

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

TESE DE DOUTORADO

**Desenvolvimento de Novas Técnicas para o Cálculo de
Átomos, Moléculas e Compostos de Coordenação**

Por Nivan Bezerra da Costa Jr.


Orientador: Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas

RECIFE / PE

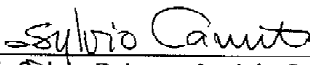
2000

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

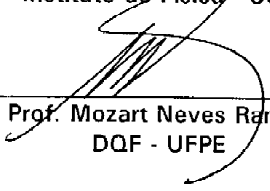
Aprovada:



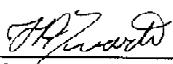
Prof. Alfredo Mayall Simas
DQF - UFPE
(Orientador)




Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto
Instituto de Física - USP



Prof. Mozart Neves Ramos
DQF - UFPE



Prof. Hélio Anderson Duarte
Instituto de Ciências Exatas - ICEX - UFMG



Prof. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama
DQF - UFPE

*Desenvolvimento de Novas Técnicas para o Cálculo
de Átomos, Moléculas e Compostos de Coordenação*

por

Nivan Bezerra da Costa Junior

Departamento de Química Fundamental
CCEN - UFPE
Recife - PE - Brasil
02 de maio de 2000

AGRADECIMENTOS

Quando chegamos nesta etapa, inúmeras pessoas contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho. Portanto, não há como nessas poucas linhas lembrar de todas. Assim, gostaria de agradecer a todos e peço desculpas àqueles não citados.

Em especial ao Prof. Alfredo Mayall Simas pela sua participação na minha formação acadêmica, orientação e incentivos.

Em especial à Marise e aos meninos (Talita, Matheus e Gabriel) pelo carinho, companheirismo e compreensão dos muitos finais de semanas em que os faltei.

Em especial aos meus pais (Nivan e Berenice) e irmãs (Mércia, Kátia e Vânia) pelo enorme carinho que nos une.

Gostaria de agradecer a todos os professores do DQF, em especial a três deles: aos Professores Alfredo Arnóbio de Souza da Gama, Gilberto Fernandes de Sá e Mozart Neves Ramos pelo apoio e incentivos constantes em todas as fases da minha formação acadêmica.

Ao coordenador da pós-graduação do DQF, Prof. Oscar Manoel Loureiro Malta, pelo apoio.

No DQF fizemos vários amigos, muitos colaboraram com idéias, discussões e além de tudo com enorme amizade - obrigado João Bosco, Beate Santos, Thereza Amélia, Roberto Lins, Antonio Vicente, Gerd Bruno, Elizete, Hércio e Gustavo Laureano.

Aos amigos da UFS, em especial à Prof^a Djalma Andrade, amiga de todos os momentos, ao Prof. Carlos Alexandre e ao pessoal do GEQ, em especial à Patricia Soares pelo incentivo.

Ao Chefe e sub-Chefe do Departamento de Química da UFS, Professores Péricles Barreto e Haroldo Dórea, pela liberação de 30 dias para o encerramento deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	2
O MÉTODO DE HARTREE-FOCK	6
INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES	9
MÉTODOS PERTURBATIVOS	12
MØLLER-PLESSET	13
COUPLED-CLUSTER	15
TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	19
CONCEITOS QUÍMICOS	26
CAPÍTULO II	30
MATRIZ DENSIDADE REDUZIDA - DEFINIÇÃO	31
DENSIDADES DE MOMENTO	33
BREVE HISTÓRICO	34
DESCRIÇÃO DAS EQUAÇÕES	37
MÉTODO	41
RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
CAPÍTULO III	52
INTRODUÇÃO	53
O MODELO DE “SPARKLES”	56
PARAMETRIZAÇÃO DO MODELO	57
TESTE DO MODELO	63
ADIÇÃO DE GAUSSIANAS AO MODELO	75

CAPÍTULO IV	82
PERSPECTIVAS FUTURAS	83
O FUNCIONAL DA MATRIZ DENSIDADE REDUZIDA DE ORDEM 1	83
O MODELO DO SPARKLE	85
REFERÊNCIAS	87

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2.1:</i> Variância explicada de cada componente principal, obtida da análise por componentes principais do espaço gerado pelos elementos da matriz $L_{\mu\nu}$ para o caso quádruplo-zeta. _____	44
<i>Tabela 2.2:</i> Valores calculados da energia potencial de estímulo à correlação e da energia de correlação, para os conjuntos duplo, triplo e quádruplo-zeta. Energias em Hartree. _____	46
<i>Tabela 2.3:</i> Matrizes de menor norma e respectivos valores de suas normas nas bases duplo, triplo e quádruplo-zeta. _____	47
<i>Tabela 2.4:</i> Valores das matrizes de Fock, F , e de Fock correlacionadas, F^C . _____	48
<i>Tabela 2.5:</i> Autovalores (energias dos orbitais), autovetores da matriz de Fock e a energia total para o estado fundamental do átomo de He. _____	49
<i>Tabela 2.6:</i> Autovalores (energias dos orbitais) e autovetores da matriz de Fock correlacionada para o estado fundamental do átomo de He. _____	49
<i>Tabela 2.7:</i> Autovetores da matriz I (orbitais naturais) do estado fundamental do átomo de He. _____	49
<i>Tabela 3.1:</i> Resultados do planejamento fatorial 3^2 sobre uma região limitada da superfície de resposta definida pelos parâmetros ALPAMI e AMAMI. _____	60
<i>Tabela 3.2:</i> Distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do $[Eu(acac)_3.o\text{-phen}]$ calculadas com o SMLC/AMI e os correspondentes valores cristalográficos. _____	61
<i>Tabela 3.3:</i> Distâncias interatômicas para os ligantes $o\text{-phen}$ (1,10 fenantrolina) e $acac$ (acetilacetato) do complexo $[Eu(acac)_3.o\text{-phen}]$ calculadas com o SMLC/AMI e seus correspondentes valores cristalográficos. _____	62
<i>Tabela 3.4:</i> Distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do $[Eu(dpm)_3(py)_2]$ calculadas com o SMLC/AMI e os correspondentes valores experimentais. _____	64
<i>Tabela 3.5:</i> Ângulos de ligação do complexo $[Eu(dpm)_3(py)_2]$ calculados com o SMLC/AMI e seus correspondentes valores cristalográficos. _____	65

Tabela 3.6: Resultados do planejamento fatorial 3^2 sobre uma região limitada da superfície de resposta definida pelos parâmetros ALPAMI e AMAMI.	67
Tabela 3.7: Distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do $[Eu(dpm)_3(terpy)]$ calculadas com o SMLC/AMI e os correspondentes valores cristalográficos.	68
Tabela 3.8: Ângulos de ligação do poliedro de coordenação do $[Eu(dpm)_3(terpy)]$ (isômero 2) calculados com o SMLC/AMI e os correspondentes valores cristalográficos.	69
Tabela 3.9: Distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do $[Eu(dpm)_3(dmto)]$ calculadas com o SMLC/AMI e os correspondentes valores cristalográficos.	72
Tabela 3.10: Ângulos de ligação do complexo $[Eu(dpm)_3(dmto)]$ calculados com o SMLC/AMI e os correspondentes resultados cristalográficos.	73
Tabela 3.11: Valores médios dos parâmetros estruturais dos ligantes dpm e py no complexo $[Eu(dpm)_3(py)_2]$ calculados com o SMLC/AMI e os correspondentes resultados cristalográficos.	73
Tabela 3.12: Valores médios dos parâmetros estruturais dos ligantes dpm e dmto no complexo $[Eu(dpm)_3(dmto)]$ calculados com o SMLC/AMI e os correspondentes resultados cristalográficos.	74
Tabela 3.13: Distâncias dos átomos dos ligantes ao íon central no complexo $Eu(dpm)_3(py)_2$.	75
Tabela 3.14: Arestas do poliedro de coordenação do complexo $Eu(dpm)_3(py)_2$.	76
Tabela 3.15: Desvios médios das distâncias nos poliedros de coordenação.	77

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Energia de um átomo modelo, B e de seus vários íons, B^- , B^+ . _____ 28
- Figura 2.1:** Relação entre as várias funções no espaço do momento e da posição. _____ 34
- Figura 2.2:** Gráfico dos escores dos elementos do triângulo superior das matrizes aceitáveis para o estado fundamental e para os dois estados excitados singletos no espaço das componentes principais. _____ 43
- Figura 2.3:** Gráfico dos escores dos elementos do triângulo superior das matrizes aceitáveis para o estado fundamental, obtido com um conjunto de funções de base triplo-zeta no espaço das componentes. _____ 45
- Figura 2.4:** Gráfico dos elementos do triângulo superior das matrizes aceitáveis para o estado fundamental, obtido com um conjunto de funções de base duplo-zeta. _____ 46
- Figura 2.5:** Representação da energia orbital obtida dos cálculos: Hartree-Fock (preto) e da matriz de Fock correlacionada (vermelho). _____ 50
- Figura 3.1:** Um conversor molecular de luz. _____ 54
- Figura 3.2:** Poliedro de coordenação do complexo $[Eu(acac)_3 \cdot o\text{-phen}]$, um antiprisma quadrado ligeiramente distorcido. Os índices numéricos identificam os átomos. _____ 58
- Figura 3.3:** Contornos de três regiões da superfície de resposta, exploradas com o método simplex para otimizar os parâmetros ALPAMI e AMAMI, que definem o "Sparkle". Os números próximos dos pontos representam os valores da função resposta. _____ 59
- Figura 3.4:** Representação dos ligantes $o\text{-phen}$ (1,10-fenantrolina) e $acac$ (acetilacetato) do complexo $[Eu(acac)_3 \cdot o\text{-phen}]$. Os índices numéricos identificam os átomos. _____ 62
- Figura 3.5:** Poliedro de coordenação do complexo $[Eu(dpm)_3 \cdot (py)_2]$, um antiprisma quadrado ligeiramente distorcido. Os índices numéricos identificam os átomos. _____ 63

Figura 3.6: Poliedro de coordenação do complexo $[Eu(dpm)_3.terpy]$, um prisma trigonal com três pirâmides sobre suas faces retangulares. Os índices numéricos identificam os átomos.	70
Figura 3.7: Poliedro de coordenação do complexo $[Eu(dpm)_3(dmt0)]$, um octaedro em que uma das pirâmides foi substituída por uma cunha. Os índices numéricos identificam os átomos.	71
Figura 3.8: Representação dos ligantes dpm , $dmt0$ e py . Os índices numéricos identificam os átomos.	74
Figura 3.9: Espectros de absorção do complexo $Eu(picno)_3 terpy$.	78
Figura 3.10: Representação do complexo $[Eu\subset Bipy.Bypi.Bypi]$.	80
Figura 4.1: Diagrama representando o comportamento: (a) da energia com o parâmetro λ , (b) do número de ocupação com o parâmetro λ , (c) da energia com o número de ocupação.	85
Figura 4.2: Diagrama do comportamento desejado da energia ao popular os orbitais de mais alta energia. As curvas em vermelho, azul e preto representam: em vermelho, a energia de Hartree-Fock; em azul, a energia do potencial de estímulo à correlação que gostaríamos de ter; em cinza, a energia correspondente ao nosso hamiltoniano completo. O ponto indicado representa a situação de mínimo de energia e corresponde à situação em que os números fracionários de ocupação são idênticos aos dos orbitais naturais do cálculo CI completo realizado na mesma base.	86

RESUMO

Neste trabalho, procuramos introduzir uma metodologia para o cálculo de átomos e moléculas baseada em funcionais sobre a matriz densidade reduzida de ordem 1, funcionais estes que atuam, portanto, no conjunto de orbitais naturais e números de ocupação do sistema atômico ou molecular. Para isto, derivamos um conjunto de equações bem similares às equações de Hartree-Fock, colocando mais um potencial nas equações, o qual denominamos de potencial de estímulo à correlação. Em seguida, aplicamos as equações ao átomo de hélio, o sistema atômico mais simples que apresenta correlação eletrônica. Neste trabalho, mostramos que tal potencial apresenta propriedades importantes, pois é capaz de reproduzir todos os orbitais naturais e a energia total obtidos de um cálculo CI completo. Mostrou-se ainda que todas as matrizes de estímulo à correlação que resolvem o problema pertencem a um espaço geométrico convexo. Neste espaço, dentre todas as matrizes, escolhemos a matriz que tem a norma mínima para, a partir da mesma, tentar obter o funcional de estímulo à correlação. Como perspectiva futura, resta agora buscar a forma analítica para o funcional.

Na segunda parte deste trabalho, procuramos desenvolver técnicas para o cálculo mecânico-quântico de compostos de coordenação formados por ligantes orgânicos com íons lantanídeos. Para isso, considerando que as ligações entre os íons lantanídeos e seus ligantes possuem um caráter essencialmente eletrostático, propomos representar os íons lantanídeos, nos cálculos semi-empíricos AM1, como um “sparkle” - uma espécie puramente iônica, sem orbitais, usada em cálculos semi-empíricos e definida por um potencial atrativo coulômbico, superposto a um potencial repulsivo exponencial. Para a parametrização do modelo do sparkle/1, utilizamos a geometria conhecida do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{o-phen}]$ (*acac* = acetilcetonato, *o-phen* = 1,10 - fenantrolina) de número de coordenação oito. Ao término da otimização dos parâmetros e na geometria de mínimo, as distâncias do

complexo apresentaram um desvio médio de 0.13\AA em relação aos dados cristalográficos.

Visando reduzir ainda mais os desvios observados nos poliedros de coordenação calculados, propusemos uma modificação no potencial repulsivo do “Sparkle” adicionando ao mesmo duas gaussianas esféricas (Sparkle/2). Após varrer vários pontos da nova superfície de resposta, constatamos que a adição das gaussianas levou a uma significativa redução dos desvios das distâncias metal-ligante no poliedro de coordenação para um valor máximo de $0,06\text{\AA}$. Subseqüentemente, constatamos que o nosso modelo mostrou uma boa capacidade de previsão da geometria destes compostos com resultados semelhantes para complexos com outros números de coordenação como sete e nove.

ABSTRACT

In this work, we sought to introduce a methodology for the calculation of atoms and molecules based on functionals over the first-order reduced density matrix. Such functionals act therefore on the set of atomic or molecular natural orbitals and their respective occupation numbers. As such, we derived a set of equations similar to the Hartree-Fock ones by adding a new potential to them, which we have named the correlation stimulus potential. Subsequently, we have applied the equations to the helium atom - the simplest atomic system which displays electron correlation. Furthermore, in this work we showed that such potential displays important properties - for it is capable of yielding all natural orbitals and the total energy as obtained from a full CI calculation. Moreover, we also showed that all correlation stimulus matrices, which solve the problem, belong to a convex geometric space. In this space, among all such matrices, we have chosen the one that presents the smaller norm to try to obtain, from it, the correlation stimulus functional. As a future perspective, what remains to be done is a search for an analytical form for such functional.

In the second part of this work we sought to develop techniques for the quantum-mechanical calculation of coordination compounds formed by organic ligands with lanthanide ions. Considering that the bonds between the lanthanide ions and their ligands possess an essentially electrostatic character, we propose to represent the lanthanide ions, within the AM1 semi-empirical calculations, as sparkles: a purely ionic species, without orbitals and defined by a coulombic attractive potential superimposed to an exponential repulsive potential. For the parameterization of the sparkle/1 model we used the geometry of the known complex [Eu(*acac*)₃o-phen] (*acac* = acetylacetonate, o-phen = 1,10 – phenantroline) which possesses a coordination number of eight. After termination of the parameters

optimization process and at the complex minimum geometry, the distances presented an average deviation of 0.13Å when compared to the crystallographic data.

Aiming at reducing further the observed deviations in the computed coordination polyhedra, we proposed a modification in the Sparkle repulsive potential by adding to it two spherical Gaussians (Sparkle/2). After sweeping over various points of the new response function, we verified that the addition of the Gaussians led to a significant reduction of the metal-ligand distance deviations in the coordination polyhedron to a maximum value of 0.06Å. Subsequently, we verified that our model showed a good geometry predictive ability with similar results for complexes with different coordination numbers, like seven or nine.

INTRODUÇÃO

Capítulo I

INTRODUÇÃO

Nos primórdios da química teórica, as dificuldades matemáticas encontradas para resolver a equação de Schrödinger, não relativística, independente do tempo, na aproximação de Born-Oppenheimer, impediram que resultados quantitativos fossem obtidos para problemas de interesse químico. Apesar disso, os resultados quantitativos obtidos para sistemas simples [Heitler e London, 1927] foram muito importantes e levaram inclusive a uma compreensão mais sofisticada da natureza da ligação química. O aparecimento de computadores com velocidades de processamento e capacidade de armazenamento cada vez maiores, juntamente com a evolução dos algoritmos nestas últimas décadas, proporcionaram à química teórica a capacidade de produzir resultados com boa concordância qualitativa e quantitativa com os dados experimentais [Curtiss *et al.*, 1998; Johnson *et al.*, 1993], conquistando assim, cada vez mais, a confiança dos usuários.

Os métodos mais utilizados na química teórica se dividem basicamente em duas linhas principais: os que usam dados empíricos (mecânica molecular e semi-empíricos) e os que não os usam (*ab initio* e os baseados na teoria do funcional da densidade). A grande vantagem dos que usam dados empíricos frente aos que não os usam é que os cálculos são muito mais rápidos, podendo assim ser aplicados a grandes sistemas tais como polímeros e moléculas biológicas. A desvantagem é que a sua exatidão está ligada ao conjunto de treinamento utilizado para a obtenção dos parâmetros, o que em princípio dificulta o estudo de estruturas não inclusas no conjunto de treinamento, como, por exemplo, compostos que são dificilmente detectados experimentalmente, tal como intermediários de vida curta.

Os métodos de mecânica molecular [Jensen, 1999] têm seus fundamentos construídos com base em conceitos clássicos e são extremamente rápidos. Por isso, são amplamente aplicados a problemas biológicos atualmente. Alguns dos métodos de mecânica molecular possuem exatidão próxima às dos melhores métodos *ab initio*, particularmente para hidrocarbonetos. Infelizmente, esses métodos são parametrizados principalmente para sistemas no estado fundamental e para situações de ligações comuns. Devido à sua natureza, são incapazes

de representar ligações pouco usuais e também processos que envolvam formação e quebra de ligações - propriedades que são de natureza essencialmente quântica.

Os métodos *ab initio* [Szabo,1982; Jensen,1999], por sua vez, procuram encontrar a solução da equação de Schrödinger sem ter que recorrer a aproximações no Hamiltoniano eletrônico e a dados experimentais prévios. As aproximações são feitas na função de onda - o tipo da função definindo o nível de aproximação. A função mais simples descreve aproximadamente 95% da energia total, mas os 5% restantes são de fundamental importância para obter uma superfície de energia potencial com qualidade suficiente para a análise de mecanismos de reação química. Por outro lado, há funções mais complexas que chegam a descrever cerca de 99,5% da energia total, porém o custo deste ganho é pago com um aumento assustador no tempo computacional. Cálculos *ab initio* com este grau de exatidão ficam assim restritos a sistemas pequenos.

Os métodos semi-empíricos [Stewart, 1990a; Zerner, 1991] usam parâmetros experimentais como os métodos de mecânica molecular e têm natureza quântica da mesma forma que os métodos *ab initio*. Estes ganham velocidade anulando várias integrais de pequeno valor que aparecem na aplicação da mecânica quântica a sistemas moleculares e substitui outras integrais, que são interpretadas fisicamente por parâmetros ajustados para reprodução de resultados experimentais e/ou *ab initio*. Os parâmetros, conseqüentemente, compensam vários erros introduzidos pelas aproximações, produzindo resultados com boa concordância com os dados experimentais e *ab initio*. A velocidade dos métodos semi-empíricos, mesmo assim, ainda não é comparável com a dos métodos da mecânica molecular, mas a sua natureza quântica o torna apto a descrever quebra e formação de ligações, estrutura do estado de transição, polarizabilidades, hiperpolarizabilidades e propriedades eletrônicas em geral.

A teoria do funcional da densidade [Parr, 1989, Dreizler,1990] surgiu como uma alternativa simples para a equação de Schrödinger na descrição de sistemas moleculares, sem recorrência a dados experimentais. Nesta teoria, em princípio podemos obter a energia total exata do sistema molecular aplicando um funcional numa densidade eletrônica de partida ao invés de atribuir um valor inicial para a função de onda eletrônica de muitos elétrons. Uma simplificação drástica e admirável: a equação para um sistema de N elétrons e portanto com $3N$ coordenadas espaciais independentes é reduzida a um problema em três dimensões apenas. O

problema aqui é que até o presente momento não conhecemos a forma exata deste funcional da densidade eletrônica e nos falta o conhecimento de uma maneira sistemática de melhorar os funcionais existentes. Mas, assim mesmo, nas últimas décadas surgiram funcionais aproximados que estão cada vez mais próximos dos valores exatos [Becke,1996, Perdew *at al.*, 1992]. Esta dificuldade de desenvolver os funcionais, infelizmente, tem limitado o uso da teoria do funcional da densidade para sistemas onde uma exatidão mais modesta é aceitável ou para sistemas onde os cálculos *ab-initio* mais exatos não são aplicáveis.

Como foi visto até o momento, os químicos teóricos procuram desenvolver métodos com o intuito de descrever desde moléculas pequenas a macromoléculas com um grau de exatidão cada vez melhor, dois objetivos que muitas vezes parecem ser antagônicos. De fato, os métodos *ab initio* mais exatos são restritos a moléculas muito pequenas e a exatidão dos semi-empíricos e dos métodos de mecânica molecular, em geral, é restrita a um conjunto limitado de moléculas. A teoria do funcional da densidade consegue ter uma aplicação muito maior que os métodos *ab initio* tradicionais, até mesmo em uma parte da tabela periódica em que os cálculos *ab initio* têm uma grande dificuldade: os compostos com metais de transição, mas o desenvolvimento de funcionais exatos ainda é um grande ponto de interrogação.

Verifica-se que todo o esforço dirigido na busca de melhorar os algoritmos dos métodos existentes e a procura por métodos alternativos estão sendo compensados devidamente a cada dia à medida que mais e mais químicos estão usando programas computacionais produzidos por químicos teóricos como uma ferramenta complementar em seus laboratórios para simular reações e propriedades de moléculas de seu interesse, como: mapas de conformação de moléculas, estruturas moleculares, espectros rotacionais, vibracionais, eletrônicos, funções de estado termodinâmicas, hidratação de íons em solução e superfícies de energia potencial. Isto já é uma realidade para a química orgânica, pois estes métodos já são bem estabelecidos para os elementos das primeiras filas da tabela periódica.

Porém, ainda não satisfeitos, os químicos teóricos continuam a desenvolver novos métodos e novos modelos que possibilitem um estudo seguro de reações químicas. Ou seja, métodos que produzam erros inferiores a $2,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ na superfície de potencial e que sejam aplicados a sistemas pequenos e grandes com ou sem elementos dos períodos mais profundos da tabela periódica.

Neste trabalho, buscamos desenvolver um método que não usa dados experimentais para determinar a energia total de um sistema de dois elétrons (átomo de hélio), uma ponte entre sistemas simples com um único elétron e sistemas complexos com vários elétrons. Tal método obtém o valor da energia eletrônica total a partir de um valor inicial para a matriz densidade reduzida de ordem 1. Esta variável é mais complexa que a densidade eletrônica, mas é muito mais simples do que a função de onda de N -elétrons. Enquanto na teoria do funcional densidade não se conhece o funcional da energia cinética exato, na teoria do funcional da matriz 1 o conhecemos - resumindo-se o problema à tentativa de encontrar o funcional exato para interação direta entre os elétrons.

Apesar de todo o desenvolvimento da química teórica, determinar propriedades de complexos lantanídicos ainda é um desafio, um tratamento adequado exige no mínimo a introdução de efeitos relativísticos. Entretanto, é usualmente aceito pelos químicos inorgânicos que os orbitais f praticamente não participam das ligações metal-ligante, a ligação é quase que puramente eletrostática. Ou seja, há uma boa possibilidade de os orbitais f não influírem diretamente na geometria dos ligantes. Fundamentado com base nesta idéia, propomos neste trabalho um modelo químico quântico para a descrição da geometria de complexos de lantanídeo com ligantes orgânicos, onde o lantanídeo é representado por um “sparkle”, uma espécie puramente iônica sem orbitais usada em cálculos semi-empíricos.

Neste capítulo, descreveremos brevemente alguns dos métodos mais utilizados na atualidade pelos químicos computacionais ou teóricos. No próximo capítulo, abordaremos o nosso trabalho no desenvolvimento de um método de cálculo baseado na teoria da matriz densidade reduzida de ordem 1 e, no capítulo 3, contaremos minuciosamente todo o desenvolvimento do modelo semi-empírico para o cálculo de geometrias dos complexos de Európio mostrando várias aplicações do modelo.

O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

Tradicionalmente, tratamos sistemas moleculares e atômicos utilizando a equação de Schrödinger, não relativística, independente do tempo, $\hat{H}\Psi = E\Psi$, onde o hamiltoniano, \hat{H} , descreve as partículas do sistema, seu autovalor, E , é a energia total do sistema, Ψ , é a sua autofunção, a qual contém todas as informações sobre o sistema representado por \hat{H} .

O problema é que não sabemos resolver a equação exatamente para sistemas de interesse químico. Ou seja, não conseguimos obter Ψ com exatidão necessária para estes sistemas. Só encontramos a solução exata para sistemas muito simples tais como o rotor rígido, o oscilador harmônico e o átomo de hidrogênio. Para tratar os problemas químicos de real interesse, utilizamos várias aproximações, as quais caracterizam os diversos métodos da química quântica.

Na maioria das aplicações químicas, os métodos utilizam a técnica da separação de variáveis na resolução da equação de Schrödinger molecular, assumindo que a função de onda completa pode ser aproximada para um produto de duas funções: uma dependendo explicitamente apenas das coordenadas dos núcleos e outra dependendo explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos. Esta aproximação atribuída a Born e Oppenheimer possibilita escrever o problema completo em dois: um problema eletrônico e um nuclear.

A resolução da equação de Schrödinger, mesmo na aproximação de Born-Oppenheimer, ainda é uma tarefa extremamente complicada para sistemas químicos. No caso da função de onda nuclear, a aproximação do oscilador harmônico para o estado vibracional fundamental e mesmo para os primeiros estados excitados, é considerada útil e é empregada de forma genérica. Já para o caso da função de onda eletrônica, o ponto de partida para sua obtenção, em geral, é o método de Hartree-Fock. Neste, aproxima-se a função de onda de um sistema de N elétrons para um produto de N funções de um elétron (spinorbitais) anti-simetrizada com referência à troca de duas quaisquer das coordenadas eletrônicas e de spin, isto é, escreve-se a função de onda como um único determinante de Slater contruído a partir de N spinorbitais. Esta aproximação é conhecida como a aproximação da partícula independente, uma vez que a probabilidade de encontrar

simultaneamente quaisquer duas ou mais partículas fica sendo o produto das probabilidades individuais de encontrar cada partícula, caracterizando assim, uma independência estatística entre os eventos associados.

A obtenção da função de onda eletrônica de Hartree-Fock na aproximação de Born-Oppenheimer é um problema matematicamente bem definido - a função de onda eletrônica exata de Hartree-Fock representa uma aproximação à função de onda eletrônica exata. Neste modelo, o elétron não sente os efeitos individuais e diretos de cada um dos outros, mas sim o efeito de um campo médio gerado pelos demais $N - 1$ elétrons.

A determinação de cada um dos spinorbitais do determinante de Slater é feita variando-se sistematicamente cada um deles, impondo geralmente a restrição de que tais funções permaneçam por ser ortonormais entre si. Tal procedimento busca encontrar o conjunto de spinorbitais que minimizam o valor esperado da energia eletrônica total de acordo com o princípio variacional. O que resulta nas equações íntegro-diferenciais de um elétron, conhecidas como as equações de Hartree-Fock. Esta aproximação, portanto, substitui o problema de resolver uma única equação íntegro-diferencial de N elétrons, pela resolução de $\frac{N}{2}$ equações íntegro-diferenciais de um elétron, Hartree-Fock restrito, geralmente usado para o caso de um sistema com um número par de elétrons, ou N equações íntegro-diferenciais, Hartree-Fock irrestrito, usado geralmente para o caso de sistemas com um número ímpar de elétrons. No Hartree-Fock restrito, considera-se que a parte espacial do spinorbital é a mesma tanto para o spin α como para o β . No caso do Hartree-Fock irrestrito, a função espacial associada ao spin α pode ser diferente da função associada ao spin β , dando uma maior flexibilidade à função de onda.

Da derivação das equações de Hartree-Fock, surge o operador de Fock, o qual atua sobre uma única partícula e tem como autofunção o spinorbital e como autovalor a energia orbital. O potencial de Fock é formado pelo operador hamiltoniano do caroço e pelos operadores coulombiano e de troca. O operador do caroço descreve o movimento do elétron no campo dos núcleos; o operador coulombiano representa o potencial eletrostático clássico; o operador de troca não tem um análogo clássico - este aparece como consequência da anti-simetria na função de onda total e representa a energia de estabilização atribuída para os elétrons de mesmo spin. Como este potencial depende das soluções de cada uma das equações, estas são resolvidas

iterativamente. Ou seja, sugere-se inicialmente um conjunto de funções de um elétron e calcula-se o potencial. Depois, resolve-se uma a uma das equações obtendo-se um novo conjunto de funções de um elétron e daí calcula-se novamente o potencial e assim o processo se repete até que os spinorbitais e o potencial de Fock não mudem significativamente com respeito aos da etapa anterior, ou seja, até que a auto-consistência seja alcançada.

As equações de Hartree-Fock foram inicialmente resolvidas usando procedimentos numéricos. Para tornar o método computacionalmente mais rápido, a solução encontrada foi expandir as funções de um elétron em uma série de funções conhecidas como funções de base. Com isto, as equações se tornaram equações algébricas [Roothaan, 1951], podendo ser bem mais facilmente resolvidas com as técnicas da álgebra linear. Por outro lado, as equações passam agora a depender do conjunto de base. Este é o custo para tornar factível a abordagem aos sistemas de interesse químico: desiste-se da solução exata de Hartree-Fock, uma vez que na prática o conjunto de base nem mesmo é completo. Entretanto, no limite de um conjunto completo, os resultados serão idênticos aos obtidos por métodos numéricos; esta é conhecida como a energia limite de Hartree-Fock. Ou seja, quanto mais próximo for o conjunto de base de um conjunto completo, mais perto estará sua energia calculada da energia limite de Hartree-Fock.

A energia de Hartree-Fock exata não é a energia exata da equação de Schrödinger, mas descreve a maior parte da energia eletrônica total. De fato, para o átomo de hélio, por exemplo, a energia de Hartree-Fock descreve 98,6% da energia eletrônica exata. A diferença entre a energia exata e a energia de Hartree-Fock é definida como a energia de correlação eletrônica e a diferença entre as propriedades exatas e as propriedades de Hartree-Fock são normalmente atribuídas principalmente à correlação eletrônica. O nome correlação eletrônica vem do fato de que os eventos envolvendo dois ou mais elétrons deixam de ser independentes e suas probabilidades não podem mais ser descritas como um produto entre probabilidades de eventos individuais que ocorrem simultaneamente.

Caso nosso interesse fosse energias totais, até que o método de Hartree-Fock poderia ser útil. Porém, nosso interesse é a química e, para a química, o importante não são as energias absolutas, mas as diferenças de energia (energia de dissociação, energia de excitação, barreira de ativação entre outras). Por exemplo, a energia de correlação representa apenas 4% da energia total da molécula de hidrogênio. Enquanto isso, a correlação eletrônica representa 89% da

diferença entre a energia total da molécula de hidrogênio e a energia total dos átomos isolados, ou seja, 89% da energia de ligação.

A solução algébrica de Hartree-Fock fornece um conjunto de spinorbitais. Os N primeiros de energia mais baixa são denominados ocupados e constituem o determinante de Slater do estado fundamental Hartree-Fock. Os demais são conhecidos como orbitais desocupados ou virtuais. A partir do determinante que representa o estado fundamental Hartree-Fock pode-se produzir vários outros determinantes substituídos, ou seja, configurações. Basta substituir um ou mais dos orbitais ocupados por orbitais virtuais. As configurações geradas com uma única substituição são denominadas “excitações simples”; as produzidas por duas substituições simultâneas constituem as “excitações duplas” e assim por diante. Estes determinantes são essenciais nos cálculos da energia de correlação pelos métodos mais consagrados em química quântica: Interação de Configurações, Teoria de Perturbação Møller-Plesset e *Coupled Clusters*.

INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

O método de interação de configurações (CI) é a maneira mais simples e possivelmente a técnica mais geral para se introduzir o efeito de correlação eletrônica. Neste método é possível obter, em princípio, a energia exata do estado fundamental e de todos os excitados. Basta, para isso, expandir a função de onda exata sobre um conjunto completo de funções de N -elétrons. Tradicionalmente, tal conjunto de funções é formado por todos os determinantes substituídos gerados a partir da função de onda do estado fundamental Hartree-Fock. Os coeficientes da expansão são obtidos de maneira variacional e determinam a contribuição de cada um dos determinantes substituídos.

Na prática, como o conjunto de funções de um elétron que gera a função de Hartree-Fock não é completo, a totalidade dos determinantes substituídos obtidos também não formará um conjunto de base completo. De qualquer forma, a energia que resulta de um cálculo considerando todas as configurações possíveis na base, o CI completo, é o melhor resultado

possível dentro dos limites do conjunto de base de um elétron. É importante mencionar que quanto mais próximo o conjunto de base for de um conjunto completo, mais próximo da energia exata estará a energia do cálculo CI completo. Assim, este resultado serve como um ponto de referência para julgar todas as outras aproximações na mesma base [Hylleraas e Undheim, 1930].

Para diminuir a exigência computacional durante os cálculos, normalmente incluímos no cálculo CI só as configurações que têm a mesma simetria do estado no qual temos interesse (configurações com diferentes simetrias, espacial ou de spin, não se misturam). A função de onda do estado fundamental Hartree-Fock não se mistura diretamente com configurações representadas por determinantes com substituições simples, triplas, quádruplas e de ordens superiores. No caso das substituições simples, a explicação resulta do teorema de Brillouin. Quanto às demais, são devidas ao fato de o hamiltoniano molecular consistir numa soma de operadores que agem em um e dois elétrons, acarretando na anulação dos elementos de matriz que diferem em mais de dois spin-orbitais.

Uma desvantagem do método CI completo é que o número de determinantes possíveis de serem gerados cresce fatorialmente com o tamanho do conjunto de base, mesmo que um número significativo destes determinantes possa ser eliminado da expansão pelas condições de simetria. Como consequência, temos que o cálculo CI completo não é exequível para sistemas moleculares ou atômicos de muitos elétrons descritos por um conjunto de base de tamanho de moderado a grande.

Uma maneira de tornar o problema prático é truncar a expansão da função de onda do CI completo, incluindo apenas os determinantes com menor número de substituições, gerados a partir do estado fundamental Hartree-Fock. O tratamento mais simples é o CI-S, o qual inclui na expansão apenas os determinantes com substituições simples. Este mantém inalterada a energia de Hartree-Fock para o estado fundamental, mas influencia as propriedades de um elétron, tal como distribuição de carga e é fundamental para o cálculo do espectro eletrônico de moléculas.

O CI mais simples, que contribui para a melhoria da energia do estado fundamental Hartree-Fock, é o CI-D, o qual só leva em conta os determinantes com substituições duplas. O mais usado é o que leva em conta apenas as substituições simples e duplas, CI-SD. Neste último caso, embora as substituições simples não contribuam diretamente para a função de onda do estado fundamental como as substituições duplas, elas participam via interações com as duplas.

Portanto, como a participação é indireta, as contribuições das substituições simples para abaixar a energia são bem menores do que as contribuições das duplas. CI-SD é uma técnica onde o custo computacional é similar ao do CI-D; ambos aumentam com a sexta potência do tamanho da base.

O método CI-SD, como todo CI, é variacional. Característica bastante desejável, pois a avaliação analítica das derivadas da energia ficam bem mais simples [Brooks *at al.*, 1980]. O teorema variacional assegura que a energia CI-SD não pode ser menor do que a energia exata. Porém, não obedece outra propriedade bastante requerida pelos químicos, a extensividade. Isto é, a energia não aumenta linearmente com o aumento do sistema, o que implica que a energia CI-SD de duas moléculas infinitamente afastadas difira da soma das energias de cada uma das moléculas consideradas isoladamente. Vejamos, como exemplo, a descrição de um sistema constituído de dois átomos de hélio afastados infinitamente, He_a e He_b . O cálculo CI-SD com um conjunto de base completo descreve exatamente a energia de um átomo de He isolado, logo $E_a = E_b$. Para um sistema de dois elétrons, como o He, o CI completo é idêntico ao CI-SD. O sistema como um todo possui quatro elétrons, assim o CI-SD não é completo e a energia é maior do que a energia exata, $E_a + E_b$.

A falta de extensividade dificulta a descrição da correlação eletrônica nos cálculos CI-SD à medida que o tamanho do sistema aumenta. De fato, os cálculos CI-SD para moléculas com elementos da primeira e segunda fila da tabela periódica com até 10 elétrons descrevem cerca de 94% da energia de correlação dentro dos limites do conjunto de base de um elétron; para moléculas com até 20 elétrons a energia de correlação descrita pelo método CI-SD é cerca de 86% e para moléculas com 50 elétrons cai para cerca de 61%.

A introdução dos determinantes com substituição tripla na expansão dá origem ao CI-SDT, o qual apresenta um custo computacional bem maior que o custo do CI-SD, cresce com a oitava potência do tamanho da base. O próximo nível de contribuição para a melhoria da energia é alcançado com a introdução dos determinantes com substituições quádruplas, o CI-SDTQ. Neste tipo de cálculo, o custo computacional aumenta com a décima potência do tamanho da base. Cálculos CI-SDTQ são praticamente extensivos para moléculas pequenas contendo até 50 elétrons e seus resultados são bem próximos do resultado do CI completo na mesma base. Contudo, cálculos CI-SDTQ só apresentam bons resultados com o uso de bases

relativamente grandes, o que acarreta em um grande número de configurações na expansão. Isto inviabiliza o uso rotineiro deste tipo de cálculo.

A falta de extensividade não é uma particularidade do CI-SD, mas de todos os CIs truncados. Esta dificuldade é possivelmente a razão dos cálculos CIs terem perdido espaço para outros métodos correlacionados. Entretanto, cálculos CI ainda são os preferidos entre os cálculos correlacionados para estados excitados. Há várias propostas para corrigir o erro de extensividade na energia CI-SD. A mais utilizada é a de Langhoff e Davidson [Langhoff e Davidson, 1974] na qual as contribuições das substituições quádruplas são aproximadas por $\Delta E_Q = \Delta E_{CI-SD} \cdot (1 - C_0^2)$, onde ΔE_{CI-SD} é a energia de correlação CI-SD e C_0 é o coeficiente do determinante de referência na função de onda CI-SD normalizada (neste caso, o determinante de Hartree-Fock para o estado fundamental). Tal equação procura estimar o efeito dos determinantes com substituições de mais alta ordem a partir da energia de correlação CI-SD multiplicada por um fator que representa a importância do determinante da função de referência. Esta correção superestima a contribuição dos determinantes de mais alta ordem para sistemas com poucos elétrons.

MÉTODOS PERTURBATIVOS

Uma maneira muito utilizada nestas últimas décadas para se obter a energia de correlação de sistemas atômicos e moleculares é via um tratamento perturbativo. O teorema de *linked cluster* [Goldstone, 1957, Brueckner, 1955] assegura que a teoria da perturbação de Møller-Plesset [Levine, 1991] e a teoria de *Coupled-Cluster* [Bartlett, 1995] são extensivas, mesmo quando truncadas. Estas teorias, entretanto, não são variacionais. Em contraste, o método de interação de configurações é variacional, mas só é extensivo quando todos os possíveis determinantes substituídos estão incluídos na expansão da função de onda exata. O custo computacional deste método, apesar de todo o avanço tecnológico, infelizmente ainda é elevado.

MØLLER-PLESSET

A teoria de perturbação de Møller-Plesset é basicamente uma aplicação da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger a um sistema de N -elétrons não levando-se em conta as parcelas que são proporcionais a N^2 , parcelas *unlinked*, uma vez que as parcelas *unlinked* se cancelam entre si, não precisando desse modo ser calculadas.

Nesta teoria, o Hamiltoniano de ordem zero é o de Hartree-Fock e a perturbação relativa à correlação eletrônica é a diferença entre o Hamiltoniano exato e o de Hartree-Fock. Portanto, todos os determinantes de Slater construídos a partir dos spinorbitais gerados das equações de Hartree-Fock são autofunções do Hamiltoniano de ordem zero com autovalor igual à soma das energias orbitais dos spin-orbitais, respectivos.

A teoria de perturbação de Møller-Plesset é geralmente utilizada para corrigir o estado fundamental Hartree-Fock nas proximidades da posição de equilíbrio, uma vez que, nessas condições, a aproximação Hartree-Fock normalmente é um bom ponto de partida. Inicialmente, a função de onda e a energia exata, dentro do limite da base, são expandidas numa série de potências. O primeiro termo da série é o de ordem zero, o segundo de primeira ordem, o terceiro de segunda ordem e assim sucessivamente. A energia de ordem zero é o próprio autovalor do Hamiltoniano Hartree-Fock, já a energia Hartree-Fock é a energia de ordem zero mais a contribuição de primeira ordem.

As correções à energia Hartree-Fock só ocorrem, portanto, a partir da correção de segunda ordem. A k -ésima correção à energia decorre da interação do determinante do estado de referência, em geral o estado fundamental Hartree-Fock, com a correção $(k-1)$ -ésima na função de onda. Uma vez que o Hamiltoniano molecular não possui parcelas que agem simultaneamente em mais de dois elétrons, só determinantes com substituições simples e duplas podem contribuir diretamente para a correção na energia [Szabo e Ostlund, 1996]. Entretanto, as configurações com substituições simples não interagem com o estado fundamental, conforme o teorema de Briollouin. Assim, os determinantes com substituição dupla são os únicos que contribuem para as correções de segunda e terceira ordem à energia. Uma vez que, para as correções de ordem superiores os outros determinantes substituídos contribuem indireta via interação com os

determinantes com substituições duplas. Para as correções de quarta e quinta ordem contribuem os determinantes com substituições simples, duplas, triplas e quádruplas.

A teoria de perturbação procura assegurar que as contribuições mais importantes estejam incluídas. Assim, a importância dos determinantes com substituição dupla é evidente, já que os mesmos contribuem até a correção de terceira ordem. Substituições simples, triplas e quádruplas são em seguida as mais importantes, justo porque são elas que aparecem na correção de quarta e quinta ordem.

Os primeiros cálculos que levaram em conta a correção de quarta ordem ressaltaram imediatamente a importância de algumas dessas contribuições, as quais não eram bem entendidas. Por exemplo, percebeu-se que os determinantes com substituições simples, apesar de contribuírem moderadamente, tinham sua importância. Percebeu-se também que parcelas *unlinked* de excitações quádruplas se cancelam com parcelas *unlinked* de excitações duplas. Mas, na verdade, o fato mais marcante foi observar que as contribuições advindas das excitações triplas não eram desprezíveis. Desta forma, não poderiam ser desprezadas de uma maneira numericamente justificável em qualquer tratamento de correlação eletrônica, mesmo que sejam as excitações triplas aquelas que demandam um maior tempo computacional.

O cálculo MP2 (*Møller-Plesset* segunda ordem), entre os métodos tradicionais que procuram calcular a energia de correlação em química quântica, é hoje o de uso mais freqüente. A provável razão para isto é que o cálculo MP2 para a maioria dos casos é responsável por uma grande parcela (80% a 90%) da energia de correlação e, dentre os cálculos de correlação eletrônica, é o que apresenta a menor dependência com o tamanho do sistema, o que deixa o seu custo computacional abaixo dos demais.

O tempo computacional de um cálculo MP2 aumenta com a quinta potência do tamanho do sistema. Já os cálculos CI-D, CI-SD e MP3 aumentam com a sexta potência. Além disso, o método MP2 pode ser implementado completamente sem a necessidade de se armazenar as integrais de dois elétrons [Saebø *et al.*, 1989]. Tal esquema possibilita o uso rotineiro do cálculo MP2 para moléculas de médio porte a grande, mesmo em microcomputadores.

Os cálculos MP3, por outro lado, são muito pouco utilizados, visto que o ganho de energia, na maioria dos casos, não é contrabalançado pelo maior custo computacional. Por sua vez, o ganho na energia quando se inclui correção de quarta ordem, MP4, é, em geral,

satisfatório. Porém cálculos MP4 aumentam o seu custo com a sétima potência do tamanho do sistema. Conseqüentemente, cálculos MP4 são aplicados a sistemas menores do que aqueles a que são aplicados os cálculos MP2. As equações para as contribuições de quinta ordem MP5 e sexta ordem MP6 são muito complexas, o que só viabiliza esses cálculos para sistemas pequenos. Os cálculos MP5 e MP6 aumentam o tempo computacional com a oitava e nona potência do tamanho do sistema. Assim, fica evidente que o tempo computacional nos cálculos MP n cresce com a potência de $n+4$, onde n é a ordem da perturbação.

Uma das principais limitações dos métodos perturbativos é que nem sempre a série de perturbação é convergente. Por exemplo, nos casos em que a função de referência descreve pobremente o sistema, a experiência acumulada mostra que a convergência nas séries das energias MP2, MP3 e MP4, para estes sistemas, é lenta ou oscilatória, indicando que parcelas de ordem superiores devam ser ainda importantes.

Os cálculos Møller-Plesset para correção de segunda ordem até quarta, já estão implementados nos pacotes de química quântica mais populares como o GAUSSIAN [Frisch *et al*, 1998], GAMESS [Schmidt *et al*, 1993] e ACESII [Stanton *et al*, 1992]. O grande problema deste método é que as equações se tornam muito mais complexas à medida que se vai introduzindo correções de ordens superiores, dificultando desse modo sua implementação. De fato, as equações dos cálculos MP5 e MP6 são muito mais complexas. Só agora estão começando a ficar mais populares, apesar do brutal aumento do custo computacional.

COUPLED-CLUSTER

Atualmente, o método *Coupled-Cluster* é reconhecido como uma das ferramentas mais poderosas na hora de se obter a energia de correlação e de se prever propriedades moleculares. A grande dificuldade encontrada inicialmente para a sua aceitação foi que seus fundamentos se baseiam em técnicas que não eram familiares à maioria dos químicos quânticos da época como, por exemplo, segunda quantização e equações diagramáticas. Esses só despertaram o interesse pelo método no início dos anos 70, quando Cížek e Paldus rederivaram algebricamente as expressões diagramáticas para o método *Coupled-Cluster* mais simples, *Coupled-Cluster*

Doubles (CCD). A implementação computacional deste método, no entanto, só veio a acontecer no final dos anos 70. O método *Coupled-Cluster* mais utilizado na atualidade é o *Coupled-Cluster Singles and Doubles* (CCSD), cuja implementação em pacotes computacionais tipo GAUSSIAN e ACESII, ocorreu no início dos anos 80.

A idéia fundamental do método *coupled-cluster* é baseada no *ansatz* de escrever a função de onda como um produto entre o operador exponencial e uma função de onda de referência, que em geral é a função de onda Hartree-Fock do estado fundamental. O argumento do operador exponencial é o operador de *cluster*, o qual é definido como uma combinação linear entre pares de operadores de criação e destruição. No operador de *cluster* T_1 , só há um par em cada parcela da combinação linear; no operador T_2 , há dois pares em cada parcela da combinação e assim por diante. Os coeficientes das combinações são denominados de amplitude de *cluster*.

Os operadores de *cluster*, portanto, transferem elétrons dos orbitais ocupados do estado de referência para os orbitais virtuais. Ou seja, estes originam determinantes de Slater substituídos a partir do determinante do estado de referência. Por exemplo, ao aplicar o operador de cluster T_1 no determinante Hartree-Fock do estado fundamental este o substitui por uma combinação linear entre todos os determinantes simplesmente substituídos. O operador de cluster T_2 , por sua vez, dá origem a uma combinação linear entre determinantes duplamente substituídos e assim até T_N .

Por outro lado, ao aplicar um operador de *cluster* num determinante já substituído, este o substitui por uma combinação linear de determinantes com substituições de ordens superiores. Isto se justifica inteiramente pela definição do operador de *cluster*, pois quando um operador de destruição atua em um orbital virtual do estado de referência este anula a contribuição deste determinante. Por isso, quando se aplica o operador T_1 num determinante simplesmente substituído aparecerá na combinação linear unicamente determinantes duplamente substituídos. Quando aplica-se um operador de cluster a um determinante com N -uplas substituições o resultado é zero, o determinante com N -substituições só tem orbitais virtuais do estado de referência.

A partir do operador de *cluster* T_p é possível obter tanto determinantes com p substituições quanto com substituições múltiplas de p : basta aplicar o operador mais de uma vez sobre o estado de referência. Por exemplo, aplicando T_2 à função de referência obtêm-se determinantes com substituição duplas; aplicando T_2 duas vezes, (T_2^2) , aparecem determinantes com substituições

quádruplas; três vezes, (T_2^3) , com substituições sêxtuplas e assim por diante. A parcela com p substituições é chamada de conexa e as de ordem superior, múltiplas de p , são denominadas desconexas. Cabe aqui ressaltar que as amplitudes de cluster dos determinantes de ordem superior são produtos dos coeficientes da combinação linear de determinantes com p substituições.

Com o recurso de se escrever o operador exponencial como uma série de Taylor, a combinação linear que forma a nova função de onda, possui na primeira parcela o determinante de referência e, nas seguintes, determinantes com substituições superiores até N -ésima ordem. Utilizando no argumento apenas o operador T_2 , *Coupled-Cluster Doubles* (CCD), a função de onda CCD tem na sua composição o próprio determinante do estado fundamental mais determinantes com substituições duplas, quádruplas, sêxtuplas até N -uplas. Se além de T_2 utilizamos T_1 , definimos o CCSD, o qual inclui na sua função todos os determinantes da função CCD mais determinantes com substituições simples derivadas da parcela conexa, T_1 , e parcelas desconexas derivadas de T_1^m . Para incluir na função de onda a parcela conexa com substituição tripla é necessário incluir no argumento T_3 obtendo o *Coupled-Cluster Singles Doubles and Triples* (CCSDT). Se continuarmos a adicionar operadores de *cluster* até a adição de T_N , a função de onda CI completo é obtida.

Agrupando-se convenientemente as parcelas que produzem determinantes com o mesmo número de substituições, pode-se fazer uma conexão entre os operadores de *cluster* e os operadores de substituição CI. Nota-se que os determinantes com substituições triplas obtidos no método CI completo podem ser agrupados em três parcelas: uma conexa, T_3 , e duas desconexas T_1^3 e T_1T_2 . Já os determinantes com substituições quádruplas obtidos no método CI completo podem ser agrupados em cinco parcelas: uma conexa, T_4 , e quatro desconexas $T_1^4, T_2^2, T_1^2T_2$ e T_1T_3 . Ou seja, é possível associar a cada operador de substituição CI uma parcela conexa e outras desconexas com a mesma ordem de substituições.

Como temos dito, o CI completo é inexecutável em geral. Portanto, o operador de cluster deve também ser truncado em algum nível de substituições. Assim, em um cálculo *coupled-cluster* apenas com T_2 , é possível obter boa parte das substituições quádruplas. Isto é relevante à medida que interações de quatro partículas são bem menos frequentes do que duas interações de duas partículas [Sinanoglu, 1967], ou seja, $T_2^2 \gg T_4$. Adicionando T_1 , obtemos

todas as substituições triplas desconexas, mas a contribuição conexa é mais importante do que cada uma das contribuições desconexas. Diante destes fatos há métodos de cálculos que incluem o operador T_3 fora do argumento da exponencial, o que assegura que só a contribuição conexa em T_3 é levada em consideração, por exemplo o método CCSD(T).

Como o objetivo final de qualquer cálculo *ab initio* é obter a função de onda CI completa dentro do limite do conjunto de base, é esperado, desta forma, que os cálculos *coupled-cluster* truncados convirjam mais rapidamente que o CIs truncados. De fato, os cálculos *coupled-cluster* truncados levam em consideração as contribuições desconexas de ordens superiores, as quais, ainda, garantem a extensividade dos cálculos *coupled-cluster*.

A energia num cálculo *coupled-cluster* é conhecida a partir da determinação das amplitudes de *cluster*. Estas são obtidas de um conjunto de equações quadráticas que podem ser resolvidas de maneira iterativa. Em geral, inicialmente desprezam-se os termos lineares e quadráticos para se conhecer um valor inicial para as amplitudes de *cluster*; em seguida incorporam-se os termos lineares e por fim os termos quadráticos. A partir daí, continuam as interações até atingir a convergência. A resolução destas equações não lineares é responsável pelo custo computacional envolvido em cálculos *coupled-cluster*

O cálculo *coupled-cluster* mais simples, CCD, em comparação com o cálculo CI mais simples, CI-D, tem a desvantagem de não ser variacional e de requerer um tempo computacional maior. Por outro lado, é extensivo e oferece resultados mais próximos do valor exato, pois a contribuição das substituições quádruplas mais importantes é levada em conta. A energia CCD é equivalente $MP_\infty(D)$ onde todas contribuições desconexas de produtos de duplas são incluídas. As correções para as energias MP2, MP3 e MP4(DQ) podem ser obtidas nas primeiras iterações de um cálculo CCD para a determinação das amplitudes de *cluster*. Já o cálculo CCSD também é exato até MP3, mas é equivalente a MP4(SDQ) mais ordens superiores. Este é hoje o mais popular dos *coupled-cluster*: é extensivo, como todo cálculo *coupled-cluster*, exato para sistemas de dois elétrons dentro do limite do conjunto de base, mas não leva em conta a contribuição importante da correlação entre três elétrons, ou seja, a contribuição conexa em T_3 . CCSDT, por sua vez, leva à contribuição das triplas mais importante e é correto até quinta ordem, mas é um cálculo extremamente pesado. Os métodos *coupled-cluster*, portanto, são extensivos e permitem somar contribuições MP_n até ordem infinita.

TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Tratar sistemas moleculares que contêm um grande número de elétrons da maneira tradicional é proibitivo em termos de tempo/memória computacional. Para descrevê-los é necessário maneiras alternativas como, por exemplo, a teoria do funcional da densidade, hoje muito utilizada pelos químicos. A teoria do funcional da densidade utiliza a densidade eletrônica como sua variável básica em oposição aos métodos tradicionais da química quântica que utilizam a função de onda. A função de onda depende das coordenadas espaciais de cada um dos elétrons e em geral é uma função intrincada, o que dificulta a sua determinação e interpretação. A densidade eletrônica, por sua vez, depende apenas de três coordenadas espaciais de um elétron qualquer (os elétrons são indistinguíveis e, portanto, são todos equivalentes), o que já é suficiente para simplificar bastante o problema.

Modelos baseados na densidade eletrônica existem desde os primórdios da mecânica quântica. Em 1927, Thomas [Thomas,1927] e Fermi [Fermi,1927], desenvolveram independentemente uma aproximação extraordinariamente simples à equação de Schrödinger, utilizando idéias da mecânica estatística. Considerando inicialmente o modelo de elétrons livres, encontraram uma relação entre a energia cinética e a densidade eletrônica na forma de um funcional local (uma função é uma regra que atribui um número $f(x)$ para um número x , um funcional é uma regra que atribui um número $F[f]$ para uma função f e é considerado local quando $\frac{\partial F[f]}{\partial \rho} = \frac{\partial f}{\partial \rho}$). Em seguida, para descrever a energia total do sistema, assumiram que as interações entre os elétrons eram descritas por um potencial eletrostático puramente clássico, ou seja, sem a contribuição do potencial de troca e correlação.

O modelo de Thomas-Fermi é muito simples e é um modelo matematicamente bem definido, cujas propriedades foram extensivamente estudadas [Lieb, 1981]. Este, entretanto, não consegue descrever quantitativamente sistemas reais como por exemplo o átomo de Hélio. A energia calculada pelo modelo fica 33% mais baixa do que a energia exata. No intuito de melhorar o modelo, Dirac [Dirac, 1930] propôs adicionar ao funcional de Thomas Fermi a parte da energia de troca obtida também do modelo de elétrons livres. Esta adição piorou os resultados

de Thomas-Fermi ainda mais, o que não é difícil entender porque a parcela de troca contribui para baixar a energia total.

Em 1951, Slater [Slater, 1951] substituiu nas equações de Hartree-Fock o potencial de troca, difícil de ser calculado devido à sua natureza não local, por um potencial local, $V_x = -3\left(\frac{3}{8\pi}\rho(\vec{r})\right)^{\frac{1}{3}}$ (onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica total do sistema), com o objetivo de tornar os cálculos acessíveis para cristais. Esta aproximação foi obtida do modelo de elétrons livres e ficou conhecida como a aproximação de Hartree-Fock-Slater.

Gáspár [Gáspár,1954], em 1954, sugeriu que o potencial de troca de Slater deveria ser multiplicado por $\frac{2}{3}$ e estudos subseqüentes confirmaram este valor para o gás de elétrons. A função de onda obtida dos resultados de Gáspár assemelha-se à função de onda Hartree-Fock, enquanto que os autovalores são significativamente diferentes. Por outro lado, os autovalores obtidos em um cálculo Hartree-Fock-Slater são bem próximos dos autovalores de Hartree-Fock. Em compensação, a função de onda é bem diferente. Isto levou Slater a introduzir nos cálculos um parâmetro ajustável α , cujo melhor valor obtido empiricamente para vários sistemas atômicos situa-se nas proximidades de 0,7, valor próximo do $\frac{2}{3}$ de Gáspár. Esta versão parametrizada do modelo de Hartree-Fock-Slater é conhecida como o modelo $X\alpha$.

Os métodos de Thomas-Fermi e Hartree-Fock-Slater eram vistos como aproximações simples à equação de Schödinger. Em 1964, com a publicação do trabalho de Hohenberg e Kohn [Hohenberg e Kohn, 1964], passaram estes a ser vistos como os precursores da teoria do funcional da densidade moderna, uma teoria que em princípio é exata e que tem seus fundamentos em dois teoremas. O primeiro, afirma que a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, determina o potencial externo $v(\vec{r})$ (a menos de uma constante).

Para provar esse teorema, suponhamos que o mesmo $\rho(\vec{r})$ venha de dois potenciais desiguais $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$, correspondendo a dois hamiltonianos, \hat{H} e \hat{H}' e duas funções de onda diferentes Ψ e Ψ' .

Vamos usar as funções nos hamiltonianos trocados. Assim:

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle > E' \quad (1.1)$$

e também

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle > E, \quad (1.2)$$

uma vez que aqui as funções não são soluções exatas dos hamiltonianos e sim aproximações. Suponhamos, agora, que

$$\hat{H}' = \hat{H} + v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) = \hat{H} + \Delta v(\vec{r}) \quad (1.3)$$

então teremos

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = E + \int \rho(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}) d\vec{r} > E' \quad (1.4)$$

e da mesma forma

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E' - \int \rho(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}) d\vec{r} > E. \quad (1.5)$$

Como as densidades são as mesmas, por hipótese, somando as duas desigualdades, temos a contradição

$$E + E' > E + E'. \quad (1.6)$$

Logo a densidade é uma função unívoca do potencial. Não pode haver dois potenciais diferentes com a mesma densidade. Uma vez que $\rho(\vec{r})$ também determina N por uma simples integração, então a densidade eletrônica determina o Hamiltoniano, \hat{H} , completamente, e daí, implicitamente, todas as propriedades determinadas por \hat{H} como por exemplo a função de onda do estado fundamental, Ψ_0 , todas as energias de excitação, as constantes de força vibracionais e as superfícies de energia potencial para os cálculos de reação química.

Podemos, portanto, representar a energia eletrônica total como um funcional da densidade, $E[\rho(\vec{r})]$

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (1.7)$$

onde $v(\vec{r})$ é o potencial externo do $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + v(\vec{r})$ e

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (1.8)$$

é também um funcional de $\rho(\vec{r})$, pois a própria função de onda o é.

O segundo teorema diz que também existe um princípio variacional para a densidade eletrônica, ou seja, se $\tilde{\rho}(\vec{r})$ é uma aproximação a $\rho_0(\vec{r})$, a densidade eletrônica do estado fundamental, então $E_{total}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E_{total}[\rho_0(\vec{r})]$, onde $E_{total}[\rho(\vec{r})]$ é o funcional da energia eletrônica total. Assim, como na mecânica quântica é preciso assegurar que a função de onda é normalizável, aqui é preciso assegurar que $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$.

Vamos utilizar o funcional da densidade para a energia eletrônica total para provar o segundo teorema junto com o fato que $\rho(\vec{r})$ determina Ψ . Suponhamos que $\tilde{\Psi}$ é uma

aproximação à função de onda do estado fundamental. Pelo princípio variacional tradicional temos

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \equiv \tilde{E} > \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \equiv E_0 \quad (1.9)$$

uma vez que $\langle \Psi | \hat{V}_{en} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}$,

$$\int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \equiv E[\rho(\vec{r})] > \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0(\vec{r})] \equiv E[\rho_0(\vec{r})] \quad (1.10)$$

Assim,

$$E[\rho(\vec{r})] > E[\rho_0(\vec{r})], \quad (1.11)$$

e o segundo teorema está provado.

Note-se que o funcional $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ é universal e nele não é levado em consideração qual é o potencial externo que está atuando. De fato, sua forma é a mesma tanto para o átomo de hidrogênio como para uma macromolécula tipo um polímero. Porém, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ assim definido, só é válido para uma densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, associada a uma função de onda anti-simétrica de algum hamiltoniano \hat{H} com potencial externo $v(\vec{r})$: uma $\rho(\vec{r})$ v -representável. Esta limitação é um problema à aplicação do princípio variacional tendo em vista que atualmente ainda não se conhece quais as condições para que uma $\rho(\vec{r})$ seja v -representável.

Explorando o fato de que mais de uma função de onda pode gerar a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e, portanto, o mesmo potencial externo, $\langle \Psi | \hat{V}_{en} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}$, Mel Levy [Levy, 1979] reescreveu o funcional universal, como

$$F[\rho(\vec{r})] = \min \langle \Psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho \rangle, \quad (1.12)$$

onde dada uma densidade eletrônica, o funcional $F[\rho(\vec{r})]$ pesquisa no espaço de Hilbert, entre todas as funções de N elétrons que geram uma dada densidade eletrônica, aquela que minimiza o valor esperado de $\langle \hat{T} + \hat{V}_{ee} \rangle$. E numa segunda etapa procura no mesmo espaço de Hilbert a densidade eletrônica que minimiza o funcional da energia total,

$$E[\rho(\vec{r})] = \min \{ F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \}. \quad (1.13)$$

Desta forma, ele estendeu o domínio de $F[\rho(\vec{r})]$ para toda densidade $\rho(\vec{r})$ N -representável. Uma densidade é dita N -representável se é obtida de uma função de onda anti-simétrica ou, matematicamente, se $\rho(\vec{r}) \geq 0$, $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ e $\int (\nabla \rho(\vec{r})^{\frac{1}{2}})^2 d\vec{r} < \infty$. A condição de N -representabilidade é bem mais branda que a condição de v -representabilidade visto que toda densidade v -representável já é N -representável, enquanto que a afirmação inversa nem sempre é verdadeira.

A forma exata de $F[\rho(\vec{r})]$ define a equação exata para a energia total do sistema molecular em estudo. Porém, infelizmente, não sabemos qual é essa forma. Mas basta fazer simples aproximações a $F[\rho(\vec{r})]$ para obter a aproximação de Thomas-Fermi e de todos os modelos derivados, tal como o modelo de Thomas-Fermi-Weizsacker [Weizsacker, 1935]. Entretanto, é um fato que uma aproximação diferente tem se mostrado mais vantajosa na aplicação e no desenvolvimento da teoria.

Nesta, o funcional universal $F[\rho(\vec{r})]$ é aproximado por

$$F[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + \hat{J}[\rho(\vec{r})] + \hat{E}_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (1.14)$$

onde $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$ é o funcional da energia cinética exato para um sistema de partículas independentes, $\hat{J}[\rho(\vec{r})]$ é o funcional exato da interação eletrostática clássica entre duas densidades eletrônicas e $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é conhecido como o funcional de troca e correlação. Neste, está inclusa a diferença entre a energia cinética exata de um sistema de partículas dependentes $\hat{T}[\rho(\vec{r})]$ e $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$ em adição à parte não clássica de $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$. Esta foi uma maneira muito engenhosa encontrada por Kohn e Sham [Kohn e Sham, 1965] para descrever a maior parte do funcional universal de uma maneira exata, transferindo o problema de determinar a forma de $T[\rho(\vec{r})]$ e $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ para a determinação de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, uma parte muito menor do todo.

Kohn e Sham adotaram um sistema de referência de partículas independentes para descrever de forma única o funcional $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$ e a própria densidade eletrônica em termos de um conjunto de orbitais moleculares, recaindo desta maneira num conjunto de equações auto-consistentes bem parecidas com as equações de Hartree-Fock. Com isso, a teoria do funcional da densidade pode utilizar-se de todo o arcabouço desenvolvido para os métodos mais tradicionais em química quântica.

Da mesma forma que um cálculo Hartree-Fock, o método de Kohn-Sham dá origem a um conjunto de autofunções (orbitais) e autovalores (energia orbital). Cabe ainda enfatizar que ambas as densidades eletrônicas são obtidas como uma soma das densidades orbitais, só que a densidade eletrônica Hartree-Fock representa a densidade de um sistema de elétrons sem interações diretas e a densidade de Kohn-Sham representa a densidade de um sistema real, ou seja, com interações diretas entre os elétrons.

As equações de Kohn e Sham diferem das equações de Hartree-Fock pela substituição do potencial de troca pelo potencial de troca e correlação, $v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$. O potencial de troca e

correlação utilizado nas equações de Kohn e Sham são, em geral, locais em contraste com o potencial de troca Hartree-Fock, que é não local. Apesar da aparência simples das equações de Kohn e Sham, estas podem, em princípio, produzir a densidade eletrônica e a energia exata, bastando para isso utilizar a forma correta do funcional de troca e correlação.

Como não se conhece a forma exata de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, usam-se aproximações convenientes para colocar a teoria em uso prático. Daí temos que a energia obtida pelo método de Kohn e Sham não depende só da escolha do conjunto de base, da mesma forma que os métodos mais tradicionais em química quântica. Depende, também, da qualidade da aproximação utilizada para descrever o funcional de troca e correlação.

Uma das escolhas mais simples para o funcional é a aproximação local na densidade de spin, LSDA, na qual $E_{xc}[\rho(\vec{r})] \equiv \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho^{\alpha}(\vec{r}), \rho^{\beta}(\vec{r}))d\vec{r}$, onde $\varepsilon_{xc}(\rho^{\alpha}(\vec{r}), \rho^{\beta}(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás uniforme de densidade $\rho(\vec{r}) = \rho^{\alpha}(\vec{r}) + \rho^{\beta}(\vec{r})$. O funcional $\varepsilon_{xc}(\rho^{\alpha}(\vec{r}), \rho^{\beta}(\vec{r}))$, normalmente é dividido em duas partes: uma que se propõe descrever a parte de troca e outra que se propõe descrever a parcela de correlação. A parte de troca usa o funcional de troca de Dirac (S) [Dirac, 1930]. Já os funcionais de correlação mais utilizados são os que foram obtidos de uma parametrização de cálculos exatos de Monte Carlo quântico, feitos para gases homogêneos de elétrons [Ceperley e Alder, 1980]: o funcional desenvolvido por Vosco, Wilk e Nusair (VWN) [Vosco *et al.*, 1980] e o desenvolvido por Perdew e Zunger (PZ81) [Perdew e Zunger, 1981]. Os resultados fornecidos pelos dois últimos funcionais são praticamente idênticos, como esperado.

Apesar de os funcionais terem sido construídos para sistemas homogêneos, o que não é o caso dos átomos e moléculas, esses reproduzem surpreendentemente bem propriedades moleculares importantes como comprimento de ligação, ângulo de ligação, distribuição de carga e frequências vibracionais para uma grande variedade de sistemas moleculares [Andzelm e Wimmer, 1992, Johnson *et al.*, 1993]. Entretanto, outras propriedades como a energia de troca e correlação são respectivamente subestimadas (~10%) e superestimadas (~100%). O erro absoluto na energia de troca é cerca de três vezes o erro da energia de correlação. Estes resultados certamente se refletem nas energias atômicas [Johnson *et al.*, 1993] que são sistematicamente subestimadas. Já a energia de ligação são, em geral, superestimadas [Becke, 1986]. Essa

tendência de superestimar a energia de ligação pode levar a uma previsão errada nas geometrias de sistemas ligados por interações fracas, tipo ponte de hidrogênio e interações de van der Waals.

Estes resultados desqualificam o método LSDA para estudos de propriedades termoquímicas como energia de atomização, calor de reação ou energia de ativação e para o estudo de sistemas biológicos (ricos em interações fracas - ponte de hidrogênio). No entanto, esse método é extremamente útil para a previsão da estrutura de compostos (exceto os fracamente ligados) e de frequências vibracionais.

Uma maneira que se mostrou eficiente na melhoria dos resultados e das imperfeições do método LSDA foi a introdução das derivadas da densidade eletrônica como uma nova variável no potencial de troca e correlação. Tais aproximações são conhecidas como método da correção do gradiente ou da aproximação generalizada do gradiente, GGA. Com a inclusão das derivadas espera-se introduzir características não homogêneas no modelo.

Os potenciais de troca mais populares com a correção do gradiente são o de Perdew e Wang (PW86) [Perdew e Wang, 1986] e o de Becke (B88) [Becke, 1988]. Já os funcionais de correlação mais usados com correção do gradiente são o de Lee, Yang e Parr (LYP) [Lee *et al.*, 1988], o de Perdew (P86) [Perdew, 1986] e Perdew e Wang (PW91) [Perdew e Wang, 1991]. Os funcionais de troca e correlação podem ser misturados indiscriminadamente, produzindo desta maneira uma enorme variedade de funcionais de troca e correlação. O fato marcante na comparação entre os vários funcionais é a presença da correção do gradiente, principalmente no funcional de troca. Ou seja, os resultados na mesma classe (LSDA ou GGA) são praticamente equivalentes, mas a introdução das correções de gradiente produzem resultados significativamente melhores.

Em geral, é observado que os métodos GGA apresentam resultados para distância, ângulos de ligação e frequências vibracionais da mesma qualidade ou melhores do que os resultados MP2, a um custo similar ao de um cálculo Hartree-Fock. Para sistemas onde a aproximação Hartree-Fock é ruim, onde normalmente os cálculos MP2 falham, os resultados gerados pelos métodos GGA apresentam uma qualidade equivalente aos obtidos pelos métodos de *coupled-cluster*. Diferentemente dos métodos LSDA, os métodos com correção no gradiente apresentam resultados em boa concordância com os valores experimentais para propriedades termoquímicas [Becke, 1992] e para sistemas com ponte de hidrogênio como dímeros da água

[Sim *et al.*,1992] e pares de bases do DNA [Santamaria e Vazquez, 1994]. Entretanto, para sistemas ligados por interações de van der Waals, os resultados continuam discordando dos dados experimentais.

Os métodos da teoria do funcional da densidade têm sido aplicados para uma série de problemas moleculares obtendo, em geral, resultados satisfatórios. Além de tudo, possuem um custo computacional menor do que o método Hartree-Fock, o que possibilita sua aplicação a sistemas maiores do que os normalmente tratados pelo métodos tradicionais em química quântica. A maior deficiência nos métodos baseados na densidade eletrônica é a completa falta de uma maneira sistemática de produzir funcionais mais exatos.

CONCEITOS QUÍMICOS

Muitos conceitos químicos podem ser definidos quantitativamente em termos da teoria do funcional da densidade. Para isso, vamos considerar um sistema N -eletrônico, com $v(\vec{r})$ sendo o potencial externo atuando sobre um elétron em \vec{r} . O Hamiltoniano desse sistema é o seguinte:

$$H = \sum_i^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i^N v(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} . \quad (1.15)$$

Já vimos que a energia é um funcional da densidade $E[\rho(\vec{r})]$ e que existe um teorema variacional para esse funcional. Usando o método dos multiplicadores de Lagrange para incluir a restrição de normalização, o teorema variacional torna-se:

$$E_0 = \min_{\Psi} \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} . \quad (1.16)$$

No mínimo, é claro, a diferencial é nula:

$$\delta\{\langle \Psi | H | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle\} = 0 . \quad (1.17)$$

Em termos da densidade teríamos, o seguinte princípio variacional:

$$\delta\{E[\rho(\vec{r})] - \mu N[\rho(\vec{r})]\} = 0 , \quad (1.18)$$

sendo μ uma constante, a qual é definida como o “Potencial Químico” dos elétrons. O potencial químico é uma função de N e do potencial externo $v(\vec{r})$, $\mu[N, v(\vec{r})]$.

Resolvendo a equação variacional, obtemos não só a energia $E[N, v(\vec{r})]$, mas também o potencial químico $\mu[N, v(\vec{r})]$. Do princípio variacional, temos $dE = \mu dN$ e daí se tira que μ é simplesmente a derivada da energia em relação ao número de elétrons, com o potencial externo constante:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v . \quad (1.19)$$

Considerando que E é uma função suave de N , o potencial químico da teoria da densidade pode ser visto como uma medida da tendência de um elétron escapar do sistema em equilíbrio [Parr *et al.*, 1978]. Na verdade, podemos identificar o potencial μ como a eletronegatividade com o sinal trocado, X_M . Tomando a diferencial finita entre três pontos para μ (ou seja $\frac{\partial E}{\partial N}$) em um sistema com potencial de ionização $I = E_s^+ - E_s$, e eletroafinidade $A = E_s - E_s^-$ temos que o negativo da eletronegatividade de Mulliken é (vejamos a figura 1.1):

$$\mu = -X_M = -\left(\frac{I+A}{2} \right) . \quad (1.20)$$

Observando a figura 1.1, nota-se que $\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}$ é sempre maior que zero, quer dizer que a curva é côncava, embora não se tenha prova disto para sistemas atômicos ou moleculares. Uma boa aproximação para a derivada segunda é:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \approx I - A \geq 0 . \quad (1.21)$$

A curvatura define então um novo parâmetro, dureza (η) [Parr e Person, 1983]

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v . \quad (1.22)$$

Analogamente, podemos definir o parâmetro, maciez (S) [Yang e Parr, 1985]

$$S = \frac{1}{2\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_v . \quad (1.23)$$

A dureza seria a variação da energia para o processo



Quando o valor da dureza fica nas proximidades de zero, quer dizer que o elétron passa de B para B com facilidade. Ou seja, B é uma substância macia.

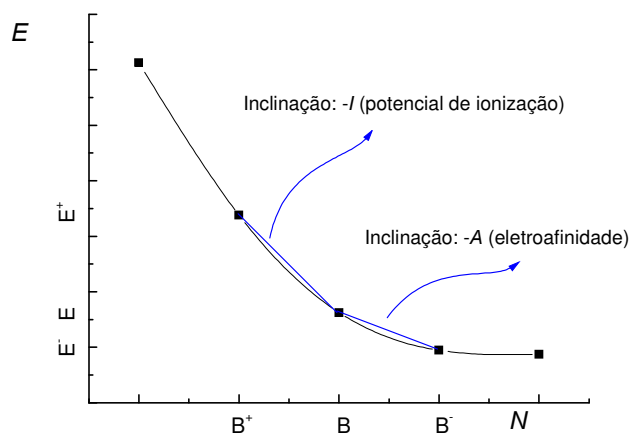


Figura 1.1: Energia de um átomo modelo, B e de seus vários íons, B^+ , B^- , ...

O método de Hückel incluía corretamente as eletronegatividades, nos α 's, mas errava na variação da energia no processo, isto é, na dureza. O método PPP, por outro lado, usava $I - A$ como parâmetro para substituir integrais de repulsão e, portanto, dava corretamente a derivada segunda, ou seja, a dureza.

Uma vez que μ é uma função do número de elétrons e do potencial externo $\mu[N, v(\vec{r})]$, a diferencial completa é então:

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} dN + \left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_N dv(\vec{r}) . \quad (1.25)$$

Introduzindo os símbolos

$$d\mu = 2\eta dN + \int f(\vec{r}) dv(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.26)$$

onde $f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_N$.

A primeira parcela da equação acima representa a dureza, enquanto a segunda representa índices do tipo de fronteira. Fazendo o mesmo com a energia obtemos

$$dE = \mu dN + \int \rho(\vec{r}) dv(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (1.27)$$

Nesta equação, a primeira parcela do lado direito representa a eletronegatividade, enquanto a segunda representa a função de resposta linear, a qual é importante quando se calcula polarizabilidade. Usando as relações de Maxwell em dE temos

$$\left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v(\vec{r})} \right)_N \quad (1.28)$$

$$\text{assim, } f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} .$$

A função $f(\vec{r})$ é conhecida como a função de Fukui (índice de reatividade). Quando elétrons são adicionados para uma espécie, B , $f^+(\vec{r}) \approx \rho_{B^-}(\vec{r}) - \rho_B(\vec{r}) \approx \rho_{LUMO}$. Ou seja, a função de Fukui mede a reatividade na direção do agente nucleofílico. Quando $f^-(\vec{r}) \approx \rho_B(\vec{r}) - \rho_{B^+}(\vec{r}) \approx \rho_{LUMO}$ então a função $f(\vec{r})$ mede a reatividade na direção do agente eletrofílico.

Quer dizer: tanto $d\mu$ quanto dE têm interpretações físicas simpáticas. A idéia é que a teoria dos orbitais de fronteira têm uma base mais sólida (da teoria do funcional da densidade) do que se poderia supor.

No próximo capítulo, abordaremos o desenvolvimento de um método baseado na matriz densidade reduzida de ordem 1.

**Teoria da matriz densidade
reduzida de ordem 1:
Desenvolvimento de um método**

Capítulo II

Nesta parte do trabalho, discutiremos o desenvolvimento de um método que usa funcionais da matriz densidade reduzida de ordem 1 (matriz-1) para descrever sistemas atômicos e moleculares ao invés de funcionais da densidade eletrônica na representação da posição, também chamada densidade de carga, como normalmente é feito. A matriz 1 é mais complexa do que a densidade de carga, mas os funcionais da matriz-1 apresentam as seguintes vantagens em relação aos funcionais da densidade de carga: (i) a parte cinética é representada exatamente e (ii) o efeito de troca pode ser tratado de forma mais direta. Por outro lado, como é natural, a grande desvantagem é que até o momento não se conhece algum funcional explícito de correlação sobre a matriz-1.

MATRIZ DENSIDADE REDUZIDA - DEFINIÇÃO

Considere-se que a função de onda $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ é a solução da equação de Schrödinger não relativística independente do tempo, para um sistema de N elétrons. Tal função não tem alguma interpretação física. Porém $\psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)d\vec{r}_1d\vec{r}_2\dots d\vec{r}_N$ representa a probabilidade de encontrar simultaneamente o elétron 1 no intervalo $[\vec{r}_1, \vec{r}_1 + d\vec{r}_1]$, o elétron 2 $[\vec{r}_2, \vec{r}_2 + d\vec{r}_2]$ e assim sucessivamente. Como os elétrons são indistinguíveis, a densidade de probabilidade de encontrar dois elétrons quaisquer nas posições \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , independentemente das posições dos demais elétrons é:

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)d\vec{r}_3\dots d\vec{r}_N . \quad (2.1)$$

A densidade de probabilidade de encontrar um elétron qualquer em \vec{r}_1 , independentemente da posição dos demais é:

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)d\vec{r}_2\dots d\vec{r}_N . \quad (2.2)$$

Vamos, agora, introduzir a matriz densidade de ordem N ,

$$\gamma_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_1^{\dagger}, \vec{r}_2^{\dagger}, \dots, \vec{r}_N^{\dagger}) \equiv \psi^*(\vec{r}_1^{\dagger}, \vec{r}_2^{\dagger}, \dots, \vec{r}_N^{\dagger})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \quad (2.3)$$

Desta definição, fica evidente que: (i) esta possui a propriedade de hermiticidade

$$\gamma_N^*(\vec{r}_1^{\dagger}, \vec{r}_2^{\dagger}, \dots, \vec{r}_N^{\dagger}; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \gamma_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_1^{\dagger}, \vec{r}_2^{\dagger}, \dots, \vec{r}_N^{\dagger}) \quad (2.4)$$

(ii) e seu traço é a densidade de probabilidade

$$\gamma_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\delta_{\vec{r}_1, \vec{r}_1^{\dagger}}\delta_{\vec{r}_2, \vec{r}_2^{\dagger}}\dots\delta_{\vec{r}_N, \vec{r}_N^{\dagger}} = \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \quad (2.5)$$

Nosso principal interesse é avaliar o valor esperado, $\langle F \rangle$, de uma grandeza física representada por um operado hermitiano, F :

$$\langle F \rangle = \int \cdots \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) F \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N . \quad (2.6)$$

Empregando a matriz densidade, o valor esperado pode ser escrito de forma alternativa como:

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \int \cdots \int F \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \\ &= \int \cdots \int F \gamma_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N . \end{aligned} \quad (2.7)$$

Aqui, F age somente sobre as variáveis não-linha, no resultado obtido é necessário colocar $\vec{r}_i = \vec{r}_i$, ou seja, inicialmente o operador age sobre as coordenadas não-linha, em seguida as coordenadas linhas e não-linha são igualadas e, por fim, se processam as integrais. Como pelo menos no caso de átomos e moléculas em geral F age no máximo em dois elétrons simultaneamente, podemos simplificar ainda mais as integrais, definindo as matrizes densidades reduzidas de ordem 2 (matriz-2) e 1, respectivamente, $\gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ e $\gamma(\vec{r}_1; \vec{r}_1)$:

$$\begin{aligned} \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \binom{N}{2} \int \cdots \int \gamma_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \\ &\quad \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \\ \gamma_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1) &= \binom{N}{1} \int \cdots \int \gamma_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \\ &= N \int \cdots \int \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \end{aligned} \quad (2.8)$$

Então se F atua sobre dois elétrons, seu valor esperado é:

$$\langle F \rangle = \iint F \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.9)$$

e se age sobre apenas um elétron

$$\langle F \rangle = \iint F \gamma_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1) d\vec{r}_1 . \quad (2.10)$$

Das definições das matrizes 1 e 2, é fácil observar que pode-se obter a matriz reduzida de menor ordem a partir da matriz reduzida de ordem superior, $\gamma_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2$. Segue, também, das equações que com o auxílio da matriz densidade reduzida é possível determinar o valor esperado dos operadores associados a grandezas físicas. Deste modo, podemos ver que para o caso molecular ou atômico é possível obter a energia do sistema sem recorrer à função de onda, bastando conhecer a matriz-2. Estes resultados são válidos para toda espécie de função de onda atômica ou molecular, aproximada ou não, e para todo e qualquer estado do sistema.

Cabe aqui ressaltar que até o momento definimos as matrizes densidades reduzidas para estados puros, estados que podem ser representados por uma combinação linear de autofunções de um operador. Esta definição é um caso particular da forma mais geral definida por von Neumann [von Neumann,1932] na mecânica quântica estatística para descrever situações onde o estado do sistema não é completamente especificado por uma única função de onda ou por um combinação de funções de um mesmo operador - estados esses que são conhecidos como estados mistos. E a matriz densidade reduzida para um sistema misto é caracterizada por uma distribuição de probabilidade sobre todos os estados puros acessíveis.

DENSIDADES DE MOMENTO

Aplicando a transformada de Fourier-Dirac à função de onda, $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, obtemos a mesma nas coordenadas do momento

$$\psi(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) = (2\pi)^{\frac{-3N}{2}} \int \dots \int \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) e^{-i \sum_j \vec{p}_j \cdot \vec{r}_j} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N . \quad (2.11)$$

Usando a função de onda nas novas coordenadas, montamos a matriz-1:

$$\gamma_1(\vec{p}_1; \vec{p}'_1) = N \int \dots \int \psi(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) \psi^*(\vec{p}'_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N . \quad (2.12)$$

Um modo mais direto é obtido aplicando a transformada de Fourier-Dirac diretamente sobre a matriz-1

$$\gamma_1(\vec{p}_1; \vec{p}'_1) = (2\pi)^{-3} \iint \gamma_1(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) e^{-i\vec{p}_1 \cdot \vec{r}_1 + i\vec{p}'_1 \cdot \vec{r}'_1} d\vec{r}_1 d\vec{r}'_1 \quad (2.13)$$

uma vez que a matriz-1 pode ser escrita em termos de seus autovalores e autovetores, $\gamma_1(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) = \sum_i n_i \phi(\vec{r}_1) \phi^*(\vec{r}'_1)$, podemos usar a transformada sobre cada uma das autofunções isoladamente

$$\phi(\vec{p}_1) = (2\pi)^{\frac{-3}{2}} \int \phi(\vec{r}_1) e^{-i\vec{p}_1 \cdot \vec{r}_1} d\vec{r}_1 \quad (2.14)$$

para obter $\gamma_1(\vec{p}_1; \vec{p}'_1) = \sum_i n_i \phi(\vec{p}_1) \phi^*(\vec{p}'_1)$.

Por outro lado, a transformada de Fourier sobre a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$ não gera a densidade de momento, $\pi(\vec{p})$, porém gera o fator de forma, $F(\vec{p})$

$$F(\vec{p}) = (2\pi)^{\frac{-3}{2}} \int \phi(\vec{r}) e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (2.15)$$

Enquanto a representação no espaço do momento da função de onda e da matriz densidade são relacionadas com seu espaço recíproco no espaço da posição pela transformada de Fourier, não há alguma conexão simples entre as densidades nos dois espaços [Smith, 1980]. A situação é apresentada no diagrama abaixo.

$$\begin{array}{ccc}
 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) & \xleftrightarrow{\text{transformada de Fourier-Dirac}} & \psi(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 \gamma_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1) & \xleftrightarrow{\text{transformada de Fourier-Dirac}} & \gamma_1(\vec{p}_1; \vec{p}_1) \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 \rho(\vec{r}) = \gamma_1(\vec{r}; \vec{r}) & & \pi(\vec{p}) = \gamma_1(\vec{p}; \vec{p})
 \end{array}$$

Figura 1.2: Relação entre as várias funções no espaço do momento e da posição.

BREVE HISTÓRICO

A matriz densidade reduzida foi introduzida no tratamento de sistemas atômicos e moleculares em 1929 [Dirac, 1929] por Dirac, que reescreveu completamente as equações de Hartree-Fock para um sistema de N elétrons em termos da matriz reduzida de ordem um (matriz-1). A definição formal destas matrizes para estados puros ocorreu apenas no início dos anos 40 por Husimini [Husimini, 1940], que mostrou que a energia de um sistema de N partículas pode ser expressa exatamente em termos da matriz densidade reduzida de ordem 2 (matriz-2) se os operadores que descrevem o sistema atuam simultaneamente no máximo em duas partículas. Esta é uma redução admirável do problema à medida que N aumenta, pois a função de onda depende de $4N$ coordenadas, enquanto a matriz-2 possui apenas 12 coordenadas espaciais e 4 de spin.

Entretanto, o interesse na matriz reduzida só veio a crescer de uma forma vigorosa em 1955, quando Löwdin [Löwdin, 1955] divulgou as idéias de Husimina e definiu os orbitais naturais e os números de ocupação como os autovetores e autovalores da matriz-1, respectivamente. E no ano

seguinte, juntamente com Shull, Löwdin [Löwdin e Shull, 1956] mostrou que os orbitais naturais podiam ser usados para descrever de uma forma simples a função de onda CI dos sistemas de dois elétrons. Esta forma requer o menor número de determinantes na expressão da função de onda. Ou seja, os orbitais naturais formam o conjunto de base que mais rapidamente converge para a função de onda CI.

Nos anos seguintes, ocorreu uma série de discussões sobre a possibilidade de resolver o problema da estrutura eletrônica atômica ou molecular, aplicando o princípio variacional diretamente na matriz-2 e não na função de onda de muitos elétrons. No entanto, várias dessas tentativas não obtiveram êxito, com o valor esperado do hamiltoniano ficando abaixo da energia total exata. Estes resultados indicaram que o espaço de variação da matriz-2 teria que ser restringido. Daí surgiu o conceito de N -representabilidade [Coleman, 1961]: uma matriz reduzida é dita N -representável quando se conhecem as condições que garantem que a mesma pode ter vindo de uma função de onda anti-simétrica de N -elétrons.

Infelizmente, a tarefa de obter as condições de N -representabilidade para a matriz-2 é extremamente difícil [Coleman, 1963, 1981]. Porém, para um *ensemble* de matrizes reduzidas de segunda ordem, acredita-se que a tarefa seja bem mais simples, apesar de o problema ainda não ter sido completamente resolvido. Mas, para um *ensemble* de matriz-1, as condições de N -representabilidade já foram obtidas [Coleman, 1963]. Uma matriz-1 é N -representável quando pode ser escrita da seguinte forma: $\gamma(r, r') = \sum_i n_i \psi^*(r) \psi(r')$ onde $0 \leq n_i \leq 1$ e $\sum_i n_i = 1$ para $\psi(r)$ normalizada.

No ano de 1964, Hohenberg e Kohn mostraram que era possível, a partir de variações sobre a densidade eletrônica, obter a energia exata e todas as propriedades moleculares. Daí ficou claro que não é só a função de onda que contém muito mais informação do que desejamos. As matrizes densidades reduzidas também. Por outro lado, vários pesquisadores ganharam um novo ânimo para buscar funcionais sobre a matriz-1, pois a densidade eletrônica é obtida do traço da matriz 1. Com esta visão, em 1975, Gilbert [Gilbert, 1975] estendeu os teoremas de Hohenberg e Kohn para situações onde o potencial externo é não-local e mostrou que também existe um princípio variacional para a matriz-1, o qual apresenta resultados equivalentes tanto para a matriz-1 de um estado puro como para de um *ensemble*. Donnelly e Parr demonstraram, para potenciais externos

locais [Donnelly e Parr, 1978; Donnelly, 1979] que a existência do funcional da matriz-1 implicava nos teoremas de Hohnberg e Kohn.

Seguindo as idéias de Percus [Percus, 1978], Levy mostrou que a condição de ν -representabilidade também era desnecessária para a matriz-1 e, portanto, existe um funcional universal de uma matriz-1 N -representável para energia de repulsão elétron-elétron, onde o potencial externo pode ser tanto local como não local. Valone [Valone, 1980b] ampliou de forma acentuada o domínio dos funcionais da matriz-1 ao estender a pesquisa restrita de Levy do espaço das funções de onda de N elétrons que geram a matriz-1 para o espaço dos *ensemble* que a gera.

Em meados dos anos 80, Ludeña e Sierraalta [Ludeña e Sierraalta, 1985] sugeriram uma pesquisa sobre *ensemble* de uma maneira muito similar a Valone [Valone, 1980a]. No mesmo ano, Zumbach e Maschke [Zumbach e Maschke, 1985], baseados nas idéias de Valone, propuseram um conjunto de equações autoconsistentes para o funcional da matriz-1, as quais nunca foram postas em prática. Muito provavelmente pela dificuldade de implementação das mesmas.

Já em 1987, Levy [Levy, 1987] demonstrou que só faltava determinar uma pequena parte do funcional da matriz-1, pois o funcional exato da energia cinética é diretamente obtido da matriz-1 e o funcional da repulsão entre os elétrons é normalmente dividido em duas partes: a da repulsão eletrostática clássica e a de troca e correlação. O funcional de repulsão eletrostática clássica e a parte equivalente à troca do funcional de troca e correlação são bem conhecidos. Portanto, falta só determinar o funcional de correlação.

Na nossa visão, há duas maneiras de atacar o problema: (i) adicionando um funcional da matriz-1 às equações de Hartree-Fock, conservando a matriz-1 idempotente ($\gamma^2 = \gamma$), ou seja, mantendo a matriz-1 Hartree-Fock; este funcional seria certamente o funcional de correlação, pois descreve a diferença de energia total exata da energia de Hartree-Fock; (ii) adicionando um funcional às equações, mas agora utilizando a matriz-1 de um sistema real reescrita em função dos orbitais naturais e de seus respectivos número de ocupação. Tal funcional não é o funcional da energia de correlação exato, pois não descreve exatamente a diferença entre a energia total e a de Hartree-Fock, por isso o denominaremos de potencial de estímulo à correlação. Optamos pela segunda forma, pois acreditamos que esse funcional será bem mais simples que o funcional exato de correlação.

DESCRIÇÃO DAS EQUAÇÕES

A energia eletrônica do estado fundamental para átomos e moléculas escrita como um funcional da matriz-1 é:

$$E[\gamma_1] = \int [(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}))\gamma_1]_{\vec{r}_1=\vec{r}_1} d\vec{r}_1 + V_{ee}[\gamma_1]. \quad (2.16)$$

Da mesma forma que na teoria do funcional da densidade, a forma exata de V_{ee} é desconhecida. Como temos dito, Levy [Levy, 1987] demonstrou que só uma pequena parcela deste não é conhecida. De fato,

$$V_{ee}[\gamma_1] = J[\gamma_1] + K[\gamma_1] + L[\gamma_1] \quad (2.17)$$

onde

$$\begin{aligned} J[\gamma_1] &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \gamma_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1) \gamma_1(\vec{r}_2, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ K[\gamma_1] &= -\frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \gamma_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \gamma_1(\vec{r}_2, \vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Neste trabalho, consideramos que $L[\gamma_1] = \int L[\gamma_1] \gamma_1_{\vec{r}_1=\vec{r}_1} d\vec{r}_1$, onde $L[\gamma_1]$ pode ser dividido em duas partes: uma local no espaço da posição e outra local no espaço do momento. Ainda assim não conhecemos detalhadamente a forma do potencial de estímulo à correlação. A matriz 1 como qualquer outra matriz hermitiana pode sempre ser escrita em função de seus autovalores (número de ocupação, $\{n_i\}$) e autovetores (orbitais naturais, $\{\phi_i\}$), $\gamma_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = \sum_i n_i \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1)$.

Substituindo esta expressão na equação acima, a energia eletrônica total fica igual a:

$$\begin{aligned} E[\{n_i\}, \{\phi_i\}] &= \sum_i n_i \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}_1) \right) \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j n_i n_j \iint \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j n_i n_j \iint \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\quad + \sum_i n_i \int \phi_i^*(\vec{r}_1) L[\{n_i\}, \{\phi_i\}] \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Como os operadores são independentes de spin, no caso de camada fechada, a primeira e a última parcela aparecem duas vezes (uma com spin α outra com β). Para as parcelas intermediárias quando i for igual a j novamente há duas parcelas, uma $a(\vec{r}_1)a(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_2)\beta(\vec{r}_2)$ e a outra $a(\vec{r}_2)a(\vec{r}_2)\beta(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_1)$. Porém, quando i for diferente de j , há quatro possibilidades para a segunda parcela e duas para a terceira. Colecionando-as, a expressão para a energia eletrônica após integração sobre as coordenadas de spin fica:

$$E[\{n_i\}, \{\phi_i\}] = 2 \sum_i n_i (H_{ii} + L_{ii}) + \sum_i \sum_j n_i n_j (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.20)$$

onde

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(\vec{r}_1) (-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}_1)) \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.21)$$

$$L_{ii} = \int \phi_i^*(\vec{r}_1) L[\{n_i\}, \{\phi_i\}] \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.22)$$

$$J_{ij} = \iint \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.23)$$

$$K_{ij} = \iint \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2) \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_j(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.24)$$

Definimos neste momento a energia do orbital natural, como sendo

$$\varepsilon_i = H_{ii} + L_{ii} + \sum_j n_j (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.25)$$

As equações acima são extraordinariamente similares a expressões do método Hartree-Fock, principalmente se considerarmos, como no Hartree-Fock, que já conhecemos os números de ocupação, n_i . Note-se, como no caso Hartree-Fock, a energia eletrônica não é uma simples soma das energias dos orbitais.

Considerando que conhecemos os n_i s através de um dado *ansatz*, precisamos unicamente minimizar a energia em termos dos orbitais naturais, sujeitos à restrição de ortonormalidade, $S_{ij} = \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \delta_{ij}$, que neste caso não é uma mera conveniência como no Hartree-Fock, mas sim uma obrigação. De fato, desejamos que os orbitais gerados pelas equações sejam os autovalores da matriz-1.

Pelo método de Lagrange, minimiza-se

$$G = 2 \sum_i n_i (H_{ii} + L_{ii}) + \sum_i \sum_j n_i n_j (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \int \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.26)$$

de tal forma que $\delta G = 0$

$$\delta G = 2 \sum_i n_i (\delta H_{ii} + \delta L_{ii}) + \sum_i \sum_j n_i n_j (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - 2 \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \delta S_{ij}. \quad (2.27)$$

Definindo o operador coulombiano $J_i = \int \phi_j^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_2$ e o operador de troca como $K_j \phi_i(\vec{r}_1) = \left[\int \phi_j^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} \phi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right] \phi_j(\vec{r}_1)$, ficamos com:

$$\delta H_{ii} = \int \delta \phi_i^*(\vec{r}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}_1) \right) \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \text{complexo conjugado} \quad (2.28)$$

$$\delta L_{ii} = \int \delta \phi_i^*(\vec{r}_1) L[\{n_i\}, \{\phi_i\}] \phi_i(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \text{complexo conjugado} \quad (2.29)$$

$$\delta J_{ij} = \iint \delta \phi_i^*(\vec{r}_1) J_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \text{complexo conjugado} \quad (2.30)$$

$$\delta K_{ij} = \iint \delta \phi_i^*(\vec{r}_1) K_j(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \text{complexo conjugado} \quad (2.31)$$

$$\delta S_{ij} = \int \delta \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \text{complexo conjugado} \quad (2.32)$$

Pelo cálculo das variações, a função e seu complexo conjugado devem ser variados independentemente e ambos devem ser zero. Assim podemos nos restringir a uma parte.

Colocando em evidência

$$\delta G = 2 \sum_i n_i \int \delta \phi_i^*(\vec{r}_1) \left[\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}_1) + L[\{n_i\}, \{\phi_i\}] \right) \phi_i(\vec{r}_1) + \\ & \sum_j n_j (2J_j(\vec{r}_1) - K_j(\vec{r}_1)) - 2 \sum_i \sum_j \frac{\epsilon_{ij}}{n_i} \phi_i(\vec{r}_1) \end{aligned} \right] d\vec{r}_1 \quad (2.33)$$

$$\delta G = 0. \quad (2.34)$$

Como a variação em $\delta \phi_i^*(\vec{r}_1)$ e $\phi_i(\vec{r}_1)$ é arbitrária, o termo entre colchetes deve ser zero para cada i .

Logo

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}_1) + L[\{n_i\}, \{\phi_i\}] \right) \phi_i(\vec{r}_1) + \sum_j n_j (2J_j(\vec{r}_1) - K_j(\vec{r}_1)) = 2 \sum_i \sum_j \frac{\epsilon_{ij}}{n_i} \phi_i(\vec{r}_1). \quad (2.35)$$

Recaímos em uma equação bem similar à de Hartree-Fock. Por este motivo, chamamos este operador de operador de Fock correlacionado, F^c :

$$F^c = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}_1) + L[\{n_i\}, \{\phi_i\}] \right) \phi_i(\vec{r}_1) + \sum_j n_j (2J_j(\vec{r}_1) - K_j(\vec{r}_1)). \quad (2.36)$$

Substituindo $\epsilon_{ij} = \frac{\epsilon_{ij}}{n_i}$ na equação e, desde que as autofunções de F^c sejam também as autofunções da matriz-1, temos necessariamente que escolher a transformação unitária que diagonaliza ϵ_{ij} . Assim,

$$F_i^c \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (2.37)$$

de onde resgatamos o conceito de energia do orbital natural:

$$\epsilon_i = H_{ii} + L_{ii} + \sum_j n_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.38)$$

e a energia total para o cálculo convergido é:

$$E = \sum_i (\epsilon_i + H_{ii} + L_{ii}). \quad (2.39)$$

Considerando que cada orbital natural pode ser escrito como uma combinação linear de um conjunto de base finito, $\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}$, a expressão para a matriz 1 fica:

$$\gamma_1(r_1, r'_1) = \sum_{\nu} \sum_{\mu} c_{\mu i} c_{\nu i} \chi_{\mu}(r_1) \chi_{\nu}(r'_1). \quad (2.40)$$

Redefinindo a matriz de densidade de carga como:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^m n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (2.41)$$

e substituindo as últimas duas expressões na equação da energia eletrônica total, obtemos:

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + L_{\mu\nu}) + \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} ((\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\nu\lambda)), \quad (2.42)$$

onde

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\vec{r}_1) (-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}_1)) \chi_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.43)$$

$$L_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\vec{r}_1) L[\{n_i\}, \{\phi_i\}] \chi_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (2.44)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \chi_{\nu}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\sigma}^*(\vec{r}_2) \chi_{\lambda}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.45)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \chi_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1. \quad (2.46)$$

A variação nos orbitais naturais é feita nos coeficientes da base, quando procuramos o conjunto de coeficientes que fornece a menor energia para o sistema, dados todos os números de ocupação diferentes de zero. Utilizando o princípio variacional, temos:

$$\begin{aligned} \delta G = & \sum_{\mu\nu} \delta P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + L_{\mu\nu}) + \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} (\delta P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} + P_{\mu\nu} \delta P_{\lambda\sigma}) \left((\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\nu\lambda) \right) \\ & - \frac{\epsilon_{ij}}{n_i} \sum_{\mu\nu} \delta P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \end{aligned} \quad (2.47)$$

onde $\delta P_{\mu\nu} = \sum_i n_i \delta c_{\mu i} c_{\nu i} + \text{complexo conjugado}$. Substituindo na expressão acima e igualando a zero, ficamos com:

$$\sum_i 2n_i \sum_{\mu} \delta c_{\mu i} \left\{ \begin{aligned} & \sum_{\nu} c_{\nu i} (H_{\mu\nu} + L_{\mu\nu}) + \sum_j \sum_{\nu\lambda\sigma} n_j c_{\nu i} c_{\lambda j} c_{\sigma j} (2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\nu\lambda)) \\ & - \frac{\epsilon_{ij}}{n_i} \sum_j \sum_{\nu} c_{\nu j} S_{\mu\nu} \end{aligned} \right\} = 0. \quad (2.48)$$

Como a variação em $\delta c_{\mu i}$ é arbitrária, a parte entre chaves deve ser nula. Escolhendo novamente a transformação unitária que diagonaliza o operador de Fock correlacionado, vem que:

$$F^c = H_{\mu\nu} + L_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\nu\lambda) \quad (2.49)$$

$$\sum_{\mu\nu} (F_{\mu\nu}^c - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0. \quad (2.50)$$

Estas equações fornecem os orbitais naturais associados aos números de ocupação e à matriz $L_{\mu\nu}$. Como a matriz de Fock correlacionada depende dos orbitais naturais, a equação também é resolvida de forma iterativa.

MÉTODO

Neste trabalho, procuramos demonstrar a possibilidade de encontrar as matrizes $L_{\mu\nu}$ exatas com as seguintes propriedades: (i) a contribuição derivada de $L_{\mu\nu}$ para a energia do estado fundamental é sempre negativa; (ii) quando a matriz-1 é idempotente os elementos de $L_{\mu\nu}$ se anulam (caso Hartree-Fock); (iii) para os casos onde a matriz-1 é aproximadamente idempotente, $V_{ee} \gg E^c$, onde E^c é a contribuição para a energia eletrônica total que deriva da matriz $L_{\mu\nu}$. Usamos para isso um sistema de dois elétrons, o qual pode ser visto como uma ponte que liga o sistema simples de um elétron com os sistemas de vários elétrons. Isto porque o operador hamiltoniano molecular é escrito com interações de no máximo dois elétrons e, portanto, distribuições de ordens superiores são inexistentes.

Utilizamos, para isso, nesse trabalho, a base STO (*Slater Type Orbital*) 1s com expoentes tipo *even tempered* [Raffenetti, 1973], cujos parâmetros selecionados foram aqueles que minimizaram a energia do cálculo CI completo correspondente. Em seguida, construímos a matriz-1 a partir da função de onda CI completo, para os estados excitados singletos e fundamental e determinamos seus autovalores (número de ocupação) e autovetores (orbitais naturais).

De posse dos orbitais naturais e de seus respectivos números de ocupação, montamos um programa computacional no qual adicionamos às equações Hartree-Fock a matriz de estímulo à correlação e modificamos a sua estrutura para aceitar números de ocupação fracionários. Neste ponto, utilizamos o método simplex modificado [Nelder e Mead, 1965] para determinar os valores da matriz $L_{\mu\nu}$ que minimiza a função resposta definida como a raiz quadrada da soma dos quadrados das diferenças entre os coeficientes obtidos e os coeficientes dos orbitais naturais do CI completo, adicionados à diferença entre a energia calculada e a energia do CI completo.

Consideramos que o simplex encontrou o mínimo quando o valor da função resposta foi menor ou igual a $1,0 \times 10^{-8}$. Neste ponto, definimos os valores da matriz de estímulo à correlação que resolve o problema.

O simplex modificado foi escolhido porque a figura geométrica formada para se deslocar na superfície de resposta pode alterar o seu tamanho e sua forma e com isso pode adaptar-se melhor à superfície. Naturalmente essa flexibilidade permite uma determinação mais precisa e mais rápida do ponto ótimo, já que o simplex pode se esticar para chegar mais rápido ao ponto ótimo e, nas suas proximidades, encolher.

As várias matrizes $L_{\mu\nu}$ aceitáveis foram armazenadas num arquivo, o qual foi usado numa análise de componentes principais [Glen *et al.*, 1991] para ver a possibilidade de redução da dimensão do problema. A análise por componentes principais é simplesmente uma rotação do sistema de eixos para maximizar as variâncias. Assim, a primeira componente representa um eixo na direção de máxima variância, a segunda componente é representada por um eixo perpendicular ao primeiro que descreve a máxima variância não explicada pela primeira componente e assim por diante. Esperamos encontrar algum tipo de padrão observando o novo sistema de eixos.

Para determinar uma entre as várias matrizes aceitáveis, utilizamos mais uma vez o simplex, agora com a função resposta sendo a norma de Frobenius [Golub e van Loan, 1983]. A matriz escolhida é a que minimiza a função, ou seja, a matriz de menor norma. Portanto, a matriz escolhida é a que minimiza simultaneamente a energia e a norma da matriz.

Em seguida, modificamos o programa, substituindo a matriz $L_{\mu\nu}$ por um funcional formado por duas parcelas: uma local no espaço da posição e outra local no espaço do momento. E também procuramos via simplex encontrar os parâmetros desses funcionais que reproduzissem os elementos das matrizes $L_{\mu\nu}$ escolhidas nas bases duplo, triplo e quádruplo-zeta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o caso duplo-zeta, os 1000 pontos iniciais resultaram em 1000 matrizes aceitáveis. A análise por componentes principais dos elementos dessas matrizes revelou que qualquer um de seus três elementos distintos determina os outros dois, ou seja, o problema que era contido num espaço de dimensão três foi completamente representado em uma única dimensão. De fato, a Figura 2.2 mostra o gráfico dos pontos que representam as matrizes $L_{\mu\nu}$ aceitáveis. A reta comprova o fato de qualquer um dos elementos determina os outros dois.

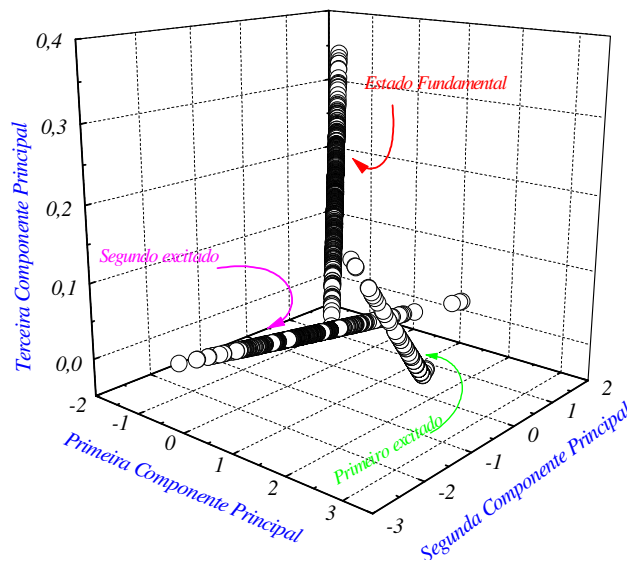


Figura 2.2: Gráfico dos escores dos elementos do triângulo superior das matrizes $L_{\mu\nu}$ aceitáveis para o estado fundamental e para os dois estados excitados singletos no espaço das componentes principais.

Quando nos cálculos acrescentamos mais uma função de base, tornando-se o cálculo triplo-zeta, os 1000 pontos iniciais geraram 745 matrizes aceitáveis. E a análise de componentes principais dos elementos dessas matrizes indicou que quaisquer dois elementos do triângulo superior da matriz determinam os outros quatro, ou seja, o problema de seis dimensões reduziu-se a duas dimensões apenas. Já os cálculos com quatro funções de base, apenas 67% dos pontos iniciais

geraram matrizes aceitáveis. E a análise de componentes principais sobre os elementos das matrizes aceitáveis, novamente reduziu a dimensão do sistema, agora de dez para três, ou seja, quaisquer três elementos determinam os outros sete. Realmente, o plano na Figura 2.3 confirma o fato de que quaisquer dois elementos da matriz $L_{\mu\nu}$, para o caso triplo-zeta, determinam os outros quatro. A soma da variância (informação) explicada das três primeiras componentes principais é igual a 100 % (Tabela 2.1), o que comprova, efetivamente, no caso quádruplo-zeta, que quaisquer três elementos do triângulo superior de $L_{\mu\nu}$ determinam os outros sete.

Tabela 2.1: Variância explicada de cada componente principal, obtida da análise por componentes principais do espaço gerado pelos elementos da matriz $L_{\mu\nu}$ para o caso quádruplo-zeta.

Componentes	Variância Explicada	
	Porcentagem	Acumulada
PC1	58,20	58,20
PC2	32,40	90,60
PC3	9,40	100,0

Note-se que o grau de liberdade das matrizes $L_{\mu\nu}$ é sempre igual ao grau de liberdade dos números de ocupação. Por exemplo: no caso duplo-zeta um número de ocupação determina o outro; por sua vez, um único elemento da matriz $L_{\mu\nu}$ determina a matriz inteiramente e, para o caso triplo-zeta, dois quaisquer números de ocupação determinam o terceiro e dois quaisquer elementos da matriz $L_{\mu\nu}$ determinam toda a matriz.

Estes resultados levantaram três questionamentos: (i) Há várias matrizes de estímulo à correlação para os estados excitados? (ii) A matriz de estímulo à correlação natural para o Hartree-Fock é a matriz nula, mas há outras? (iii) Como escolher uma das matrizes de estímulo à correlação?

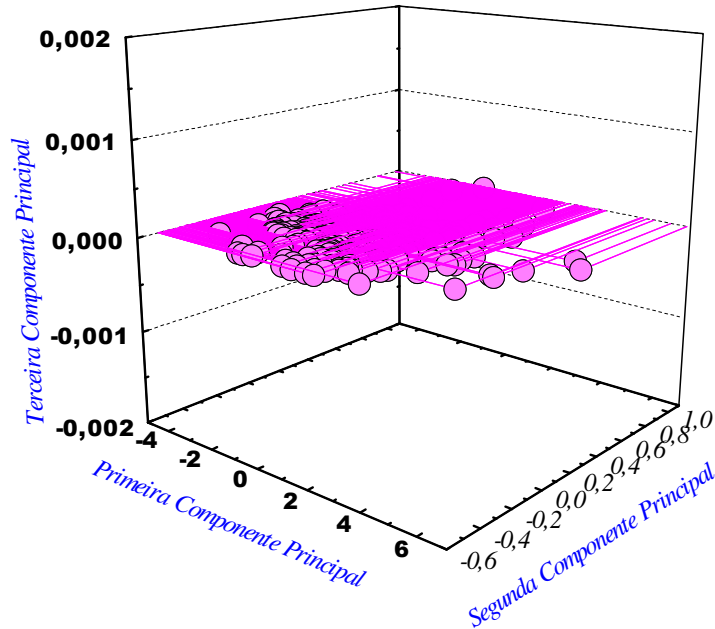


Figura 2.3: Gráfico dos escores dos elementos do triângulo superior das matrizes $L_{\mu\nu}$ aceitáveis para o estado fundamental, obtido com um conjunto de funções de base triplo-zeta no espaço das componentes.

Quando repetimos o mesmo procedimento feito para o estado fundamental, para os estados excitados duplo-zeta e para o estado fundamental Hartree-Fock, os resultados, também, apresentaram várias matrizes aceitáveis para cada estado excitado e para o estado fundamental Hartree-Fock. A Figura 2.2 mostra o gráfico dos pontos que representam as matrizes $L_{\mu\nu}$ aceitáveis para cada caso: estado fundamental e os dois estados excitados singletos no espaço das componentes principais. As três retas comprovam a redução de dimensão em todos os estados e a equação de cada reta é propriedade da base utilizada e do estado eletrônico sob estudo. E os pontos da Figura 2.4 representam os elementos do triângulo superior das matrizes $L_{\mu\nu}$ que levam o método a reproduzir a energia eletrônica total e os orbitais Hartree-Fock na base duplo-zeta com números de ocupação igual a 1,0 para o orbital de mais baixa energia e 0,0 para o de mais alta energia. Note-se que os pontos formam uma reta, da mesma forma que no caso do CI completo.

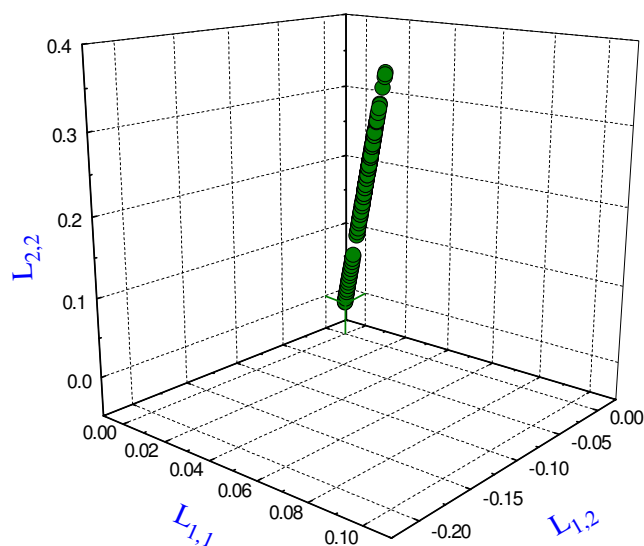


Figura 2.4: Gráfico dos elementos do triângulo superior das matrizes $L_{\mu\nu}$ aceitáveis para o estado fundamental, obtido com um conjunto de funções de base duplo-zeta.

Com base nesses resultados, resolvemos observar se as contribuições para energia de cada matriz aceitável eram idênticas ou diferentes. Os resultados mostraram que todas as matrizes de estímulo à correlação, na mesma base e para o mesmo estado eletrônico, contribuíram para a energia total com o mesmo valor (Tabela 2.2). Este resultado impossibilitou que a energia do potencial de estímulo à correlação e todas as propriedades que dependam diretamente da mesma fossem consideradas como um critério de seleção.

Tabela 2.2: Valores calculados da energia potencial de estímulo à correlação, E^c e da energia de correlação, ΔE para os conjuntos duplo, triplo e quádruplo-zeta. Energia em Hartree.

Base	E^c	ΔE	$, 2 * \Delta E$
duplo-zeta	-0,0359	-0,0157	-0,0314
triplo-zeta	-0,0389	-0,0169	-0,0338
quádruplo-zeta	-0,0395	-0,0172	-0,0344

Os valores calculados para a energia de estímulo à correlação, E^c e a energia de correlação, ΔE , (Tabela 2.2) mostram que, independentemente da base, E^c sempre contribui para abaixar a energia eletrônica total e é aproximadamente duas vezes ΔE . De fato, E^c não tem contribuição da parte cinética, enquanto ΔE tem contribuições de ambas as partes, cinética e potencial. Pelo

teorema virial, a energia potencial deve contribuir com o dobro da energia cinética em módulo, o nosso resultado não é exatamente o dobro porque há pequenas contribuições que derivam da energia de troca e coulombiana. A energia de troca do cálculo com a matriz $L_{\mu\nu}$ diferencia da energia de troca Hartree-Fock por 0,0050, 0,0080 e 0,0104 hartree na base duplo, triplo e quádruplo-zeta, respectivamente. Uma fração muito pequena da energia de troca.

Visando determinar o critério de seleção para definir a matriz $L_{\mu\nu}$ escolhida, primeiro definimos alguns pré-requisitos básicos que o critério deve obedecer: (i) simplicidade, (ii) funcionar da mesma maneira para todos os casos (o estado fundamental, os excitados e o fundamental Hartree-Fock) e (iii) quando utilizado no caso Hartree-Fock deverá indicar a matriz nula como a escolhida. Um critério que preencheu todos estes pré-requisitos foi o da menor norma da matriz, em particular a norma de Frobenius, a qual é definida como a raiz quadrada da soma dos quadrados de todos os valores elementos da matriz. A norma de Frobenius apresenta as seguintes propriedades: (i) é invariante com respeito a transformações ortogonais, (ii) seu valor também pode ser calculado pela raiz quadrada da soma dos quadrados de seus autovalores.

Tabela 2.3: Matrizes de menor norma e respectivos valores de suas normas nas bases duplo, triplo e quádruplo-zeta.

	duplo-zeta	triplo-zeta	quádruplo-zeta
$L_{\mu\nu}$	$\begin{bmatrix} -0,0168 & -0,0177 \\ -0,0177 & -0,0152 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,0129 & -0,0538 & -0,0155 \\ -0,0538 & 0,0750 & -0,0457 \\ -0,0155 & -0,0457 & 0,0059 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,0157 & -0,0478 & -0,0458 & -0,0137 \\ 0,0478 & 0,0596 & 0,0323 & -0,0573 \\ -0,0458 & 0,0323 & 0,0511 & -0,0424 \\ -0,0137 & -0,0573 & -0,0424 & 0,0187 \end{bmatrix}$
norma	0,0337	0,1275	0,1677

Os valores exatos das matrizes $L_{\mu\nu}$ de menor norma para os estados fundamentais, na base duplo, triplo e quádruplo-zeta, e os respectivos valores das normas são apresentados na Tabela 2.3. As matrizes de Fock correlacionada associadas às matrizes $L_{\mu\nu}$ de menor norma e as matrizes de Fock na mesma base são apresentadas na Tabela 2.4. Estes resultados mostram que a matriz de Fock correlacionada não difere muito da matriz de Fock e que a contribuição oriunda da matriz de estímulo à correlação é pequena. De fato, o valor da contribuição média dos elementos das matrizes $L_{\mu\nu}$ é cerca de 0,1 % do valor dos elementos das matrizes de Fock correlacionadas. Entretanto, há alguns elementos que contribuem com cerca de 22% a 17%. Como exemplo, temos o elemento L_{24}

da matriz quádruplo-zeta. A diferença entre as matrizes de Fock e Fock correlacionada provém da matriz $L_{\mu\nu}$ e dos números de ocupação. Na construção da matriz de Fock correlacionada, os números de ocupações são números fracionários (Tabela 2.4), enquanto para a matriz de Fock são 1,0 ou zero: um para o estado de energia mais baixo e zero pra os estados de energia mais altos.

Tabela 2.4: Valores das matrizes de Fock, F , e de Fock correlacionadas, F^C .

	duplo-zeta	triplo-zeta	quádruplo-zeta
$F_{\mu\nu}$	$\begin{bmatrix} -0,8426 & -0,9577 \\ -0,9577 & -0,5937 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,8642 & -0,9511 & -0,9637 \\ -0,9511 & -0,5119 & 0,3042 \\ -0,9637 & 0,3042 & 3,6025 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,8673 & -0,9335 & -0,9582 & -0,9525 \\ -0,9335 & -0,7925 & -0,5073 & -0,1918 \\ -0,9582 & -0,5073 & 0,4296 & 1,6728 \\ -0,9525 & -0,1918 & 1,6728 & 4,7348 \end{bmatrix}$
$F_{\mu\nu}^C$	$\begin{bmatrix} -0,8572 & -0,9730 \\ -0,9730 & -0,6070 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,8755 & -1,0031 & -0,9781 \\ -1,0031 & -0,4361 & 0,2581 \\ -0,9781 & 0,2581 & 3,6060 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,8826 & -0,9806 & -1,0034 & -0,9662 \\ -0,9806 & -0,7324 & -0,4755 & -0,2505 \\ -1,0034 & -0,4755 & 0,4785 & 1,6268 \\ -0,9662 & -0,2505 & 1,6268 & 4,7488 \end{bmatrix}$

Nas Tabelas 2.5, 2.6 e 2.7, apresentamos os autovalores (energia orbital), autovetores e a energia total obtida da matriz de Fock e Fock correlacionada e os autovetores da matriz-1 (orbitais naturais) obtidos da função de onda CI do estado fundamental. Observando as Tabelas 2.5 e 2.6, note-se que o estado de mais baixa energia derivado da matriz de Fock correlacionada é sempre estabilizado em relação ao mesmo estado Hartree-Fock. Já os estados de energia mais alta são todos desestabilizados em todas as bases, com exceção da duplo-zeta (Figura 2.4). Os autovetores derivados da matriz de Fock correlacionada, por sua vez, não diferem muito dos autovetores Hartree-Fock e são idênticos aos autovetores da matriz-1 (Tabela 2.7).

Tabela 2.5: Autovalores (energias dos orbitais), autovetores da matriz de Fock e a energia total para o estado fundamental do átomo de He.

base	duplo-zeta		triplo-zeta			quádruplo-zeta			
ε_i	-0,9198	1,8476	-0,9191	1,3471	15,467	-0,9180	0,7021	4,5772	30,532
1	0,6931	-1,8963	0,7601	2,3173	1,5352	0,7330	4,9489	-4,3697	-3,3816
2	0,3371	1,9906	0,2603	-2,9621	-3,7011	0,2093	-8,2008	11,943	10,792
3			0,0068	0,6661	2,8037	0,0820	4,3585	-10,889	-13,742
4						0,0011	-0,9310	2,8988	6,8036
E_{total}	-2,8612		-2,8616			-2,8617			

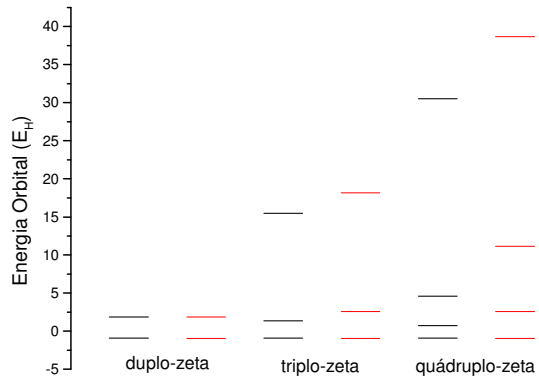
Tabela 2.6: Autovalores (energias dos orbitais) e autovetores da matriz de Fock correlacionada para o estado fundamental do átomo de He.

base	duplo-zeta		triplo-zeta			quádruplo-zeta			
ε_i	-0,9354	1,8401	-0,9415	2,5777	18,160	-0,9425	2,5757	11,154	38,673
1	0,6923	-1,8966	0,7650	2,1139	1,8030	0,7688	2,4767	-5,3826	-4,4566
2	0,3380	1,9905	0,2520	-2,4934	-4,0323	0,1401	-2,0807	12,007	13,338
3			0,0110	0,3224	2,8636	0,1271	-0,7827	-8,7741	-15,774
4						-0,0085	0,3370	1,6199	7,2678
E_{total}	-2,8769		-2,8785			-2,8788			

Tabela 2.7: Autovetores da matriz 1 (orbitais naturais) do estado fundamental do átomo de He.

base	duplo-zeta		triplo-zeta			quádruplo-zeta			
1	0,6923	-1,8966	0,7650	2,1139	1,8030	0,7688	2,4767	-5,3826	-4,4566
2	0,3380	1,9905	0,2520	-2,4934	-4,0323	0,1401	-2,0807	12,007	13,338
3			0,0110	0,3224	2,8636	0,1271	-0,7827	-8,7741	-15,774
4						-0,0085	0,3370	1,6199	7,2678
E_{total}	-2,8769		-2,8785			-2,8788			

Figura 2.5: Representação da energia orbital obtida dos cálculos: Hartree-Fock (preto) e da matriz de Fock correlacionada (vermelho).



Os valores das energias totais calculadas a partir da matriz de Fock correlacionada para todas as bases apresentam o mesmo valor da energia total obtida de um cálculo CI completo (Tabelas 2.6 e 2.7). Estes resultados demonstram que é possível obter a energia total e os orbitais naturais de um cálculo CI completo usando um método de cálculo cuja estrutura é bem semelhante com o método de Hartree-Fock.

A partir deste ponto, passamos à procura de uma função analítica ou de uma combinação de funções analíticas que possam descrever os elementos das matrizes aceitáveis para as bases: duplo, triplo e quádruplo-zeta. A idéia era dividir o funcional em duas partes: um funcional local na representação das coordenadas espaciais e outro local na representação das coordenadas de momento. Com isso, esperamos que o funcional como um todo seja não local, pois o resultado da transformada de Fourier em um dos funcionais resultaria num funcional não local no espaço recíproco.

As tentativas foram feitas nos seguintes funcionais:

$$L[\gamma] = a_1 \gamma(\vec{r}, \vec{r}')^{b_1} + a_2 \gamma(\vec{p}, \vec{p}')^{b_2}$$

$$L[\gamma] = a_1 \gamma(\vec{r}, \vec{r}')^{b_1} + a_2 \nabla \gamma(\vec{r}, \vec{r}')^{b_2} + a_3 \gamma(\vec{p}, \vec{p}')^{b_3}$$

$$L[\gamma] = a_1 \gamma(\vec{r}, \vec{r}')^{b_1} + a_2 \nabla \gamma(\vec{r}, \vec{r}')^{b_2} + a_3 \gamma(\vec{p}, \vec{p}')^{b_3} + a_4 \nabla \gamma(\vec{p}, \vec{p}')^{b_4}$$

$$L[\gamma] = a_1 \frac{\gamma(\vec{r}, \vec{r}')^{b_1}}{\nabla \gamma(\vec{r}, \vec{r}')^{b_2}} + a_3 \frac{\gamma(\vec{p}, \vec{p}')^{b_3}}{\nabla \gamma(\vec{p}, \vec{p}')^{b_4}}$$

onde a representa os parâmetros lineares e b os parâmetros não lineares. Mais uma vez, usamos o método simplex modificado para minimizar a função resposta. A função resposta foi definida como a raiz quadrada da soma da diferença entre os valores calculados para os elementos da matriz $L_{\mu\nu}$ e

os valores da matriz $L_{\mu\nu}$ aceitável de menor norma. Infelizmente, o simplex não encontrou algum conjunto de parâmetros que minimizasse a função abaixo de $1,0 \times 10^{-4}$.

No desenvolvimento do modelo fundamentado na teoria do funcional da matriz reduzida de ordem 1, determinamos vários aspectos importantes como: (i) a possibilidade de introduzir mais um funcional (na forma de matriz) num conjunto de equações similares às de Hartree-Fock, gerando simultaneamente a energia total e os orbitais naturais obtidos a partir de um CI completo; (ii) esse funcional não é único, isto é, há vários funcionais em um espaço geométrico convexo que define os elementos das matrizes; (iii) há só uma matriz de estímulo à correlação que minimiza simultaneamente a norma e gera a energia do CI completo.

A idéia de usar os números de ocupação CI foi útil para a determinação dos aspectos supra citados, mas o ponto chave de nossa discussão é como determinar os números de ocupação. A nossa expectativa era que o funcional de estímulo à correlação fosse responsável por este papel, ou seja, ele direcionaria uma certa população de elétrons para os orbitais virtuais e simultaneamente abaixaria a energia total. Dividiríamos o nosso cálculo em duas etapas: inicialmente, fixaríamos os números de ocupação e faríamos a minimização da energia total variando os orbitais; em seguida, manteríamos os orbitais fixos e a minimização ocorreria nos números de ocupação, este processo continuaria até atingir a auto-consistência. Entretanto, não conseguimos determinar uma forma funcional que reproduzisse aproximadamente os elementos da matriz de estímulo à correlação. Na seção perspectivas para desenvolvimentos futuros, abordaremos o que poderá vir a ser feito para se conseguir funcionais que possam ser úteis do ponto de vista químico.

O modelo do “sparkle” para complexos de lantanídeos

Capítulo III

INTRODUÇÃO

Uma metodologia teórica para prever todos os detalhes da geometria de complexos de lantanídeos e as propriedades eletrônicas dos ligantes, seria muito útil e perfeitamente enquadrada dentro dos esforços de pesquisa para projetar novos ligantes capazes de formar compostos de Eu(III) e Tb(III), estáveis e altamente luminescentes (Figura 3.1). Numa visão supramolecular, espera-se seguir a estratégia de modelagem molecular, síntese de novos complexos luminescentes, estudo de estados excitados e medidas experimentais de maneira a controlar a eficiência quântica dos sistemas e finalmente projetar complexos de lantanídeos como “ Dispositivos moleculares para conversão de luz” (DMCL). Estes DMCLs podem ser considerados como uma classe de novos materiais com potencial para uma grande variedade de processos e novas tecnologias, podendo encontrar diversas aplicações tais como: marcadores luminescentes em fluoroimuno-ensaios [Bünzli *et al.*, 1989], antenas em compostos bioinorgânicos fotosensíveis [Bünzli *et al.*, 1989], mini-lasers [Justel *et al.*, 1998, Ronda, 1995], fósforos para lâmpadas fluorescentes [Lehn, 1990], detectores solares e micro dispositivos eletroluminescentes de alta tecnologia [Tsubomura, 1992, Alexander, 1995].

Durante os últimos dez anos, grande esforço foi feito para projetar complexos de lantanídeos onde a luz é absorvida na região do ultravioleta pelo ligante, a energia eletrônica é transferida para o íon metálico e, subsequentemente, é liberada uma banda forte e fina característica da transição 4f-4f dos íons lantanídeos - o efeito antena [Lehn, 1990, Sabbatini *et al.*, 1993, Sá *et al.*, 1993].

Mais particularmente, complexos de alta luminescência de Eu(III) e Tb(III) de ligantes mistos foram sintetizados e caracterizados espectroscopicamente como DMCL de alta eficiência [Sá *et al.*, , 1994(a), 1994(b), Azevedo *et al.*, 1994, Donegá *et al.*, 1996], pois estes complexos apresentam uma forte absorção no UV atribuída ao ligante e uma eficiente transferência de energia do ligante para o íon metálico.

A essência dos modelos de DMCL é o mecanismo de conversão de luz, ou seja, (i) absorção de luz UV pelos ligantes (antenas), (ii) a energia é transferida deste estado excitado, ou para um nível de energia quase ressonante do íon lantanídeo ou para o estado excitado do ligante,

decaindo rapidamente para seu estado tripleto mais baixo quando a energia é transferida para um nível quase ressonante de energia do íon lantanídeo e (iii) o estado excitado do íon metálico decai para o estado fundamental via emissão de fótons na região do visível. O canal envolvendo o rápido decaimento para o estado tripleto de mais baixa energia é considerado o mais importante.

Para realmente conduzir tal projeto, devemos estudar a espectroscopia de absorção, propriedades luminescentes e a estrutura molecular de raios - X destes compostos. Na ausência das estruturas de raios - X, o que é muito comum devido à grande dificuldade experimental de obter monocristais para muitos complexos [Thompson, 1979], suas geometrias do estado fundamental são inferidas a partir dos espectros de luminescência. Entretanto, para o nosso conhecimento, pouquíssimas confirmações para estas estruturas foram obtidas através de cristalografia de raios - X.

Uma metodologia teórica para a previsão de todo esse detalhe da geometria de complexos de lantanídeos junto a propriedades eletrônicas dos ligantes será bastante útil e, portanto, cai perfeitamente dentro do esforço descrito acima. O impacto será particularmente notado na previsão da geometria de complexos, cujos monocristais são experimentalmente difíceis de serem caracterizados.

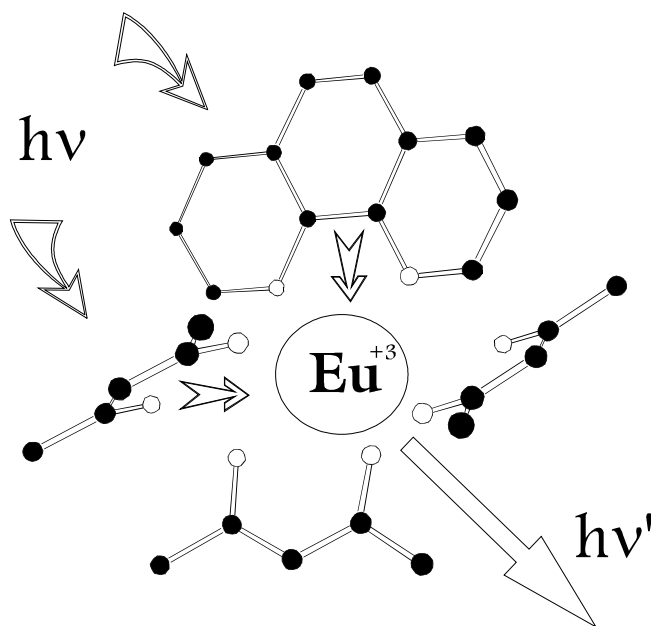


Figura 3.1: Um conversor molecular de luz.

O trabalho pioneiro de Zerner e colaboradores [Culberson *et al.*, 1987], usando o método semi-empírico INDO, forneceu bons resultados para a geometria de pequenos complexos lantanídicos. Uma conclusão deste trabalho é a constatação da importância da contribuição dos orbitais f para a geometria piramidal dos trihaletos e para a estrutura angular dos dihaletos. Todavia, eles concluíram que para o complexo com número de coordenação doze $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{-2}$, a participação dos orbitais f parece não ser significativa. Reforçando suas conclusões, nossa própria experiência indica que as ligações entre íons lantanídicos e grandes ligantes orgânicos são quase puramente iônicas e, portanto, controladas por efeitos essencialmente eletrostáticos.

Por outro lado, a mecânica molecular já foi utilizada na previsão das geometrias de complexos de lantanídeos [Brecknell *et al.*, 1985, Ferguson and Raber, 1990, Fossheim and Dahl, 1990, Hay, 1991, Fossheim *et al.*, 1991] com todas as suas conhecidas vantagens: rapidez de cálculo, exatidão das geometrias calculadas e a realização de simulações de dinâmica molecular exemplificadas no trabalho pioneiro de Fossheim, Dugstad and Dahl [Fossheim *et al.*, 1991]. Todavia, a mecânica molecular apresenta muitas desvantagens: diferentes conjuntos de muitos parâmetros para cada tipo de ligante e para cada íon central, ausência de parâmetros para um dado complexo de interesse, impossibilidade de prever propriedades eletrônicas, e muitas vezes utiliza cargas pontuais obtidas de cálculos químico quânticos muito lentos sobre fragmentos dos ligantes [Fossheim and Dahl, 1990, Fossheim *et al.*, 1991].

Os estudos de mecânica molecular mostram que a geometria de complexos com número de coordenação elevado são determinadas principalmente pela interação ligante-ligante [Brecknell *et al.*, 1985, Ferguson e Raber, 1990]. Conseqüentemente, os campos de força adequados para descrever as geometrias mais comuns dos complexos de coordenação dos lantanídeos são aqueles baseados em interações entre ligantes usando apenas parâmetros não ligados para descrever a interação entre os ligantes e o íon central [Fossheim and Dahl, 1990, Fossheim *et al.*, 1991].

Apesar da rapidez dos cálculos feitos com mecânica molecular, mesmo quando os parâmetros se encontram disponíveis, relativamente poucos complexos com ligantes grandes foram estudados: três complexos de número de coordenação (n.c) sete (dois com Eu(III) e um com Yb(III)) [Brecknell *et al.*, 1985, Ferguson and Raber, 1990], quatro complexos de Gd(III)

com n.c igual a 9 [Fossheim and Dahl, 1990] e mais nove complexos de Gd(III) com ligantes, algo semelhantes aos anteriormente citados [Fossheim *et al.*, 1991].

Destes estudos emerge uma concepção mais clara sobre a natureza da ligação química em complexos lantanídicos com ligantes orgânicos grandes. Assim sendo, o principal objetivo de nossa pesquisa é modelar estes complexos, isto é, prever suas geometrias e, subseqüentemente, seus espectros de absorção e luminescência - uma etapa fundamental para projetar novos dispositivos moleculares mais eficientes como conversores de energia. Conseqüentemente, começamos a procurar por um modelo simples de natureza principalmente eletrostática e que pudesse ser usado para cálculos químico quânticos de complexos lantanídicos, superando as conhecidas dificuldades existentes no tratamento teórico dos elementos com orbitais f ocupados, com baixo custo computacional [Salahub e Zerner, 1989] e que pudesse ser usado para previsões sobre complexos de lantanídeos com um nível de exatidão útil para o químico experimental.

O MODELO DE "SPARKLES"

Este é o propósito de nosso modelo de "Sparkles" para o cálculo químico quântico de complexos lantanídicos, SMLC. O SMLC é de fato o primeiro tratamento químico quântico para grandes complexos lantanídicos. Considerando que nos complexos de lantanídeos a ligação entre o íon metálico e os ligantes possui caráter eminentemente eletrostático, resolvemos representar o Eu(III) dentro de um cálculo semi-empírico como um "sparkle", isto é, uma espécie puramente iônica, sem potencial de ionização, sem orbitais e com calor de atomização (EHEAT na sub-rotina block.f do MOPAC) de 1005,3 kcal mol⁻¹ que é igual à soma do calor de sublimação do európio (41,9 kcal mol⁻¹) com seus três primeiros potenciais de ionização (5,666 eV, 11,241 eV e 24,900 eV) [Dean e Lange, 1985].

"Sparkles" são usados em cálculos semiempíricos para representar espécies iônicas tais como Ba²⁺, [N(CH₃)₄]⁺, K⁺, Cs⁺, BH₄⁻, X⁻, onde X é um halogênio, NO₃⁻, SO₄²⁻ ou C₂O₄²⁻. No MOPAC 6.00 [Stewart, 1990b], todos apresentam raio iônico de 0.7Å, uma carga inteira (+2, +1,

-1 ou -2, de acordo com a espécie representada), calor de atomização nulo, nenhum orbital e nenhum potencial de ionização. Conseqüentemente, eles não podem nem aceitar nem doar elétrons. Eles foram projetados para servir como contra-íons, criar dipolos simulando efeito de solventes ou criar um campo elétrico para o cálculo de polarizabilidades. Todavia, um “sparkle” não é uma carga pontual pronta a colapsar com a primeira carga de sinal contrário que encontrar. Uma visualização mais exata corresponde a uma carga uniformemente distribuída sobre a superfície de uma esfera, tal que um par de “sparkles” de sinais opostos equívale a dois íons formando uma ligação iônica.

No MOPAC 6.00, um “sparkle” é uma carga inteira (CORE na sub-rotina “block.f”) no centro de um potencial repulsivo do tipo $\exp(-\alpha r)$. O parâmetro α , que na sub-rotina “block.f”, na parte reservada para os parâmetros AM1 [Dewar *et al.*, 1985], é chamado ALPAM1, define a dureza da esfera, limitando a aproximação de outro átomo ou íon a uma certa distância. O “sparkle” aparece também nas integrais de repulsão caroço-caroço através do parâmetro de interação monopolar AMAM1, também definido na sub-rotina “block.f” do MOPAC 6.00.

PARAMETRIZAÇÃO DO MODELO

Para parametrizar o “sparkle” do Eu^{3+} , utilizamos a geometria conhecida do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{o-phen}]$ (acac = acetilcetonato, o-phen = 1,10 - fenantrolina), um sistema luminescente sob excitação UV. Watson, Williams & Stemple (1972) [Watson *et al.*, 1972] mostraram que este complexo com 65 átomos, $[\text{Eu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$, cristaliza no grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ com quatro moléculas por célula unitária de dimensões: $a_0=9,671(8)\text{Å}$, $b_0=21,339(5)\text{Å}$, $c_0=16,497(5)\text{Å}$ e $\beta=116^\circ 11(10)'$. As moléculas são monômeros e o íon Eu^{3+} apresenta número de coordenação oito. O poliedro de coordenação é melhor descrito como um antiprisma quadrado ligeiramente distorcido (Figura 3.2). O comprimento médio das seis ligações Eu-O é $2,378\text{Å}$ e o das duas ligações Eu-N é igual a $2,645\text{Å}$. Nosso objetivo foi reproduzir, através dos cálculos, as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação experimentais deste complexo.

A geometria conhecida foi aproximadamente reproduzida e submetida à otimização utilizando o modelo “sparkle” do método semi-empírico “AM1” [Dewar *et al.*, 1985] disponível no programa MOPAC, versão 6 [Coolidge, M.B. e J.J.P. Stewart, 1990]. A carga do “sparkle” foi substituída para +3 e variaram-se os parâmetros ALPAM1 e AMAM1. Utilizamos os métodos simplex básico, simplex modificado [Nelder e Mead, 1965] e simplex super modificado [Routh *et al.*, 1977] para minimizar a função resposta, definida inicialmente como o somatório dos quadrados das diferenças entre os valores calculados e os experimentais das distâncias interatômicas que definem o poliedro de coordenação do complexo [Eu(*acac*)₃*o-phen*] (Figura 3.2).

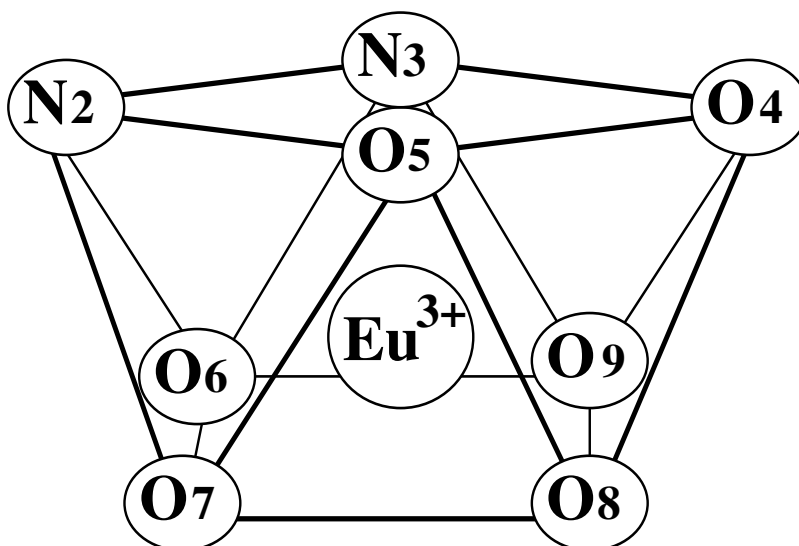


Figura 3.2: Poliedro de coordenação do complexo [Eu(*acac*)₃*o-phen*], um antiprisma quadrado ligeiramente distorcido. Os índices numéricos identificam os átomos.

A Figura 3.3, apresenta parte dos resultados de uma exploração preliminar da função resposta inicial através de métodos simplex (básico, modificado e super modificado). Examinando-se a Figura 3.3 pode-se verificar claramente que ALPAM1, o parâmetro que define o tamanho do “sparkle”, é o mais importante: pequenas variações em ALPAM1 provocam grandes variações na função resposta. Por outro lado, para ALPAM1 igual a 2, o efeito de variar AMAM1 de 1 a 5 é pequeno.

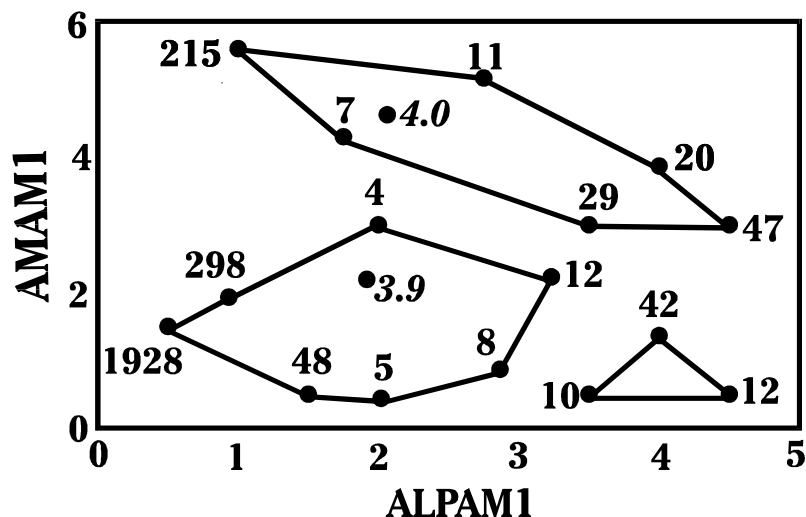


Figura 3.3: Contornos de três regiões da superfície de resposta, exploradas com o método simplex para otimizar os parâmetros ALPAM1 e AMAM1, que definem o "Sparkle". Os números próximos dos pontos representam os valores da função resposta.

Subseqüentemente, uma região limitada desta superfície de resposta foi adicionalmente explorada segundo um planejamento fatorial 3^2 dando origem a nove cálculos que produziram uma matriz 9×24 , cujos elementos correspondem aos quadrados das diferenças entre as distâncias interatômicas calculadas e os valores experimentais da estrutura cristalográfica do $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{o-phen}]$. Realizamos, então, uma análise de componentes principais obtendo **R**, uma única componente contendo 98% da variância:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} = & 0.103d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{N2}) + 0.108d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{N3}) + \\ & 0.030d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O9}) + 0.025d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O6}) + 0.036d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O4}) + \\ & 0.029d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O8}) + 0.031d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O5}) + 0.033d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O7}) + \\ & 0.001d^2(\text{N2}, \text{N3}) + 0.240d^2(\text{N2}, \text{O6}) + 0.061d^2(\text{N2}, \text{O5}) + 0.004d^2(\text{N2}, \text{O7}) + \\ & 0.795d^2(\text{N3}, \text{O9}) + 0.099d^2(\text{N3}, \text{O6}) + 0.030d^2(\text{N3}, \text{O4}) + 0.136d^2(\text{O9}, \text{O4}) + \\ & 0.355d^2(\text{O4}, \text{O8}) + 0.003d^2(\text{O4}, \text{O5}) + 0.077d^2(\text{O8}, \text{O5}) + 0.291d^2(\text{O5}, \text{O7}) + \\ & 0.156d^2(\text{O9}, \text{O6}) + 0.003d^2(\text{O9}, \text{O8}) + 0.005d^2(\text{O6}, \text{O7}) + 0.093d^2(\text{O8}, \text{O7}) . \end{aligned}$$

onde $d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{N2})$ representa o quadrado da diferença entre a distância interatômica dos átomos Eu^{3+} e N2 calculada e o correspondente valor experimental. **R** foi escolhida como a nova e melhorada função resposta, com o objetivo de otimizar ALPAM1 e AMAM1. Observando os coeficientes (loadings) que definem esta nova função resposta, percebe-se claramente a

importância das arestas N3-O9, N2-O6, O4-O8 e O5-O7. Conseqüentemente elas dominam a otimização dos parâmetros (Figura 3.2). Considerando-se as distâncias em relação ao Eu^{3+} , nota-se que as distâncias com os nitrogênios são mais importantes que as dos oxigênios.

Os valores calculados para a função resposta, seguindo o planejamento fatorial 3^2 (Tabela 3.1), mostram que o menor valor foi obtido com ALPAM1 e AMAM1, ambos iguais a 2, que juntos com "CORE" igual a +3 e EHEAT igual a +1005,3 kcal mol⁻¹, como descritos anteriormente, definem o nosso modelo de "sparkles" para Eu^{3+} (sparkle1).

Tabela 3.1: Resultados do planejamento fatorial 3^2 sobre uma região limitada da superfície de resposta definida pelos parâmetros ALPAM1^{a)} e AMAM1^{b)}.

ALPAM1 ^{a)}	AMAM1 ^{b)}	R (\AA^2) ^{c)}
1,5	2,0	10,123
2,5	2,0	1,676
1,5	4,0	10,649
2,5	4,0	1,669
2,0	3,0	0,1014
2,0	2,0	0,1007
2,0	4,0	0,860
1,5	3,0	12,758
2,5	3,0	1,585

a) Parâmetro (α) que define o potencial esférico repulsivo do "sparkle".

b) Parâmetro de interação monopolar "sparkle"- caroço.

c) **R** é uma função dos quadrados das diferenças entre as distâncias interatômicas calculadas e os correspondentes valores experimentais do poliedro de coordenação do $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{o-phen}]$ definida no texto.

As 24 distâncias que definem a geometria do $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{o-phen}]$ foram calculadas com nosso modelo com um desvio médio de 0.13 \AA ou 4,66%, variando de 0,01 \AA a 0,30 \AA , ou, 0,4% a 10,4% em relação aos valores experimentais (Tabela 3.2). Um resultado muito satisfatório que reforça a noção de que a interação lantanídeo-ligante é essencialmente eletrostática.

Tabela 3.2: Distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do $[\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot o\text{-phen}]$ calculadas com o SMLC/AM1 e os correspondentes valores cristalográficos.

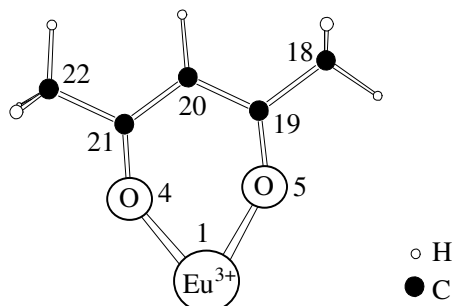
Átomos ^{a)}	Distâncias Interatômicas (Å)		
	SMLC/AM1	Experimental ^{b)}	desvio%
Eu ³⁺ - N2	2,62	2,65	1,1
Eu ³⁺ - N3	2,72	2,64	3,0
Eu ³⁺ - O9	2,36	2,37	0,4
Eu ³⁺ - O6	2,16	2,41	10,4
Eu ³⁺ - O4	2,18	2,36	7,6
Eu ³⁺ - O8	2,15	2,38	9,7
Eu ³⁺ - O5	2,32	2,36	1,7
Eu ³⁺ - O7	2,37	2,39	0,8
N2 - N3	2,81	2,74	2,6
N2 - O6	3,25	3,03	7,3
N2 - O5	2,93	2,95	0,7
N2 - O7	2,96	3,22	8,1
N3 - O9	3,02	3,26	7,4
N3 - O6	2,95	2,97	0,7
N3 - O4	2,95	3,00	1,7
O9 - O4	2,91	2,93	0,7
O4 - O8	3,29	3,11	5,8
O4 - O5	2,55	2,80	8,9
O8 - O5	3,11	3,15	1,3
O5 - O7	2,82	3,12	9,6
O9 - O6	2,89	2,95	2,0
O9 - O8	2,60	2,83	8,1
O6 - O7	2,56	2,83	9,5
O8 - O7	3,07	2,99	2,7

a) Ver a Fig. 2 para visualização.

b) Dados de Watson, Williams & Stemple, 1972.

O modelo aqui desenvolvido é também capaz de descrever a geometria dos ligantes. A Tabela 3.3 apresenta as distâncias interatômicas do acetilacetato e da 1,10-fenantrolina na presença do Eu^{3+} (Figura 3.4), verificando-se uma boa concordância entre os valores calculados e os experimentais.

acac



o-phen

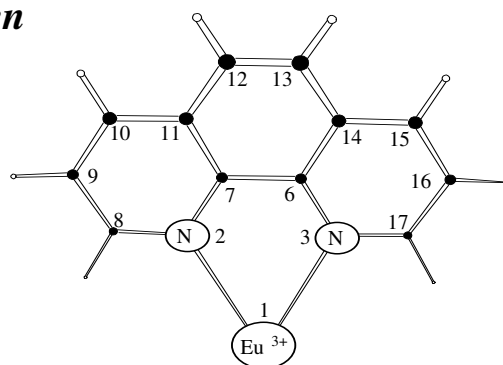


Figura 3.4: Representação dos ligantes *o-phen* (1,10 fenantrolina) e *acac* (acetilacetato) do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{o-phen}]$. Os índices numéricos identificam os átomos.

Tabela 3.3: Distâncias interatômicas para os ligantes *o-phen* (1,10 fenantrolina) e *acac* (acetilacetato) do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{o-phen}]$ calculadas com o SMLC/AM1 e seus correspondentes valores cristalográficos.

Átomos ^{a)}	Distâncias Interatômicas (Å)	
	SMLC/AM1	Experimental ^{b)}
<i>o-phen</i>		
N3 - C6	1,37	não disponível
C6 - C7	1,47	1,39
C6 - C14	1,42	1,47
C14 - C13	1,43	não disponível
C13 - C12	1,36	1,35
C14 - C15	1,42	1,44
C15 - C16	1,38	1,35
C16 - C17	1,42	1,44
N3 - C17	1,33	1,35
<i>acac</i>		
O5 - C19	1,28	1,28
C18 - C19	1,49	1,60
C19 - C20	1,40	1,40

a) Ver a Figura 3.4 para visualização.

b) Dados de Watson, Williams & Stemple, 1972.

TESTE DO MODELO

Para testar o nosso modelo de "sparkles", utilizamos o $[\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2]$ (dpm = dipivaloilmetanoato, py = piridina), um complexo com 119 átomos $[\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$, número de coordenação oito e um poliedro de coordenação que também corresponde a um antiprisma quadrado ligeiramente distorcido (Figura 3.5) (Cramer e Seff, 1972). Os resultados mostraram que o modelo funciona tão bem com este complexo quanto com o $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{o-phen}]$ utilizado na sua parametrização. As distâncias interatômicas foram calculadas com um desvio médio de $0,10\text{\AA}$ ou 3,64% (Tabela 3.4). Os ângulos de ligação tendo o Eu^{3+} como átomo central e dois outros pertencentes ao poliedro de coordenação foram calculados com um desvio médio de $3,4^\circ$ (Tabela 3.5), que é da mesma ordem de grandeza dos melhores resultados obtidos via mecânica molecular $4,2^\circ$ [Brecknell *et al.*, 1985].

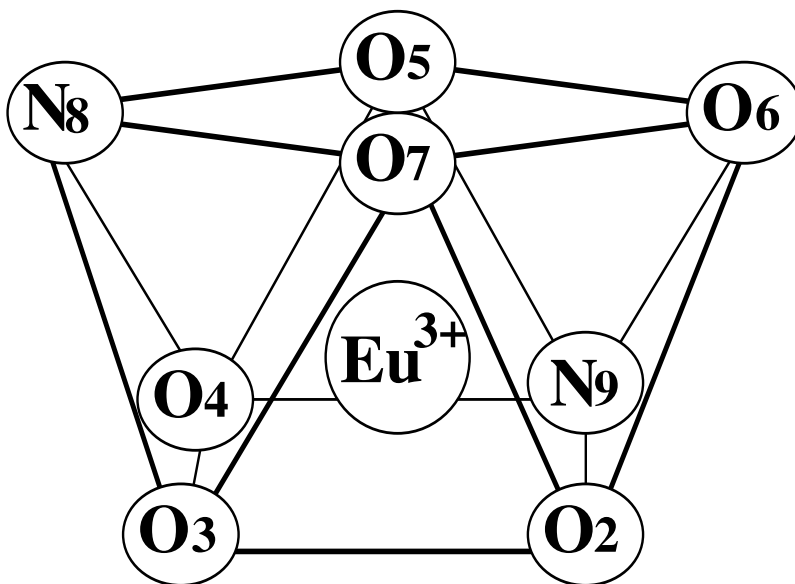


Figura 3.5: Poliedro de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2]$, um antiprisma quadrado ligeiramente distorcido. Os índices numéricos identificam os átomos.

Tabela 3.4: Distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do $[\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2]$ calculadas com o SMLC/AM1 e os correspondentes valores experimentais.

Átomos ^{a)}	Distâncias Interatômicas (Å)		
	SMLC/AM1	Experimental ^{b)}	desvio%
Eu ³⁺ - O2	2,174	2,312	5,97
Eu ³⁺ - O3	2,338	2,354	0,68
Eu ³⁺ - O4	2,235	2,364	5,46
Eu ³⁺ - O5	2,238	2,372	5,65
Eu ³⁺ - O6	2,358	2,360	0,08
Eu ³⁺ - O7	2,164	2,320	6,72
Eu ³⁺ - N8	2,690	2,647	1,62
Eu ³⁺ - N9	2,685	2,651	1,28
N8 - O5	2,944	2,913	1,06
N8 - O7	2,949	2,888	2,11
N9 - O4	2,933	2,973	1,35
N9 - O2	2,929	2,926	0,10
O3 - O4	2,816	2,867	1,78
O3 - O2	2,549	2,738	6,90
O5 - O6	2,795	2,916	4,15
O7 - O6	2,557	2,730	6,34
N8 - O3	2,958	3,215	7,99
N8 - O4	3,077	3,133	1,79
N9 - O6	2,956	3,187	7,25
O3 - O7	3,163	3,030	4,39
O6 - O2	3,175	3,055	3,93
O7 - O2	3,069	3,145	2,42
N9 - O5	3,091	3,095	0,13
O5 - O4	2,537	2,767	8,31

a) Ver a Figura 3.5 para visualização.

b) Dados de Cramer & Seff, 1972.

Também testamos o nosso modelo de "sparkles" utilizando o $[\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{terpy}]$, (*terpy* = 2,2':6',2''- terpiridina), um complexo com 126 átomos $[\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)]$ e número de coordenação nove. Holz e Thompson [Holz & Thompson, 1988] mostraram que o $[\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{terpy}]$ cristaliza no grupo monoclinico $P2_1/a$. Dois isômeros foram encontrados na

célula unitária, os quais diferem por pequenas variações na geometria. As distâncias médias das ligações Eu-O e Eu-N são 2,380 Å e 2,645 Å para um deles; para o outro essas são 2,385 Å e 2,663 Å, respectivamente. As dimensões da célula unitária são $a = 18,487$ Å, $b = 28,175$ Å, $c = 19,434$ Å e $\beta = 91,57^\circ$.

Tabela 3.5: Ângulos de ligação do complexo $[\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2]$ calculados com o SMLC/AM1 e seus correspondentes valores cristalográficos.

Átomos ^{a)}	Ângulos de ligação(grau)		
	SMLC/AM1	Experimental ^{b)}	desvio
O2-Eu ³⁺ -O3	68,7	71,7	-3,0
O2-Eu ³⁺ -O6	88,9	81,6	+7,3
O2-Eu ³⁺ -O7	90,0	85,2	+4,8
O2-Eu ³⁺ -N9	73,3	71,9	+1,4
O3-Eu ³⁺ -O4	76,0	75,0	+1,0
O3-Eu ³⁺ -O7	89,2	80,8	+8,4
O3-Eu ³⁺ -N8	71,7	79,7	-8,0
O4-Eu ³⁺ -O5	69,1	71,7	-2,6
O4-Eu ³⁺ -N8	76,7	77,4	-0,7
O4-Eu ³⁺ -N9	72,5	72,3	+0,2
O5-Eu ³⁺ -O6	74,9	76,2	-1,3
O5-Eu ³⁺ -N8	72,7	70,8	+1,9
O5-Eu ³⁺ -N9	77,2	75,7	+1,5
O6-Eu ³⁺ -O7	68,7	71,2	-2,5
O6-Eu ³⁺ -N9	71,4	78,8	-7,4
O7-Eu ³⁺ -N8	73,9	70,9	+3,0
N8-Eu ³⁺ -N9	142,9	140,3	+2,6

a) Ver a Figura 3.5 para visualização.

b) Dados de Cramer & Seff, 1972.

O poliedro de coordenação deste complexo é definido por 21 arestas e nove distâncias em relação ao íon central (Eu³⁺), podendo ser visualizado como um prisma trigonal com três pirâmides sobre suas faces retangulares (Figura 3.6). Uma vez que a diferença de geometria entre os isômeros são menores do que o erro associado ao nosso modelo SMLC/AM1, decidimos considerar apenas um deles, o isômero 2. Nosso objetivo era verificar com este cálculo se a

parametrização prévia do SMLC/AM1 poderia ser melhorada para produzir melhores previsões para os complexos de número de coordenação nove.

Subseqüentemente, fizemos uma exploração segundo um planejamento fatorial 3^2 [Box *et al.*, 1978] dando origem a nove cálculos que produziram uma matriz 9x30, cujos elementos correspondem aos quadrados das diferenças entre as distâncias interatômicas calculadas e os valores experimentais da estrutura cristalográfica do [Eu(*dpm*)₃*terpy*]. Realizamos, em seguida, uma análise de componentes principais [Glen *et al.*, 1989], obtendo **R**, uma única componente contendo 93% da variância total:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} = & 0.203d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{N1}) + 0.157d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{N3}) + 0.162d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{N8}) \\ & + 0.046d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O2}) + 0.054d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O4}) + 0.070d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O5}) + 0.059d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O6}) \\ & + 0.055d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O7}) + 0.058d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{O9}) + 0.015d^2(\text{N3}, \text{O9}) + 0.088d^2(\text{N8}, \text{O7}) \\ & + 0.256d^2(\text{O4}, \text{O6}) + 0.384d^2(\text{O4}, \text{O8}) + 0.150d^2(\text{O4}, \text{O9}) + 0.281d^2(\text{O9}, \text{N8}) \\ & + 0.004d^2(\text{O6}, \text{O7}) + 0.338d^2(\text{O6}, \text{N3}) + 0.209d^2(\text{O7}, \text{N3}) + 0.007d^2(\text{N1}, \text{N3}) \\ & + 0.173d^2(\text{N1}, \text{O7}) + 0.009d^2(\text{N1}, \text{N8}) + 0.165d^2(\text{N1}, \text{O9}) + 0.004d^2(\text{O4}, \text{O5}) \\ & + 0.367d^2(\text{O5}, \text{O6}) + 0.289d^2(\text{O5}, \text{O7}) + 0.058d^2(\text{O5}, \text{N8}) + 0.051d^2(\text{O2}, \text{N3}) \\ & + 0.263d^2(\text{O2}, \text{O4}) + 0.237d^2(\text{O2}, \text{O6}) + 0.004d^2(\text{O2}, \text{O9}) . \end{aligned}$$

onde $d^2(\text{Eu}^{3+}, \text{N1})$ representa o quadrado da diferença entre a distância interatômica dos átomos Eu^{3+} e N1 calculada e o correspondente valor experimental. Como no trabalho anterior [Andrade *et al.*, 1994] **R** foi escolhida como a nova e melhorada função resposta, com o objetivo de otimizar ALPAM1 e AMAM1 para o complexo de número de coordenação nove. Observando as três primeiras linhas desta equação, fica notório que as distâncias entre o Eu^{3+} e os três átomos de N são mais afetados com a otimização dos parâmetros do que as distâncias entre o Eu^{3+} e os átomos de O - seus coeficientes (loadings) são três vezes maiores. Além disso, os dois nitrogênios equivalentes, N3 e N8 dos anéis externos da terpiridina apresentam coeficientes semelhantes, ligeiramente menores do que o do nitrogênio do anel interior, N1. Considerando todas as distâncias no interior do poliedro, percebe-se claramente a importância das arestas O4-O6 O4-N8, O9-N8, O6-N3, O5-O7 e O2-O4. Conseqüentemente, elas dominam a otimização dos parâmetros para este complexo.

Tabela 3.6: Resultados do planejamento fatorial 3^2 sobre uma região limitada da superfície de resposta definida pelos parâmetros ALPAM1^{a)} and AMAM1^{b)}.

ALPAM1 ^{a)}	AMAM1 ^{b)}	R (Å ²) ^{c)}
1,5	1,5	7,58
2,5	1,5	1,90
1,5	2,5	7,50
2,5	2,5	1,53
2,0	2,0	0,07
1,5	2,0	7,56
2,5	2,0	1,05
2,0	1,5	0,09
2,0	2,5	0,09

a) Parâmetro (α) que define o potencial esférico repulsivo do "sparkle".

b) Parâmetro de interação monopolar "sparkle"- caroço.

c) **R** é uma função dos quadrados das diferenças entre as distâncias interatômicas calculadas e os correspondentes valores experimentais do poliedro de coordenação do $[\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{terpy}]$ definida no texto.

Os valores calculados para a função resposta **R** seguindo o planejamento experimental (Tabela 3.6) mostram que os valores mais baixos foram obtidos com ALPAM1 e AMAM1 igual a 2,00, precisamente os mesmos valores obtidos durante a otimização do $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{o-phen}]$, um complexo com um número de coordenação diferente e com ligantes diferentes. Esta transferibilidade dos parâmetros do "Sparkle" para diferentes ligantes e com vários números de coordenação fortalece o nosso modelo SMLC para complexos lantanídicos e ratifica, portanto, a noção de que a interação metal-ligante para complexos orgânicos volumosos é puramente eletrostática.

Na Tabela 3.7, mostramos a previsão do modelo SMLC/AM1 para as distâncias interatômicas para o poliedro de coordenação do $[\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{terpy}]$. Os resultados obtidos apresentaram uma boa concordância com os dados cristalográficos, prevendo distâncias interatômicas médias de 2,825 Å com um desvio médio de 0,12 Å ou 4,33%.

Tabela 3.7: Distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do $[\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{.terpy}]$ calculadas com o SMLC/AM1 e os correspondes valores cristalográficos.

Átomos ^{a)}	Distâncias Interatômicas (Å)		
	SMLC/AM1	Experimental ^{b)}	Desvio %
Eu ³⁺ - N1	2,868	2,719	5,48
Eu ³⁺ - N3	2,733	2,643	3,41
Eu ³⁺ - N8	2,799	2,626	6,59
Eu ³⁺ - O2	2,374	2,429	2,26
Eu ³⁺ - O4	2,271	2,352	3,44
Eu ³⁺ - O5	2,307	2,425	4,87
Eu ³⁺ - O6	2,211	2,314	4,45
Eu ³⁺ - O7	2,314	2,391	3,22
Eu ³⁺ - O9	2,171	2,398	9,47
N1 - N3	2,790	2,693	3,60
N1 - O7	2,865	2,842	0,81
N1 - N8	2,797	2,697	3,71
N1 - O9	2,903	2,992	2,97
N3 - O9	3,346	3,68	9,08
N8 - O7	3,480	3,53	1,42
N8 - O4	3,368	3,45	2,38
N8 - O9	2,958	2,826	4,67
N3 - O6	3,041	3,21	5,26
N3 - O7	3,001	2,817	6,53
O4 - O6	3,427	3,18	7,77
O4 - O9	2,872	2,986	3,82
O6 - O7	2,585	2,825	8,50
O5 - O4	2,486	2,760	9,93
O5 - O6	2,943	2,94	0,10
O5 - O7	2,641	2,727	3,15
O5 - N8	2,928	2,890	1,31
O2 - N3	2,915	2,890	0,87
O2 - O4	2,985	2,942	1,46
O2 - O6	2,770	2,822	1,84
O2 - O9	2,548	2,755	7,51

a) Ver a Figura 3.6 para visualização.

b) Dados de Holz & Thompson, 1988.

Tabela 3.8: Ângulos de ligação do poliedro de coordenação do $[\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{terpy}]$ (isômero 2) calculados com o SMLC/AM1 e os correspondentes valores cristalográficos.

Átomos ^{a)}	Ângulos de ligação (grau)		
	SMLC/AM1	Experimental ^{b)}	desvio
O4-Eu ³⁺ -O5	65,8	70,6	-4,8
O4-Eu ³⁺ -O6	99,8	85,9	+13,9
O4-Eu ³⁺ -O7	135,3	137,8	-2,5
O4-Eu ³⁺ -O9	80,5	77,9	+2,6
O4-Eu ³⁺ -O2	79,9	76,0	+3,9
O4-Eu ³⁺ -N8	82,5	87,7	-5,2
O4-Eu ³⁺ -N1	136,3	141,9	-5,6
O4-Eu ³⁺ -N3	149,0	145,0	+4,0
O5-Eu ³⁺ -O6	81,3	76,6	+4,7
O5-Eu ³⁺ -O7	69,7	69,0	+0,7
O5-Eu ³⁺ -O9	130,7	127,6	+3,1
O5-Eu ³⁺ -N8	69,2	69,7	-0,5
O5-Eu ³⁺ -N1	112,7	112,0	+0,7
O5-Eu ³⁺ -N3	140,4	135,1	+5,3
O6-Eu ³⁺ -O7	69,6	73,8	-4,2
O6-Eu ³⁺ -O9	141,7	141,8	-0,1
O6-Eu ³⁺ -O2	74,2	73,0	+1,2
O6-Eu ³⁺ -N8	146,6	145,9	+0,7
O6-Eu ³⁺ -N1	123,7	132,2	-8,5
O6-Eu ³⁺ -N3	75,1	80,3	-5,2
O7-Eu ³⁺ -O9	134,9	138,5	-3,6
O7-Eu ³⁺ -O2	132,5	129,0	+3,5
O7-Eu ³⁺ -N8	85,2	89,2	-4,0
O7-Eu ³⁺ -N1	66,1	67,2	-1,1
O7-Eu ³⁺ -N3	72,4	67,8	+4,6
O9-Eu ³⁺ -O2	68,0	69,6	-1,6
O9-Eu ³⁺ -N8	71,8	68,3	+3,5
O9-Eu ³⁺ -N1	68,8	71,3	-2,5
O9-Eu ³⁺ -N3	85,2	93,5	-8,3
O2-Eu ³⁺ -N8	138,2	137,1	+1,1
O2-Eu ³⁺ -N1	113,9	112,1	+1,8
O2-Eu ³⁺ -N3	69,2	69,3	-0,1
N8-Eu ³⁺ -N1	59,1	60,6	-1,5
N8-Eu ³⁺ -N3	118,8	120,9	-2,1
N1-Eu ³⁺ -N3	59,7	60,3	-0,6

a) Ver a Figura 3.6 para visualização. b) Dados de Holz & Thompson, 1988.

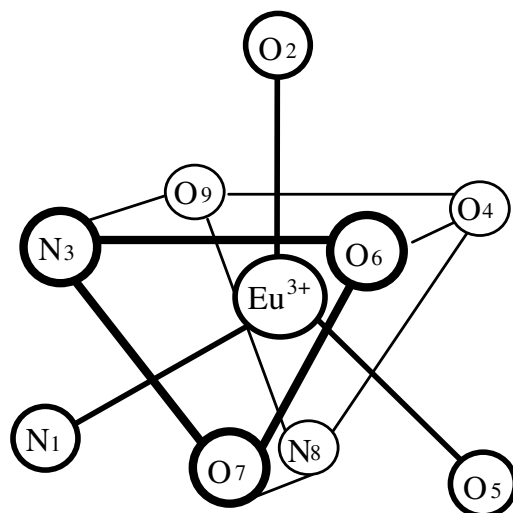


Figura 3.6: Poliedro de coordenação do complexo $[Eu(dpm)_3.terpy]$, um prisma trigonal com três pirâmides sobre suas faces retangulares. Os índices numéricos identificam os átomos.

Na Tabela 3.8, mostramos a previsão do modelo SMLC/AM1 para os ângulos de ligação, tendo o Eu^{3+} como átomo central e dois outros pertencentes ao poliedro de coordenação do complexo. Só um ângulo foi previsto com um desvio grande de $13,9^\circ$. No entanto, os ângulos não são usados na parametrização do SMLC/AM1 e os resultados apresentados na Tabela 8.3 indicam que eles podem ser previstos com um desvio médio de $5,2^\circ$, o qual é aceitável, pois o desvio médio é da mesma ordem de grandeza dos complexos de $Eu(III)$ com ligantes orgânicos volumosos, calculados com os métodos de mecânica molecular (desvio médio de $4,2^\circ$) [Brecknell *et al.*, 1985].

Para um terceiro teste do modelo, escolhemos o $[Eu(dpm)_3dmtol]$, ($dmtol=3,3$ -dimetiltietano 1-óxido), um complexo com 114 átomos $[Eu(C_{11}H_{19}O_2)_3(C_5H_{10}SO)]$, número de coordenação sete e estrutura cristalográfica também conhecida [Wing, Uebel & Andersen, 1973]. O poliedro de coordenação deste complexo é definido por treze arestas e sete distâncias em relação ao Eu^{3+} , podendo ser visualizado como um octaedro em que uma das pirâmides foi substituída por uma cunha (Figura 3.7). Neste caso, observou-se que três distâncias interatômicas com a participação do oxigênio do sulfóxido apresentaram desvios de 11,01%,

11,21% e 14,87% (Tabela 3.9). Isto pode ser atribuído ao fato deste ligante ser monodentado e de menor tamanho que os demais, o que permitiu sua maior aproximação em relação ao Eu^{3+} . Estes três desvios sofreram uma redução significativa para 4,88%, 7,50% e 10,64%, respectivamente, quando mantivemos $\text{AMAM1}=2,00$ e fizemos $\text{ALPAM1}=1,90$, aumentando a repulsão entre o "sparkle" e os ligantes e baixando o desvio médio de $0,19\text{\AA}$ para $0,16\text{\AA}$ (Tabela 3.9). Os ângulos de ligação tendo o Eu^{3+} como átomo central e dois outros pertencentes ao poliedro de coordenação foram calculados com um desvio médio de $4,9^\circ$ (Tabela 3.10).

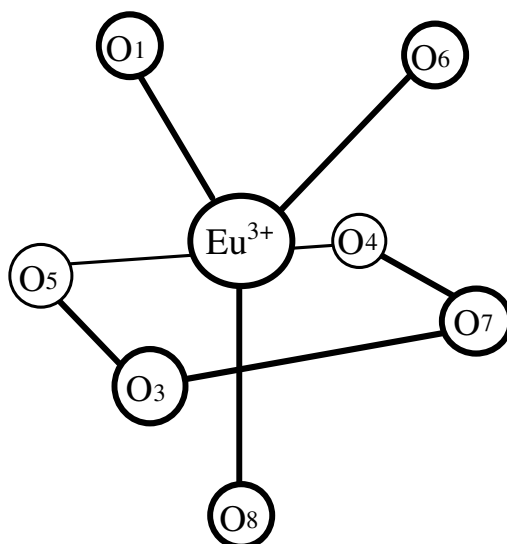


Figura 3.7: Poliedro de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{dmt})]$, um octaedro em que uma das pirâmides foi substituída por uma cunha. Os índices numéricos identificam os átomos.

As Tabelas 3.11 e 3.12 apresentam os valores médios dos parâmetros estruturais dos ligantes *dpm*, *py* e *dmt* nos complexos $[\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2]$, $[\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{dmt}]$, respectivamente. Observa-se uma boa concordância entre os valores calculados e os experimentais.

Tabela 3.9: Distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do $[\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{dmtol}]$ calculadas com o SMLC/AM1 e os correspondentes valores cristalográficos.

Átomos ^{a)}	Distâncias Interatômicas (Å)				
	Experimental ^{b)}	SMLC/AM1	desvio%	SMLC/AM1	desvio%
		$\alpha=2,00$	$\alpha=2,00$	$\alpha=1,90$	$\alpha=1,90$
O3-O8	2,84	2,590	8,80	2,622	7,68
O6 - O7	2,75	2,534	7,85	2,596	5,60
O1 - O5	2,76	2,526	8,48	2,581	6,49
O4 - O5	3,16	3,019	4,46	3,074	2,72
O3 - O5	3,21	3,304	2,93	3,454	7,60
O3 - O7	3,03	2,923	3,53	3,069	1,29
O4 - O7	3,57	3,039	14,87	3,190	10,64
O4 - O6	2,98	2,755	7,55	2,919	2,05
O1 - O3	3,04	2,915	4,11	3,111	2,33
O1 - O6	2,87	2,792	2,72	3,008	4,81
O4 - O8	2,97	2,643	11,01	2,825	4,88
O7 - O8	3,07	3,065	0,16	3,274	6,64
O5 - O8	2,95	3,050	3,39	3,215	8,98
Eu ³⁺ - O ^{c)}	2,33	2,24	3,86	2,34	0,43
Eu ³⁺ - O ^{d)}	2,40	2,131	11,21	2,220	7,50

a) Ver a Figura 3.7 para visualização.

b) Dados de Wing, Uebel & Andersen, 1973.

c) Média das seis distâncias entre o Eu^{3+} e os oxigênios dos três *dpm*.

d) Distância entre o Eu^{3+} e o oxigênio do *dmtol*.

O modelo do “Sparkle” surge como uma ferramenta útil na previsão química quântica da geometria dos complexos de lantanídeos: o uso de apenas dois parâmetros para o íon central foi satisfatório, independente do ligante ou mesmo do íon central. Cundari [Cundari, 1998] utilizou o nosso modelo para complexos de gadolínio obtendo bons resultados. A razão é que, enquanto a interação ligante-lantanídeo é representada por um simples modelo eletrostático, os ligantes orgânicos e suas interações estão sendo cuidadosamente levadas em conta usando toda a robustez do método AM1.

Tabela 3.10: Ângulos de ligação do complexo $[\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{dmtol}]$ calculados com o SMLC/AM1 e os correspondentes resultados cristalográficos.

Átomos ^{a)}	Ângulos de ligação(gra)		
	SMLC/AM1	Experimental ^{b)}	desvio
O2-Eu ³⁺ -O3	85,9	81,7	+4,2
O2-Eu ³⁺ -O6	68,2	72,9	-4,7
O2-Eu ³⁺ -O7	77,9	75,6	+2,3
O2-Eu ³⁺ -N9	96,8	87,4	+9,4
O3-Eu ³⁺ -O4	84,4	81,4	+3,0
O3-Eu ³⁺ -O7	68,0	74,9	-6,9
O3-Eu ³⁺ -N8	85,0	83,9	+1,1
O4-Eu ³⁺ -O5	76,1	77,6	-1,5
O4-Eu ³⁺ -N8	90,3	98,0	-7,7
O4-Eu ³⁺ -N9	75,4	77,3	-1,9
O5-Eu ³⁺ -O6	85,8	78,3	+7,5
O5-Eu ³⁺ -N8	65,5	72,0	-6,5
N8-Eu ³⁺ -N9	88,9	82,3	+6,6

a) Ver a Figura 3.7 para visualização.

b) Dados de Wing *et al.*, 1973.

Tabela 3.11: Valores médios dos parâmetros estruturais dos ligantes *dpm* e *py* no complexo $[\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2]$ calculados com o SMLC/AM1 e os correspondentes resultados cristalográficos.

Átomos ^{a)}	Distâncias Interatômicas (Å)		Átomos ^{a)}	Ângulos de ligação (gra)	
	SMLC/AM1	Experimental		SMLC/AM1	Experimental
<i>dpm</i>					
C1-C2	1,52	1,51	C1-C2-C3	109,8	109,8
C2-C3	1,52	1,54	C2-C3-C4	120,9	120,9
C3-C4	1,40	1,39	C3-C4-C5	121,3	124,9
C3-O3	1,28	1,26	O3-C3-C4	121,5	123,9
<i>py</i>					
C2-C3	1,34	1,33	C1-C2-C3	117,8	117,9
C3-C4	1,41	1,38	C2-C3-C4	123,1	122,5
C3-O3	1,39	1,36	C3-C4-C5	118,6	119,0
-	-	-	O3-C3-C4	118,9	119,1

^a Ver Figura 3.8. ^b Dados de Cramer e Seff, 1972.

Tabela 3.12: Valores médios dos parâmetros estruturais dos ligantes *dpm* e *dmto* no complexo [Eu(*dpm*)₃*dmto*] calculados com o SMLC/AM1 e os correspondentes resultados cristalográficos.

	Átomos ^a	Distâncias Interatômicas (Å)		Átomos ^a	Ângulos de ligação (grau)	
		SMLC/AM1	Experimental ^b		SMLC/AM1	Experimental ^b
<i>dpm</i>	C1-C2	1,52	1,49	C1-C2-C3	109,8	108
	C2-C3	1,52	1,56	C2-C3-C4	121,1	122
	C3-C4	1,40	1,45	C3-C4-C5	122,1	124
	C3-O3	1,28	1,28	O3-C3-C4	122,0	122
<i>dmto</i>	O-S	1,48	1,50	O-S-C2	106,9	111,4
	S-C2	1,85	1,77	C2-S-C4	80,0	75,8
	C2-C3	1,56	1,54	C2-C3-C4	95,2	93,6
	C3-C5	1,55	1,50	C2-C3-C5	112,6	112,7
	-	-	-	C5-C3-C6	110,7	112,1
	-	-	-	S-C2-C3	92,2	89,5
	-	-	-			

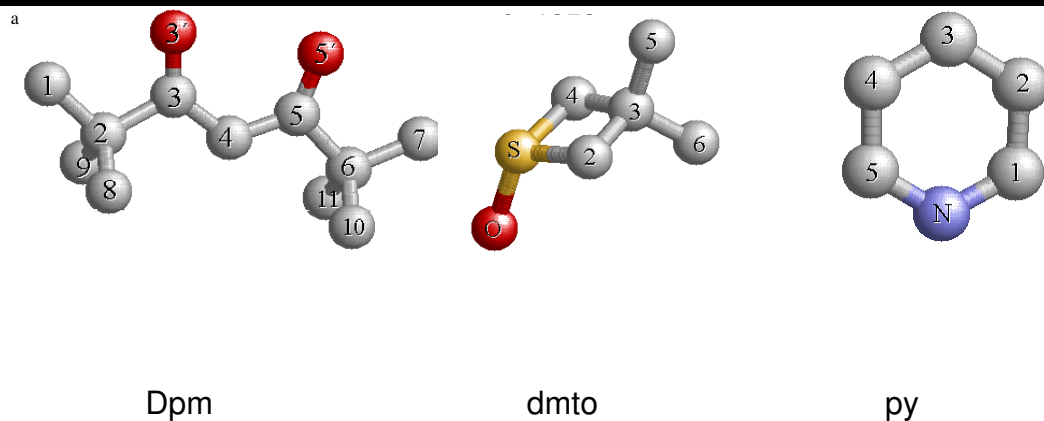


Figura 3.8: Representação dos ligantes *dpm*, *dmto* e *py*. Os índices numéricos identificam os átomos.

ADIÇÃO DE GAUSSIANAS AO MODELO

Visando reduzir ainda mais os desvios observados nos poliedros de coordenação calculados, propusemos uma nova versão do SMLC/AM1 (Sparkle/2). Nesta versão, modificamos o potencial repulsivo do “Sparkle” adicionando ao mesmo duas gaussianas esféricas, cada uma com três novos parâmetros ajustáveis (GUESA1, GUESA2 e GUESA3 na sub-rotina block.f do MOPAC 6.00), aumentando a flexibilidade da descrição da repulsão caroço-caroço feita pelo “Sparkle” em consistência com a correção AM1 da função de repulsão do caroço. A otimização simultânea destes seis parâmetros em conjunto com os parâmetros originais, ALPAM1 e AMAM1, foi feita também utilizando o método simplex [Nelder, J.A. e Mead, R., 1965] cuja função resposta a ser minimizada foi definida como o somatório dos quadrados das diferenças entre os valores calculados e os cristalográficos, das distâncias interatômicas do poliedro de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2]$ (dpm = dipivaloilmetanoato, py = piridina), um complexo de n.c.-oito [Cramer e Seff, 1972] (Figura 5.3).

Após varrer cem pontos da superfície de resposta, constatamos uma significativa redução dos desvios das distâncias metal-ligante no poliedro de coordenação para um valor máximo de 2,60% e não observamos mais alguma mudança significativa [Andrade *et al.*, 1997, 1998]. Isto foi conseguido sem uma alteração significativa no desvio médio das arestas do poliedro de coordenação (Tabela 3.13 e Tabela 3.14). Os valores produzidos pelo simplex foram: ALPAM1 = 2,02, AMAM1 = 2,00, GUESA11 = 0,129, GUESA12 = 7.15, GUESA13 = 1,72, GUESA21 = 0,013, GUESA22 = 7,01 e GUESA23 = 2,25.

Tabela 13.3: Distâncias dos átomos dos ligantes ao íon central no complexo $\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2$.

Átomos ^a	Experimental (Å)	Sparkle/1 (Å)	Desvio (%)	Sparkle/2 (Å)	Desvio (%)
O2	2,312	2,174	5,97	2,372	2,60
O3	2,354	2,338	0,68	2,378	1,02
O4	2,364	2,235	5,46	2,392	1,18
O5	2,372	2,238	5,65	2,396	1,01
O6	2,360	2,358	0,08	2,377	0,72
O7	2,320	2,164	6,72	2,340	0,86
N8	2,647	2,690	1,62	2,601	1,74
N9	2,651	2,685	1,28	2,609	1,58

^a Ver a Figura 3.5 para visualização.

Testamos a robustez das gaussianas utilizando o mesmo conjunto de oito parâmetros no cálculo de três outros complexos de Eu(III), já utilizados anteriormente, com estruturas cristalográficas conhecidas: tris (dipivaloilmetanoato) (3,3-dimetiltioetano-1-óxido) ou $[\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{dmtol}]$, n.c.-sete [Wing *at al.*, 1973], tris (acetilacetato) (1,10-fenantrolina) ou $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{-o-phen}]$, n.c.-oito [Watson *at al.*, 1972] e tris-(dipivaloilmetanoato) (2,2':6',2''-terpiridina) ou $[\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{terpy}]$ n.c.-nove [Holz e Thompson, 1988], para os quais também obtivemos uma grande redução nos desvios médios das distâncias centrais (metal - ligante) da primeira esfera de coordenação (Tabela 3.15). Todavia, os desvios médios das arestas dos poliedros de coordenação foram menos sensíveis à introdução das gaussianas na função de repulsão do caroço, havendo pequena redução para o $[\text{Eu}(\text{dpm})_3\text{dmtol}]$ e pequenos aumentos para os outros complexos (Tabela 3.15). A razão para isso é que os ângulos e as distâncias no poliedro de coordenação podem ser considerados descritos por um Hamiltoniano AM1 mais uma pequena perturbação, o “sparkle”. Entretanto, a distância íon-ligante é diretamente afetada pela mudança na descrição do “sparkle”.

Tabela 3.14: Arestas do poliedro de coordenação do complexo $\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{py})_2$

Aresta	Experimental (Å)	Sparkle/1 (Å)	Desvio (%)	Sparkle/2 (Å)	Desvio (%)
N8-O5	2,913	2,944	1,06	2,974	2,09
O5-O6	2,916	2,795	4,15	3,003	2,98
O7-O8	2,730	2,557	6,34	2,608	4,47
N8-O7	2,888	2,949	2,11	2,984	3,32
O3-O4	2,867	2,816	1,78	2,946	2,76
N9-O4	2,973	2,933	1,35	2,963	0,34
N9-O2	2,926	2,929	0,10	2,929	0,10
O3-O2	2,738	2,549	6,90	2,600	5,04
N8-O4	3,133	3,077	1,79	3,054	2,52
O5-O4	2,767	2,537	8,31	2,606	5,82
N9-O5	3,095	3,091	0,13	3,062	1,07
N9-O6	3,187	2,956	7,25	3,039	4,64
O6-O2	3,055	3,175	3,93	3,261	6,74
O7-O2	3,145	3,069	2,42	3,317	5,47
O3-O7	3,030	3,163	4,39	3,334	10,03
N8-O3	3,215	2,958	7,99	3,119	2,97

^a Ver Figura 3.5 para visualização.

Tabela 3.15: Desvios médios das distâncias nos poliedros de coordenação.

Complexo	Sparkle/1		Sparkle/2	
	Íon-ligante(%)	Arestas (%)	Íon-ligante(%)	Arestas (%)
*Eu(dpm)3(py)2	3,44	3,75	1,34	3,77
Eu(dpm)3(dmto)	7,54	6,14	2,47	5,58
Eu(acac)3(o-phen)	4,38	3,67	1,07	7,29
Eu(dpm)3(terpy)	4,80	4,13	1,51	4,71

*Complexo utilizado na parametrização das gaussianas.

Estes resultados indicam que a adição de gaussianas ao nosso modelo de “sparkles” melhora sensivelmente o cálculo das distâncias centrais dos poliedros de coordenação dos complexos de Eu(III), com a grande vantagem de o mesmo conjunto de parâmetros, aparentemente, poder ser usado na previsão da geometria destes compostos com os mais freqüentes números de coordenação.

APLICAÇÕES DO MODELO

Dado o bom desempenho de nosso modelo, SMLC/AM1 [Andrade *et al.*, 1994] na reprodução de estruturas cristalográficas conhecidas [Andrade *et al.*, 1995], decidimos utilizá-lo na previsão da geometria do estado fundamental de complexos luminescentes de Eu(III) recentemente sintetizados e caracterizados em nosso laboratório [Sá *et al.*, 1993, 1994, Andrade *et al.*, 1997(a), 1997(b)].

As geometrias do estado fundamental obtidas via SMLC/AM1 estão sendo usadas para calcular os estados excitados singletos (espectro de absorção) e tripletos de vários complexos de lantanídeos [Andrade *et al.*, 1996, 1997(b), Batista *et al.*, 1997, 1998]. Nestes cálculos, o íon lantanídeo (“sparkle”) é substituído por uma carga pontual $+3e$ e os estados excitados singletos (espectro de absorção) e tripletos dos ligantes do complexo de Eu(III) são calculados usando o método INDO/S-CI [Zerner *et al.*, 1992], implementado no programa ZINDO [Zerner, 1990, 1998], parametrizado para reproduzir propriedades espectroscópicas. De acordo com o presente modelo, considera-se que o complexo de lantanídeo é de camada fechada e o procedimento de CI inclui apenas excitações simples (CI-S). O tamanho do CI-S é aumentado gradualmente até que não ocorram mudanças significativas nas transições calculadas. Usando as intensidades relativas obtidas a partir das forças do oscilador e da largura de banda de meia altura, uma curva do tipo *Lorentziana* é ajustada para as transições singlete, possibilitando a comparação teórica-experimental.

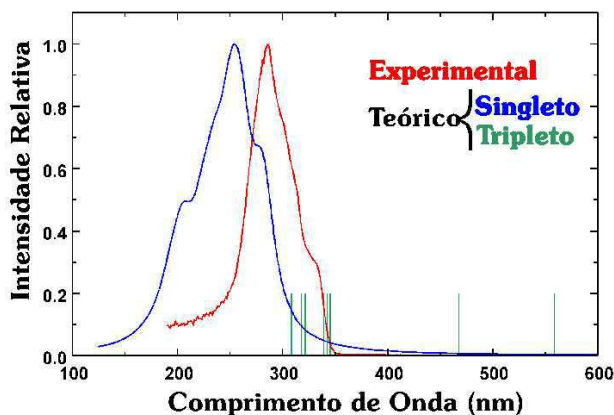


Figura 3.9: Espectros de absorção do complexo $\text{Eu}(\text{picno})_3 \text{ terpy}$.

Os espectros singleto calculados mostraram boa concordância com os espectros de absorção experimental, tanto em relação ao número de bandas quanto às posições e intensidades das mesmas. Por exemplo, na Figura 3.9 apresentamos os espectros de absorção, experimental e teórico calculado por Andrade e colaboradores [Andrade *et al.*, 1994], do complexo luminescente [Eu(*picno*)₃ *terpy*] ou tris (picolinato-N-óxido) (2,2':6',2'' - terpiridina) de Eu(III), com número de coordenação igual a nove. Os espectros singletos apresentam boa concordância com o espectro de absorção experimental, tanto em relação ao número de bandas quanto às posições e intensidades das mesmas, com os máximos separados por aproximadamente 35 nm. Uma vez que nos cálculos o solvente não foi considerado, tal diferença pode ser provavelmente explicada pelo efeito do solvente. Os tripletos calculados apresentam dois níveis (468nm, 559nm) em boas condições de ressonância com os níveis ⁵D₂ (460 nm), ⁵D₁ e ⁵D₀ (580 nm) do Eu(III), indicando a provável participação dos mesmos na transferência de energia para o metal.

Analisando os orbitais moleculares envolvidos nas transições que dão origem a estes estados excitados tripletos, Andrade e colaboradores constataram uma redistribuição eletrônica localizada principalmente no grupo N-óxido, tanto no *picno* livre como no complexo. No *picno* livre, o tripleto de mais baixa energia encontra-se em 608nm e corresponde à transição HOMO-LUMO, com o oxigênio do N-óxido sendo o principal doador e o nitrogênio o principal receptor. No complexo, eles identificaram três estados tripletos, respectivamente associados aos três grupos N-óxido, porém com energias distintas, 559nm, 468nm e 346nm. Estes tripletos também correspondem a transições nas quais os oxigênios dos respectivos N-óxido são os principais doadores. Todavia, a participação do nitrogênio como receptor diminui significativamente à medida que a energia do tripleto aumenta. Andrade e colaboradores notaram também que os oxigênios da carboxila são doadores no ligante livre, porém são receptores discretos no complexo.

O aumento do rendimento quântico observado experimentalmente quando se introduz grupos N-óxido como sítios de ligação no picolinato, a partir destes resultados, parece advir dos estados tripletos, associados a estes grupos no complexo Eu(*picno*)₃(*terpy*), que apresentam condições de ressonância com os níveis ⁵D₀ e ⁵D₂ do Eu³⁺ (580nm, 460nm).

Os resultados apresentados apontam um caminho promissor para o projeto de novos complexos luminescentes com maior eficiência quântica. Para este projeto, basta seguir o roteiro:

(i) utilizar o nosso modelo SMLC/AM1 para calcular a geometria do complexo; (ii) com os ligantes mantidos nas posições calculadas e o íon lantanídeo substituído por uma carga pontual +3e, usar o método espectroscópico INDO/S-CI, implementado no programa ZINDO, para calcular os estados excitados singletos e tripletos dos ligantes no complexo; (iii) identificar os singletos e tripletos em condições de ressonância com alguns níveis do íon metálico; (iv) usar o modelo desenvolvido recentemente [Malta, 1995] para calcular as taxas de transferência de energia ligante - metal, considerando como doadores os níveis identificados no item anterior; (iv) calcular a eficiência quântica do complexo, resolvendo o sistema de equações de taxa montado a partir da identificação dos níveis doadores dos ligantes e dos níveis aceitadores do metal. O modelo SMLC/AM1 é fundamental nesta proposta. Sem a geometria cristalográfica, a geometria obtida dos cálculos é essencial para o cálculo dos estados excitados singlete e tripleto e no cálculo das taxas de transferência de energia ligante - metal.

Recentemente, Faustino e colaboradores [Faustino *et al.*, 2000] seguindo a nossa rota para o projeto de novos complexos luminescentes com alta eficiência quântica, testaram a proposta de que imidas aromáticas são ótimas antenas, ou seja, absorvem fortemente na região uv e quando coordenadas a um íon lantanídeo transferem a energia para o mesmo. Eles compararam mais especificamente a taxa de transferência de energia ligante-metal calculada para os complexos [Eu(*btfai*)₃*bipy*] (*btfai* = ânion benzoiltrifluoroacetamida e *bipy* = bipyridina) [Eu(*bzaci*)₃*bipy*] (*bzaci* = ânion benzoilacetamida) com as taxas calculadas para suas β-dicetonas análogas, [Eu(*btfa*)₃*bipy*] (*btfa* = benzoiltrifluoroacetato) e [Eu(*bzac*)₃*bipy*] (*bzaci* = ânion benzoilacetato), as quais já foram sintetizadas e apresentaram uma alta luminescência. Os cálculos previram que as imidas são antenas altamente luminescentes da mesma forma que suas β-dicetonas análogas.

Os métodos SMLC/AM1 e INDO/S-CI foram utilizados para prever a geometria do estado fundamental e as energias dos estados excitados singlete (espectro de absorção) e tripleto do [Eu⊂*Bipy.Bypi.Bypi*] (Figura 3.10) [Silva, 1999], [Eu⊂*Bipy.Bypi.py*-O(CO₂Et)] [Vila Nova, 2000]. Tanto a previsão para o espectro de absorção quanto para as posições dos estados tripletos resultaram em boa concordância com os resultados experimentais. As posições dos estados tripletos foram experimentalmente obtidas a partir do espectro do Gadolínio a baixa temperatura (77 K). Este resultado sugere que a metodologia teórica poderá ajudar o grupo a

projetar novos criptatos, mais estáveis e mais altamente luminescentes. Os criptatos são ligantes macrocíclicos ligados a um íon metálico. Quando esse é um íon lantanídeo, eles apresentam alta luminescência em solução aquosa. Por isso, são utilizados no desenvolvimento de métodos de imuno-ensaios homogêneos [Mathis, 1995].

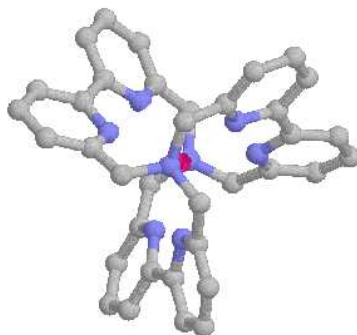


Figura 3.10: Representação do complexo [Eu(Bipy)2(Byp)2].

A partir destes resultados, ficou clara a real necessidade da implementação deste modelo num pacote de cálculo de orbitais moleculares tipo MOPAC. Porém, para isso faltava a parametrização para os métodos similares, MNDO e MNDO-PM3. Rocha, um novo membro do grupo, animou-se com a idéia e tratou de parametrizar os modelos MNDO, MNDO-PM3 [Rocha, 1998], inclusive re-parametrizou o “sparkle”, também, no modelo AM1, pois a função resposta foi modificada. Neste mesmo trabalho, surgiu a idéia da inclusão da massa atômica ao modelo o que possibilita o cálculo dos momentos de inércia e das constantes de força para o complexo, abrindo inúmeras possibilidades de cálculos, por exemplo, o cálculo das propriedades termodinâmicas.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Capítulo IV

PERSPECTIVAS FUTURAS

O FUNCIONAL DA MATRIZ DENSIDADE REDUZIDA DE ORDEM 1

Uma vez que não obtivemos algum funcional que reproduzisse os valores dos elementos das matrizes de estímulo à correlação, utilizando funcionais simples, nos resta duas alternativas: (i) utilizar formas complexas do tipo dos funcionais da densidade eletrônica para tentar descrever os valores dos elementos da matriz $L_{\mu\nu}$, ou (ii) utilizar a aproximação da conexão adiabática [Nesbset, 1997, Harris, 1984], usada para as equações de Kohn e Sham, junto com as equações que Savin [Savin, 1995] e Levy [Levy e Görling, 1995] desenvolveram independentemente para modelar os funcionais de correlação sobre a matriz-1. Ou seja, vamos procurar fazer uma ligação entre o estado de partículas independentes e o estado com interações diretas entre os elétrons. Daí possivelmente obteremos um visão da forma do funcional e quem sabe do número de ocupação, já que vamos evoluir de um estado descrito por um único determinante de Slater para um estado descrito por múltiplos determinantes de Slater.

Uma alternativa que consideramos interessante, também, é relacionar o estado Hartree-Fock com o estado CI completo com o auxílio de uma função de onda do tipo $\Psi = C_1\Psi^{HF} + \lambda \sum_{i=2} C_i\Psi^i$, onde λ é uma constante entre zero e um, e Ψ_i são os determinantes de Slater substituídos. Quando $\lambda = 0$, Ψ é função Hartree-Fock. Quando $\lambda = 1$, Ψ é a função de onda CI completo. Portanto, fazendo pequenas variações em λ , caminhamos do estado Hartree-Fock pra o estado CI completo. Ou seja, partimos de um estado onde os números de ocupação (autovalores da matriz-1) possuem só dois valores zero ou um, para um estado onde todos os números de ocupação estão dentro do intervalo (0,1), são frações. Assim, temos a expectativa de a partir deste estudo ter uma idéia entre a dependência da energia total e do valores das matrizes $L_{\mu\nu}$ com o número de ocupação. Na figura 4.1, apresentamos o comportamento da energia total e do número de ocupação com o λ e da energia total com o número de ocupação para o caso duplo-zeta.

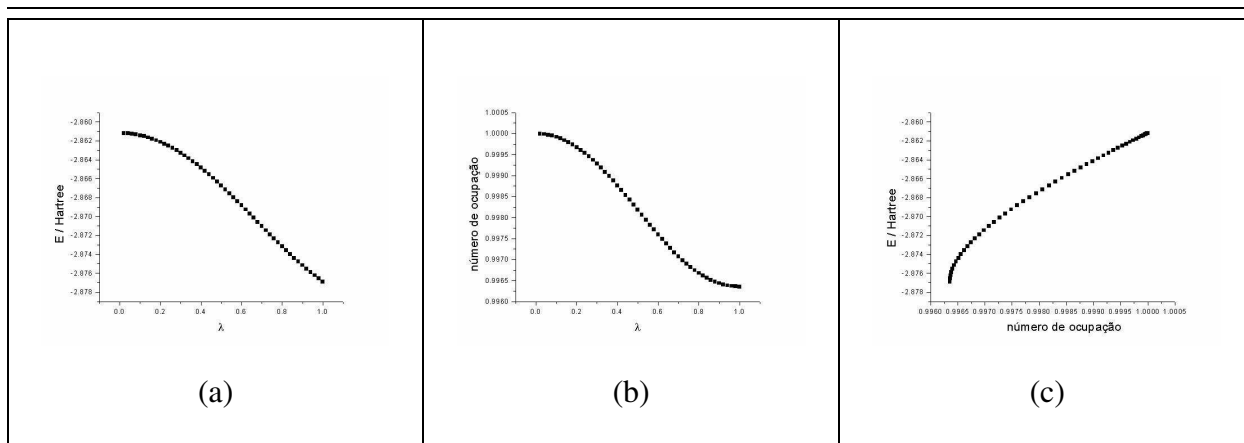


Figura 4.1: Diagrama representando o comportamento: (a) da energia com o parâmetro λ , (b) do número de ocupação com o parâmetro λ , (c) da energia com o número de ocupação.

As nossas equações geram um conjunto de orbitais, tal como os métodos Hartree-Fock e Kohn-Sham. Estes dois últimos métodos tendem a aumentar a energia à medida que os orbitais desocupados (de mais alta energia) são ocupados (Figura 4.2): uma situação oposta ao que desejamos que aconteça com nosso método. Uma vez que o nosso hamiltoniano difere do hamiltoniano Hartree-Fock pela introdução do potencial de estímulo à correlação, precisamos, portanto, determinar o potencial de estímulo à correlação de tal forma que à medida que os orbitais desocupados sejam populados a energia total decresça para valores levemente negativos. Naturalmente, à medida que os orbitais desocupados vão sendo cada vez mais populados, a energia total que num primeiro momento decresceu, tem que voltar a subir. De tal forma que a soma da contribuição do hamiltoniano original mais o potencial de estímulo à correlação apresente um mínimo (Figura 4.2): uma situação onde todos os orbitais estarão parcialmente preenchidos.

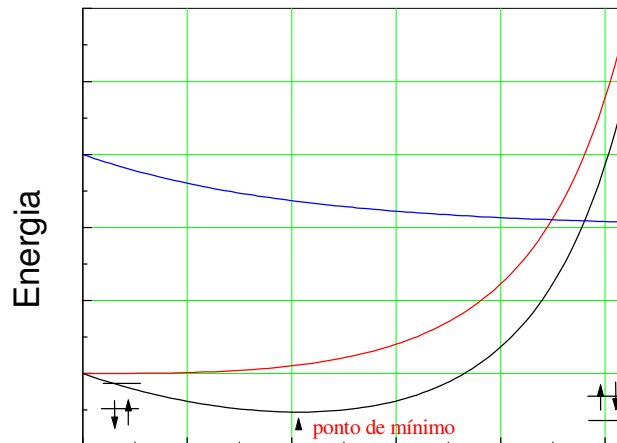


Figura 4.2: Diagrama do comportamento desejado da energia ao popular os orbitais de mais alta energia. As curvas em vermelho, azul e preto representam: em vermelho, a energia de Hartree-Fock; em azul, a energia do potencial de estímulo à correlação que gostaríamos de ter; em cinza, a energia correspondente ao nosso hamiltoniano completo. O ponto indicado representa a situação de mínimo de energia e corresponde à situação em que os números fracionários de ocupação são idênticos aos dos orbitais naturais do cálculo CI completo realizado na mesma base.

O MODELO DO SPARKLE

Uma idéia simples: o modelo de “sparkles” para os íons lantanídeos apresenta uma boa capacidade de previsão para as geometrias de diversos complexos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos volumosos com os mais frequentes números de coordenação. Para isso, utiliza um conjunto de oito parâmetros: dois já presentes na parametrização original [Andrade, 1994] e mais seis na segunda parametrização que inclui duas gaussianas [Andrade, 1997b]. Conforme sugerido por Rocha [Rocha, 1998], é interessante tentar reproduzir o comportamento das gaussianas por uma única função racional de dois parâmetros. A diminuição do número de parâmetros sem perdas significativas no resultado garante um aumento na confiabilidade estatística do modelo.

No modelo, as interações do íon lantanídeo com os demais átomos são descritas como essencialmente eletrostáticas. Modelos eletrostáticos tendem a prever incorretamente as geometrias de compostos de coordenação de lantanídeos com ligantes poucos volumosos. Por exemplo, para o EuCl_3 , que tem simetria C_{3v} , o modelo prevê a simetria D_{3h} - no caso o triângulo planar, que é a forma geométrica que mais distancia os íons cloretos entre si. Para estes compostos que apresentam simetria, C_{3v} , Zerner e colaboradores mostraram que os orbitais do metal são essenciais para a descrição mais correta da ligação química neste tipo de complexo de lantanídeos. A inclusão no modelo de Sparkles dos orbitais 6s e 6p possivelmente pode fazer com que o mesmo passe a reproduzir efeitos de orientação nas ligações, de tal forma que a geometria destes complexos de lantanídeos seja bem reproduzida. Sugerimos, portanto, a implementação no modelo SMLC dos orbitais de valência 6s e 6p, os quais deveriam contribuir para a melhoria da sua capacidade de previsão de geometrias.

Um trabalho recente com metalo-criptatos [Puchta *et al*, 2000] mostrou que o modelo do “sparkle” também apresentou bons resultados quando usado para representar um íon de um metal de transição, em particular Fe^{2+} . Este estudo abre a perspectiva de estudar a aplicação do modelo para outros metais além dos lantanídeos. Por exemplo, os actinídeos e alguns metais de transição.

REFERÊNCIAS

- Alexander, V.. **1995**.
Chemical Reviews, 95, 273.
- Andrade, A.V.M., da Costa Jr, N.B., Simas, A.M., de Sá, G.F.. **1994**.
Chemical Physics Letters, 227, 349.
- Andrade, A.V.M., da Costa Jr, N.B., Simas, A.M., de Sá, G.F.. **1995**.
Journal of Alloys and Compounds, 225, 55.
- Andrade, A.V.M., Longo, R.L., Simas, A.M., de Sá, G.F.. **1996**.
Faraday Transactions, 92, 1835.
- Andrade, A.V.M., da Costa Jr, N.B., Longo, R.L., Malta, O.L., Simas, A.M., de Sá, G.F..**1997(a)**.
Journal of Alloys and Compounds, 250, 412.
- Andrade, A.V.M., da Costa Jr, N.B., Longo, R.L., Malta, O.L., Simas, A.M., de Sá, G.F.. **1997(b)**.
Molecular Engineering 7, 293.
- Andrade, A.V.M., da Costa Jr, N.B., Simas, A.M., Longo, R.L., Malta, O.L., de Sá, G.F..**1998**.
Química Nova. , 21, 51.
- Andzelm, J. e Wimmer, E.. **1992**.
Journal of Chemical Physics, 96, 1280.
- Azevedo, W.M., dos Anjos, P.N., Malta, O.L., de Sá, G.F.. **1994**.
Journal of Luminescence, 60/61, 493.
- Bartlett, R.J.. **1995**.
Modern Eletronic Structure Theory, Part I, Yarkony, D.R., Word Scientific Publishing Co, EUA.
- Batista, H.J., Andrade A.V.M., Longo, R.L., Simas, A.M., de Sá, G.F., Ito, N.K., Thompson, L.C.. **1998**.
Inorganic Chemistry, 37, 3542.
- Batista, H.J., Andrade A.V.M., Longo, R.L., Simas, A.M., de Sá, G.F., Thompson, L.C.. **1997**.
Journal of Luminescence, 72/74, 159.

-
- Becke, A.D.. **1988**.
Physical Review B, 38, 3098.
- Becke, A.D.. **1992**.
Journal of Chemical Physics, 98, 1372.
- Becke, A.D.. **1996**.
Journal of Chemical Physics, 104, 1040.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J. S.. **1978**.
Statistics for Experimenters, Wiley, New York.
- Brecknell, D.J., Raber, D.J., Ferguson, D.M.. **1985**.
Journal of Molecular Structure. , 124, 343.
- Brueckner, K.A.. **1955**.
Physical Review, 97, 1353.
- Bünzli, J.C.G.. **1989**.
em *Ln probes in life, chemical and earth sciences. Theory and Practice*, editado por Bünzli, J.C.G. e Choppin, G.R., Elsevier, Amsterdam, Holanda, capítulo 7.
- Ceperley, D.M. e Alder, B.J..**1980**
Physical Review Letters, 45, 566.
- Coleman, J.. **1963**.
Reviews of Modern Physics, 35, 668.
- Coleman, J.. **1961**.
Canadian Mathematical Bulletin, 4, 209.
- Coleman, J.. **1981**.
Em *The Force Concept in Chemistry*, Van Nostrand Reinhold, New York, EUA.
- Coolidge, M.B. e Stewart, J.J.P.. **1990**.
Mopac Manual, Frank J. Seiler Res. Lab., United States Air Academy, CO, EUA.
- Cramer, R.E., Seff, K.. **1972**.
Acta Crystallographica, B28, 3281.
- Culberson, J.C., Knappe, P., Rösch, P., Zerner, M. C.. **1987**.
Theoretica Chimica Acta, 71, 21.

-
- Cundari, T.R. e Saunders, L.C.. **1998**.
Journal of Chemical Information and Computing Sciences, 38, 523.
- Curtiss, L., Raghavachari, K., Redfern, P.C., Rassolv, V., Pople, J.A.. **1998**.
Journal of Chemical Physics, 109, 7764.
- Dean, J.A. e Lange, N.A.. **1985**.
Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, EUA.
- Dewar, M.J.S., Zoebish, E.G., Healy, E.F., Stewart, J.J.P.. **1985**.
Journal of the American Chemical Society, 107, 3902.
- Dirac, P.A.M.. **1929**.
Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 25, 62.
- Dirac, P.A.M.. **1930**.
Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 26, 376.
- Donegá, C., Alves, S. Jr., de Sá, G.F.. **1996**.
Chemical Communications, 10, 1199.
- Donnelly, R.A., Parr, R.G.. **1978**.
Journal of Chemical Physics, 69, 4431.
- Donnelly, R.A.. **1979**.
Journal of Chemical Physics, 71, 2874.
- Dreizler, R.M. e Gross, E.K., **1990**.
Density-Functional Theory, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Alemanha.
- Faustino, W.M., Rocha, G.B., Gonçalves e Silva, F.R., Malta, O.L., Sá, G.F., Simas, A.M.. **2000**.
Submetido para Publicação.
- Ferguson, D.M. e Raber, D.J.. **1990**.
Journal of Computational Chemistry, 11, 1061.
- Fermi, E.. **1927**.
Rendiconti della Accademia Nazionale Lincei, 6, 602.
- Fossheim, R. e Dahl, S.G.. **1990**.
Acta Chemica Scandinavica, 44, 698.
- Fossheim, R., Dugstad, H, Dahl, S.G.. **1991**.
Journal of Medicinal Chemistry, 34, 819.
-

Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Zakrzewski, V.G., Montgomery, Jr., 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., Baboul, A.G., 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.. **1998**.

Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, EUA.

Gáspár, R.. **1954**.

Acta Physica of the Academy of Sciences of Hungary,, 3, 263.

Gilbert, T.L.. **1975**.

Physical Review B, 12, 2111.

Glen, W. G. e Dunn III, W.J.. **1989**.

Scott, D.R., *Tetrahedron Computer Methodology*, 2, 349.

Goldstone, J.. **1957**.

Proceedings of the Royal Society of London, A239, 267.

Golub, G.H. e Van Loan, C.F.. **1983**.

Matrix Computations, Johns Hopkins University Press.

Harris, J.. **1984**.

Physical Review A, 29, 1648.

Hay, B. P.. **1991**.

Inorganic Chemistry, 30, 2876.

Heitler, W. e London, F.. **1927**.

Zeitschrift für Physik, 44, 455.

Hohenberg, P. e Kohn, W.. **1964**.

Physical Review, 136, B864.

Holz, R.C. e Thompson, L.C.. **1988**.

Inorganic Chemistry, 27, 4640.

Hylleraas, E.A. e Undheim, B.. **1930**.
Zeitschrift für Physik, 65, 759.

Jensen, F.. **1999**.
Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, New York, EUA.

Johnson, B.G., Gill, P.M.W., Pople, J.A., **1993**.
Journal of Chemical Physics, 98, 5612.

Justel T., Nikol H., Ronda C.R.. **1998**.
Angewandte Chemie-International Edition, 37, 3085.

Kohn, W. e Sham, L.J.. **1965**
Physical Review, 140, A1133.

Langhoff, S.R. e Davison, E.R.. **1974**.
International Journal of Quantum Chemistry, 8, 61.

Lehn, J.M.. **1990**.
Angewandte Chemie, International Edition in English, 29, 1304.

Levine, I.N.. **1991**.
Quantum Chemistry, Prentice-Hall International, New York, EUA.

Levy, M.. **1979**.
Proceedings of the National Academy of Sciences, 76, 6062.

Levy, M.. **1987**.
Em *Density Matrices and Density Functionals*, Erdahl, R. e Smith, V.H. Jr., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, EUA, 479-498.

Levy, M, Görling, A.. **1995**.
Physical Review A, 3, R1808.

Lieb, E.H.. **1981**.
Reviews of Modern Physics, 53, 603.

Löwdin, P. -O.. **1955**.
Physical Review, 97, 1474.

Löwdin, P. -O. e Shull, H.. **1956**.
Physical Review, 101, 1730.

Ludeña, E.V. e Sirrealta, A.. **1985**.
Physical Review A, 32, 19.

-
- Mathis, G., **1995**.
Clinical Chemistry, 41, 1391.
- Nelder, J. A. e Mead, R.. **1965**.
Computer Journal, 7, 308.
- Nesbet, K.R.. **1997**.
Physical Review A, 4, 2665.
- Nova, S.P.V., Rocha, Bazin, H., Marthis, G., Simas, A.M., Longo, R.L., Sá, G.F.,
Alves, S. Jr.. **2000**.
Submetido para Publicação.
- Parr, R.G. e Yang, W.. **1989**.
Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford, New York, EUA.
- Perdew, J.P. e Zunger, A.. **1981**.
Physical Review B, 23, 5048.
- Perdew, J.P. e Wang, Y.. **1986**.
Physical Review B, 33, 8800.
- Perdew, J.P.. **1986**.
Physical Review B, 33, 8822.
- Perdew, J.P., Chevary, J.A., Vosko, S.H., Jackson, K.A., Perderson, M.R., Singh, D.J.,
Fiolhais, C.. **1992**.
Physical Review B, 46, 6671.
- Puchta, R., Seitz, V., Hommes, N.J.R.V., Saalfrank, R.W.. **2000**.
Journal of Molecular Modeling, 6, 126.
- Raffenetti, R.C.. **1973**.
Journal of Chemical Physics, 59, 5936.
- Roothaan, C.C.J.. **1951**.
Reviews of Modern Physics 23, 69.
- Rocha, G.B.. **1998**.
SMLC.II. Nova Versão do Modelo de Sparkles para o Cálculo de Complexos de Lantanídeos: Conceito, Parâmetros para AM1, PM3 e MNDO e Testes. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental, UFPE, **1998**.

-
- Ronda, C. R.. **1995**.
Journal of Alloys and Compounds, 225, 1/2, 534.
- Routh, M.W., Stwartz, P.A., Denton, M.B.. **1977**.
Analytical Chemistry, 49, 1422.
- Sá, G.F., Nunes, L.H., Wang, Z.M., Choppin, G.R.. **1993**.
Journal of Alloys and Compounds, 196, 17.
- Sá, G.F., Azevedo, W.M., Gomes, A.S.L.. **1994(a)**.
Journal of Chemical Research 5, 234.
- Sá, G.F., Silva, F.R.G., Malta, O.L.. **1994(b)**.
Journal of Alloys and Compounds 207/208, 457.
- Sabbatini, N., Guardigli, M., Lehn, J.M.. **1993**.
Coordination Chemistry Reviews, 123, 201.
- Saebø, S. e Almlöf, J.. **1989**.
Chemical Physics Letters, 154, 83.
- Salahub, D.R., Zerner, M.C.. **1989**.
The challenge of d and f electrons. Theory and computation, ACS, Washington, EUA.
- Santamaria, R., Vazquez, A.. **1994**.
Journal of Computational Chemistry, 15, 981.
- Savin, A.. **1995**.
Physical Review A, 3, R1805.
- Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S., Windus, T.L., Dupuis, M. e Montgomery, J.A.. **1993**.
Journal of Computational Chemistry, 14, 1347.
- Silva, F.R.G.. **1999**.
Estudo dos Processos de Transferência de Energia entre Ligantes e Íon Lantanídeo em Compostos de Coordenação. Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, UFPE.
- Sim, F., St-Amant A., Papai, I., Salahub, D.R.. **1992**.
Journal of the American Chemical Society, 114, 4391.
-

-
- Sinanoglu, O.. **1967**.
Journal of Chemical Physics, 36, 706.
- Slater, J.C.. **1951**.
Physical Review, 81, 385.
- Smith, V.H. Jr.. **1980**.
Electron and magnetization densities in molecules and crystals, Plenum Publishing Corporation, EUA.
- Stanton, J.F., Gauss, J., Watts, J.D., Lauderdale, W.J., Bartlett, R.J.. **1992**.
International Journal of Quantum Chemistry, S26, 879.
- Stewart, J.J.P.. **1990(a)**.
Reviews in Computational Chemistry, 1, 45.
- Stewart, J.J.P.. **1990(b)**.
Journal of Computer-Aided Molecular Design, 4, 1.
- Szabo, A., e Ostlund, N. S.. **1996**.
Modern Quantum Chemistry, DOVER Publications, New York, EUA.
- Thomas, L.H.. **1927**.
Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23, 542.
- Thompson, L.C.. **1979**.
em *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, editado por Gschneider, K.A e Eyring, L., Amsterdam, Holanda.
- Tsubomura, T., Yasaku, K., Sato, T., Morita, M.. **1992**.
Inorganic Chemistry, 31, 447.
- Valone, S.M.. **1980a**.
Journal of Chemical Physics, 73, 1344.
- Valone, S.M.. **1980b**.
Journal of Chemical Physics, 73, 4653.
- Vosco, S.J., Wilk, L., Nusair, M.. **1980**.
Canadian Journal of Physics, 58, 1200.
- Watson, W. H., Williams, R. J., Stemple, N.R.. **1972**.
Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 34, 501.
- Weizsacker, C.F. Von. **1935**.
-

Zeitschrift für Physik, 96, 431.

Wing, R.M., Uebel, J.J., Andersen, K.K.. **1973**.
Journal of the American Chemical Society, 95, 6046.

Zerner, M.C.. **1990**.
ZINDO Package, Quantum Theory Project, Williamson Hall, University of Florida,
EUA.

Zerner, M.C.. **1991**.
Reviews in Computational Chemistry, 2, 313.

Zumbach, G., Maschke, K.. **1985**.
Journal of Chemical Physics, 82, 5604.