ$	$E_{(corr)} / pVQZ$	$E_{CCSD(T)} / pVTZ$	$E_{CCSD(T)} / pVQZ$
TS1	-0.65794534	-0.68666766	-155.2957922	-155.33608874
TS2	-0.65650682	-0.68523088	-155.2871878	-155.32744209
TS3	-0.65354655	-0.68182710	-155.28443089	-155.32402015
ETOH				
ISO1	-0.60390760	-0.63231534	-154.1480209	-154.18787520
ISO2	-0.60118982	-0.62944368	-154.1337175	-154.17322330
ISO3	-0.58882453	-0.61637488	-154.1318798	-154.17049071

A análise da tabela XIII e comparação com a tabela VIII, das energias eletrônicas no nível  $HF_\infty$  a partir do modelo exponencial  $E_X = E_\infty + Be^{-\alpha X}$ , e da tabela XII, das energias eletrônicas em níveis  $E_{\infty PMP4}$  obtida por  $E_{\infty PMP4} = E_{MP4(T)} + E_{\infty HF}$ , permite a verificação de uma mesma tendência nas energias eletrônicas das espécies radicalares produzidas e de seus respectivos estados de transição.

## 5. CONCLUSÕES

Nesta tese foram apresentados os resultados de cálculos *ab initio* para a descrição dos mecanismos de reação do H com etanol. O estudo de otimização das energias e a construção da superfície de energia potencial revelaram que a abstração do H metilênico e a formação do isômero 1 é o canal dominante para a reação, enquanto o canal de abstração do H do grupo hidroxila é o processo menos favorável.

Para todas as espécies, as frequências vibracionais estão em boa concordância com os dados experimentais disponíveis, sendo a média dos desvios em relação aos dados experimentais de 7,01% para o etanol e de 0,04% em relação ao ISO 3. As frequências imaginárias obtidas para os estados de transição foram:  $i1954\text{ cm}^{-1}$  para o TS1,  $i1862$  para o TS2 e de  $i2628$  para o TS3. Estes valores calculados em nível MP2/aug-cc-PVTZ diferem bastante dos cálculos prévios encontrados na literatura e realizados em nível B3LYP/6-311+G(d,p), os quais para os mesmos estados de transição atribuíram valores de  $i958\text{ cm}^{-1}$  para o TS1, de  $i1167\text{ cm}^{-1}$  para o TS2 e de  $i1349\text{ cm}^{-1}$  para o TS3.

As extrapolações para conjunto de bases completo, empregando o modelo extrapolativo do tipo exponencial para energias HF e o modelo tipo potência para energias correlacionadas em nível MP2, demonstraram uma significativa diminuição nas energias calculadas confirmando assim as expectativas levantadas pelo princípio variacional. A execução de cálculos com nível de alta correlação eletrônica, CCSD(T) e MP4 permitiu demonstrar que os valores em nível MP2 tratados com extrapolação são adequados e envolvem um menor custo computacional.

Uma contaminação de spin mais severa pode conduzir a um valor distorcido da altura da barreira energética, e cálculos UMP2 são, frequentemente, os mais sensíveis a contaminação de spin. No entanto os parâmetros  $\langle S^2 \rangle$  para todos os cálculos realizados apresentaram valores próximos de 0,75, e como descrito na seção 2.3.1. não foi observado efeito de contaminação de spins.

Cálculos para as contribuições  $E_{MP4}$  da correlação eletrônica para as energias eletrônicas de reagentes, produtos e estados de transição obtidos no nível MP4/aug-cc-pVXZ, com  $X = 3, 4$ , bem como a contribuição  $E_{MP4\infty}$  para a energia no valor limite, e a comparação de seus valores com os cálculos altamente correlacionados

CCSD(T) apresentaram uma mesma tendência nas energias eletrônicas das espécies radicalares produzidas e de seus respectivos estados de transição.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Disponível em: <http://www.usinabatatais.com.br/admin/discovirtual/cartilha-etanol>. Último acesso em: 11 de março de 2012.
2. Dunning, Jr., T.H.; Hay, P.J.; *Modern Theoretical Chemistry*, H.F. Schaefer: New York, 1977, vol.3.
3. Dunning Jr., T.H.; *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
4. Livotto, P.R.; Laschuk, E.F., em *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, editado por Morgon, N.H.; Coutinho, K.; Livraria da Física: São Paulo, 2007), p 321-353.
5. Tsang, W.; *Int. J. Chem. Kinet.* **1976**, 8,173.
6. Choudhary, T.K.; Lin, M.C.; Sanders, W.A.; *Combust. Sci. Technol.* **1990**, 71, 219.
7. Marinov, N.M.; *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, 31, 183.
8. Park, J.; Zhu, R.S.; Lin, M.C.; *J. Chem. Phys.* **2002**, 3224, 117.
9. Xu, Z.F.; Park, J.; Lin, M.C.; *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 6593.
10. Jimenez, E.; Gilles, M.K.; Ravishankara, A.R., *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **2003**, 157, 237.
11. Tang, Y.; Sun, H.; Sun, J.; Pan, Y.; Li, Z.; Wang, R.; *J. Chem. Phys.* **2007**, 337, 119.
12. Park, J.; Xu, Z.F.; Lin, M.C.; *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9990.
13. Bansal, K.M.; Freeman, G.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7183.
14. Aders, W.K.; Wagner, H.G.; Bunsenges, B.; *Phys. Chem.* **1973**, 77, 712.
15. Parr, R.G.; Yang, W.; *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press: New York, **1989**.
16. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Zakrzewski, V.G.; Montgomery, J.A.; Stratmann, R.E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J.M.; Daniels, A.D.; Kudin, K.N.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G.A.; Ayala, P.Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J.V.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe,

- M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Andres, J.L.; Gonzalez, C. Head-Gordon, M.; Replogle, E.S.; Pople, J.A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
17. Amos, R.D.; Bernhardsson, A.; Berning, A.; MOLPRO Version 2000.1, **2001**.
  18. Truhlar, D.G.; Isaacson, A.D.; Garret, B.C.; *The Theory of Chemical Reaction Dynamics*, M. Baer: Boca Raton, **1985**, vol. 4, pp 65-137.
  19. Slater, J.C.; *Phys. Rev.* **1930**, 36, 57.
  20. Boys, S.F.; *Proc. R. Soc. (London) A.* **1950**, 200, 542.
  21. Dunning Jr, T.H.; *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
  22. Clementi, E.; Roetti, C.; *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, 14, 177.
  23. Klopper, W.; Kutzelnigg, W.; *J. Mol. Struct.* **1986**, 185, 339.
  24. Almlöf, J.; Taylor, P.R.; *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 551.
  25. Wilson, A.K.; van Mourik, T.; Dunning Jr, T.H.; *J. Mol. Struct.* **1996**, 388, 339.
  26. Kendall, R.A.; Dunning Jr, T.H.; Harrison, R.J.; *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796.
  27. Woon, D.E.; Dunning Jr, T.H.; *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 4572.
  28. Wilson, A.K.; Dunning Jr, T.H.; *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, 8718.
  29. Feller, D.; Peterson, K.A.; *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 154.
  30. Peterson, K.A.; Wilson, K.A.; Woon, D.E.; Dunning Jr, T.H.; *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 251.
  31. Szabo, A.; Ostlund, N.S.; *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill: Nova Iorque, **1982**.
  32. Hehre, W.J.; Radom, L.; Pople, J.A.; Schleyer, P.R.; *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, **1986**.
  33. Simons, J.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 1017.
  34. Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons: Nova Iorque, **1999**.
  35. Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons: Nova Iorque, **2000**.
  36. Ornellas, F. R., em *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, editado por Morgon, N.H.; Coutinho, K.; Livraria da Física: São Paulo, 2007), p 145-169.
  37. Bartlett, R. J.; Stanton, J. F.; *Rev. Comput. Chem.*; **1994**, 5, 65.
  38. Schrödinger, E.; *Ann. Physik.* **1926**, 80, 437.

39. Møller, C.; Plesset, M.S.; *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
40. Bauche, J.; Klapisch, M.; *J Phys B Atom Molec Phys.* 1972, 5, 29.
41. Koopmans, T.; *Physica.* **1934**, 1, 104.
42. Olsen J.; Christiansen, O.; Koch, H.; Jørgensen, P.; *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 5082.
43. Dunning Jr., T.H.; Peterson, K.A.; *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4761.
44. Cremer, D.; He, Z.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6173.
45. Coster, F.; *Nuclear Phys.* **1958**, 7, 421.
46. Kümmel, H.; Lührmann, K.H.; Zabolitzki, J.G.; *Phys. Rep.* **1978**, 1, 36.
47. Feller, D.; *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6104.
48. Halkier, A.; Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Klopper, W.; Olsen, J.; *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 302, 437.
49. Schwartz, C.; *Methods Comput. Phys.* 1963, 2, 241.
50. Kutzelnigg, W.; Morgan, J.D.; *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 4484.
51. Halkier, A.; Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Klopper, W.; Olsen, J.; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 243.
52. Scott, P.A.; Radom, L.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502.
53. Curtiss, L.A.; Raghavachari, K.; Tucks, G.W., Pople, J.A.; *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 1063.
54. Curtiss, L.A.; Raghavachari, K.; Pople, J.A.; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1293.
55. Curtiss, L.A.; Carpenter, J.E.; Raghavachari, K.; Pople, J.A.; *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 9030.
56. Curtiss, L.A.; Redfern, P.C.; Smith, B.J.; Radom, L.; *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5148.
57. Bauschilicher, C.W.; Partridge, H. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 1788.
58. Curtiss, L.A.; Raghavachari, K.; Pople, J.A.; *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 4192.
59. Ochtershi, J.W.; Petersson, G.A.; Montgomery Jr., J.A. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2598.
60. Rossi, J.; Truhlar, D.G.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 234, 64.
61. Siegbahn, P.E.M.; Svensson, M.; Boussard, P.J.E.; *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, 5377.
62. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi,

M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

63. Maple User Manual, Waterloo Maple Inc. **2008**.

64. Hammond, G.S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *77*, 334.

65. E. K. Plyler, *J. Res. Nat. Bureau Stand.* *48*, 281, 1952.

66. B. Ruscic, J. E. Boggs, A. Burcat, A. G. Csaszar, J. Demaison, R. Janoschek, J. M. L. Martin, M. L. Morton, M. J. Rossi, J. F. Stanton, P. G. Szalay, P. R. Westmoreland, F. Zabel, T. Berces, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 573, 2005.

67. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry>. Último acesso em: 05 de janeiro de 2012.

68. Foresman, J.B.; Frisch, E.; *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*; Gaussian Inc.: Pittsburgh, 1996.

69. Lima, J.C.B.; Morgon, N.H.; *Quím. Nova* **2010**, *33*, 195.

70. Sagrillo, P.S.; Jorge, F.E.; Barbieri, P.L.; Fantin, P.A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 1448.