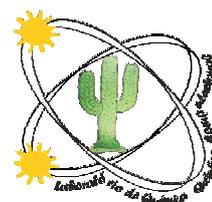




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO QUÍMICO-QUÂNTICO DE ALGUNS
ESTADOS EXCITADOS DO PIRROL E DO
2H-TETRAZOL**

Miguel Angelo Fonseca de Souza

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa - PB - Brasil
Junho/2008

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO QUÍMICO-QUÂNTICO DE ALGUNS ESTADOS
EXCITADOS DO PIRROL E DO 2H-TETRAZOL

*Miguel Angelo Fonseca de Souza**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de mestre em Química pela Universidade Federal da Paraíba.
--

Orientador(a): Silmar Andrade do Monte
2º Orientador(a): Elizete Ventura do Monte

*Bolsista (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior)

João Pessoa - PB - Brasil
Junho/2008

Dissertação de mestrado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química

Aprovada pela Banca Examinadora:

Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte
Departamento de Química da UFPB
(Orientador)

Profa. Dra. Elizete Ventura do Monte
Departamento de Química da UFPB
(2º Orientadora)

Prof. Dr. Ricardo Longo
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Membro Titular Externo)

Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
Departamento de Química da UFPB
(Membro Titular Interno)

*Dedico esta dissertação a minha família,
meus pais, Gilberto e Noelia,
meus irmãos, Thiago e Raniere,
e minha mulher e filho, Suelyta e Ravi,
por todo o amor e carinho mútuo.*

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos para:

- os professores e orientadores Silmar do Monte e Elizete Ventura, pela orientação, paciência, dedicação e incentivo nestes dois anos de trabalho;
- ao grupo, colegas e professores do *LQCC*, pela ajuda em diversos momentos - cada um participou direta e indiretamente do meu desenvolvimento.

Resumo

Nesta dissertação, métodos *ab-initio* multiconfiguracionais de alto nível são empregados para estudar as estruturas eletrônicas de vários estados excitados, de *Rydberg* e de *valência*, de dois compostos heterocíclicos da família azol: Pirrol e 2H-Tetrazol.

A primeira parte se dedica à construção e à descrição da função de onda *MCSCF*, nas versões *CASSCF* e *RASSCF*, com ênfase no conjunto mínimo porém adequado de orbitais moleculares (*valência* e *Rydberg*) e de funções de configurações de estado para se estudar os primeiros estados excitados singleto. Para o Pirrol é mostrado que os orbitais de *valência* do tipo π e os de *Rydberg* do tipo $3s$ e $3p_i$ (com $i = x, y, z$) fazem parte deste conjunto, e no caso do 2H-Tetrazol são indispensáveis os pares solitários, n , além destes incluídos no Pirrol. Com relação ao número de funções de configurações de estado, o estudo é pautado na descrição de um conjunto diversificado de quatro estados fundamental e excitados, sendo os excitados: $\pi\pi^*$, $\pi 3s$ e $\pi 3p_x$ - Pirrol e $n3s$, $\pi 3p_z$ e $\pi\pi^*$ - 2H-Tetrazol. Nesse estudo, o protocolo construído com a função $CAS_a \xrightarrow{1e^-} AUX_b$ (em que a - orbitais de *Valência* e b - de *Rydberg*) representa a melhor relação custo-benefício. Para o 2H-Tetrazol (C_s), as reduções são de 6980 (*CASSCF*) para 1184 (*RASSCF*), já para o Pirrol (C_{2v}), as reduções são de 382 (*CASSCF*) para 161 (*RASSCF*).

Numa segunda parte, um estudo sistemático e minucioso é apresentado sobre as variações obtidas nas propriedades da função de onda construída a partir de uma expansão *RASSCF* ($CAS_a \xrightarrow{1e^-} AUX_b$) em função de diferentes tipos de bases atômicas. O escopo é construir uma função de onda suficientemente adequada e flexível para descrever diversificados tipos e classes de estados excitados, como por exemplo: os de *valência* $\pi\pi^*$, $n\pi^*$ e os de *Rydberg* $\pi 3s$, $n3s$, $\pi 3p_i$ e $n3p_i$ (com $i = x, y, z$) e, para isso, leva-se em consideração a caracterização de um conjunto de onze e quinze estados mais baixos energeticamente para o Pirrol e 2H-Tetrazol, respectivamente.

A última parte está dedicada aos estudos com os métodos *MR-CISD*, *MR-CISD+Q* e *MR-AQCC*. Nesta parte, os nossos resultados mais acurados são apresentados para os primeiros estados excitados do Pirrol e 2H-Tetrazol. Caracteriza-se a primeira banda de absorção do Pirrol, a qual está associada a uma faixa compreendida entre $\sim 5,5$ - $6,5$ eV, sendo composta pelos estados (tipo - energia de excitação em eV - força do oscilador): $1B_1$ ($\pi 3p_y$ - 5,85 - 0,0124), $2A_2$ ($\pi 3p_z$ - 5,86 - 0,0000), $1B_2$ ($\pi 3p_x$ - 5,98 - 0,0190), $2B_1$ ($\pi 3s$ - 6,04 - 0,0047), $2A_1$ ($\pi\pi^*$ - 6,24 - 0,0087) e $2B_2$ ($\pi\pi^*$ - 6,33 - 0,2285). Já para o 2H-Tetrazol, apresenta-se o ordenamento e a caracterização da seguinte seqüência de estados excitados: $1A''$ ($n\pi^*$ - 6,16 - 0,0239), $2A''$ ($n\pi^*$ - 6,68 - 0,0019), $2A'$ ($\pi\pi^*$ - 6,69 - 0,0435), $3A''$ ($n3s$ - 7,69 - 0,0002) e $3A'$ ($\pi 3s$ - 7,89 - 0,0007).

Abstract

In this dissertation, high level multiconfigurational *ab-initio* methods are applied in order to study the electronic structure of several *Rydberg* and *valence*-like excited states, of two heterocyclic compounds of the azole family: Pyrrole and 2H-Tetrazole.

The first part is dedicated to the construction and description of the *MCSCF* wave function, in the *CASSCF* and *RASSCF* versions, emphasizing the search for a minimum and suitable group of molecular orbitals (*valency* and *Rydberg*) and configurations state function to study the low-lying singlet states. For Pyrrole is showed that the π *valency* orbitals and $3s$ and $3p_i$ (with $i = x, y, z$) *Rydberg* orbitals form this group, and in the case of the 2H-Tetrazole the lone-pairs n are indispensable, besides these included in Pyrrole. Regarding the configurations state function number, the study is based in the description of a fundamental and excited diversified group of four states, being the excited states: $\pi\pi^*$, $\pi 3s$ and $\pi 3p_x$ - Pyrrole and $n3s$, $\pi 3p_z$ and $\pi\pi^*$ - 2H-Tetrazole. In this study, the protocol built with the scheme $CAS_a \xrightarrow{1e^-} AUX_b$ (wherein a - *valency* orbitals and b - *Rydberg* orbitals) represents the best cost-benefit relationship. In the case of 2H-Tetrazole (C_s), the reductions are from 6980 (*CASSCF*) to 1184 (*RASSCF*), while for Pyrrole (C_{2v}), the reductions are from 382 (*CASSCF*) to 161 (*RASSCF*).

In the second part, a systematic and meticulous study about the variations obtained in the properties of the wave function built from *RASSCF* expansion ($CAS_a \xrightarrow{1e^-} AUX_b$) in function of different type of basis sets is presented. The aim is to build a wave function to describe several types and classes of excited states, as for instance: the *valency* $\pi\pi^*$, $n\pi^*$ and *Rydberg* $\pi 3s$, $n3s$, $\pi 3p_i$ and $n3p_i$ (with $i = x, y, z$) and, for that matter, it is taken into account the characterization of a group of eleven and fifteen states for Pyrrole and 2H-Tetrazole, respectively.

The last part is dedicated to the studies with the *MR-CISD*, *MR-CISD+Q* and *MR-AQCC* methods. In this part, our more accurate results for the first excited states of Pyrrole and 2H-Tetrazole are presented. The first band of absorption of Pyrrole is characterized and is associated to the $\sim 5,5$ - $6,5$ eV range. This band is composed by the following states (type - excitation energy in eV - oscillator strength): $1B_1$ ($\pi 3p_y$ - 5,85 - 0,0124), $2A_2$ ($\pi 3p_z$ - 5,86 - 0,0000), $1B_2$ ($\pi 3p_x$ - 5,98 - 0,0190), $2B_1$ ($\pi 3s$ - 6,04 - 0,0047), $2A_1$ ($\pi\pi^*$ - 6,24 - 0,0087) and $2B_2$ ($\pi\pi^*$ - 6,33 - 0,2285). In the case of 2H-Tetrazole the corresponding sequence is: $1A''$ ($n\pi^*$ - 6,16 - 0,0239), $2A''$ ($n\pi^*$ - 6,68 - 0,0019), $2A'$ ($\pi\pi^*$ - 6,69 - 0,0435), $3A''$ ($n3s$ - 7,69 - 0,0002) and $3A'$ ($\pi 3s$ - 7,89 - 0,0007).

Sumário

Lista de Figuras	p. xi
Lista de Tabelas	p. xiv
Lista de Siglas e Notações	p. i
Introdução	p. 1
I A Mecânica Quântica no Contexto da Química Teórica	6
1 A Estrutura Eletrônica	p. 7
1.1 A Separação dos Movimentos Nuclear e Eletrônico	p. 9
1.2 O Método Variacional	p. 14
1.2.1 O Princípio Variacional	p. 15
1.2.2 O Método Variacional para Estados Excitados	p. 16
1.2.3 Função de Onda Tentativa	p. 17
II A Fundamentação Teórica	20
2 A Aproximação do Orbital Molecular	p. 21
2.1 Função de Onda para Sistemas Polieletrônicos	p. 22
2.2 O Método Hartree-Fock e o Procedimento SCF (<i>Self-Consistent Field</i>)	p. 23
2.2.1 O Método Hartree-Fock-Roothaan-Hall (HFRH)	p. 24

2.2.2	Bases Atômicas	p. 27
2.3	Os Orbitais Moleculares Canônicos	p. 30
3	Descrição Teórica dos Estados Eletrônicos	p. 34
3.1	Sobre a Natureza dos Estados Excitados em Moléculas	p. 35
3.1.1	Tipos de Estados na Espectroscopia <i>UV-Vis</i> de Moléculas Orgânicas	p. 40
3.2	Descrição dos Estados Eletrônicos	p. 43
3.2.1	O Método Hartree-Fock e o Problema da Correlação Eletrônica	p. 44
3.2.2	Tratamento do Problema da Correlação Eletrônica de Curta Distância - O Método <i>Configuration Interactions</i>	p. 49
3.2.3	Metodologia para Construir Funções de Onda com Múltiplas Con- figurações	p. 53
3.2.4	Na Direção de Cálculos mais Acurados	p. 59
III	Resultados e Discussões	62
4	Algumas Considerações Sobre a Construção da Função de Onda <i>MCSCF</i> Adaptada ao Pirrol e 2H-Tetrazol	p. 63
4.1	A Complicada Escolha do Espaço Ativo!	p. 64
4.1.1	Os Potenciais de Ionização: Escolha Intuitiva dos Orbitais Ocupados	p. 65
4.1.2	Os Orbitais Virtuais: Como Caracterizá-los!?	p. 68
4.2	Restrições Adequadas Aplicadas ao Sub-Espaço de Interações de Configurações	p. 74
4.2.1	As Peculiaridades dos Estados Excitados Descritos pela Função de Onda <i>CASSCF</i>	p. 75
4.2.2	Condicionando os Orbitais de <i>R</i> e <i>V</i> no Espaço <i>RASSCF</i>	p. 79
5	A Influência da Base Atômica na Descrição dos Estados Excitados	p. 87
5.1	Bases Atômicas Utilizadas	p. 89

5.2	<i>MCSCF</i> - Pirrol	p. 90
5.2.1	<i>SA-11-RASSCF(9,6)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))</i> / <i>6-31++G**</i>	p. 91
5.2.2	<i>SA-11-RASSCF(9,6)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))</i> / <i>aug'-cc-pVDZ</i>	p. 93
5.2.3	<i>SA-11-RASSCF(9,6)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))</i> / <i>aug-cc-pVDZ</i>	p. 95
5.2.4	<i>SA-11-RASSCF(9,6)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))</i> / <i>d'-aug'-cc-pVDZ</i>	p. 97
5.2.5	<i>SA-11-RASSCF(9,6)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))</i> / <i>d'-aug-cc-pVDZ (a) e d'-aug-cc-pVDZ (b)</i>	p. 100
5.2.6	Considerações Finais	p. 101
5.3	<i>MCSCF</i> - 2H-Tetrazol	p. 110
5.3.1	<i>SA-15-RASSCF(12,12)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))</i> / <i>d'-aug'-cc-pVDZ</i>	p. 111
5.3.2	<i>SA-15-RASSCF(12,12)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))</i> / <i>d'-aug-cc-pVDZ (a) e d'-aug'-cc-pVDZ (b)</i>	p. 112
5.3.3	<i>SA-15-RASSCF(12,12)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))</i> / <i>aug-cc-pVDZ e aug'-cc-pVDZ</i>	p. 113
5.3.4	Considerações Finais	p. 114
6	O Reflexo da Função de Referência e da Correção de Extensividade nos Resultados <i>MR-CISD</i>	p. 122
6.1	<i>MR-CISD</i> - Pirrol	p. 125
6.1.1	A Influência da Expansão <i>CISD</i> na Descrição dos Estados Excitados	p. 127
6.1.2	Séries de Rydberg	p. 129
6.1.3	A Descrição dos Estados $\pi\pi^*$	p. 131
6.1.4	Considerações Finais	p. 135
6.2	<i>MR-CISD</i> - 2H-Tetrazol	p. 139
6.2.1	A Influência da Expansão <i>CISD</i> na Descrição dos Estados Excitados	p. 139
6.2.2	A importância da Correção de Extensividade no Tamanho	p. 141
6.2.3	Considerações Finais	p. 142

<i>Sumário</i>	x
Conclusões	p. 144
Referências	p. 149
Apêndices	p. 156
Apêndice A - A Equação de Schrödinger para Moléculas em Termos da Base Eletrônica	p. 156
Apêndice B - Demonstrando o Princípio Variacional	p. 159
Apêndice C - Minimizando a Energia Variacional em Função dos Coeficientes Lineares	p. 160
Apêndice D - Parâmetros Geométricos	p. 162

Lista de Figuras

- 1 Azois. p. 2
- 2 Diagrama de energia da molécula O_2 , mostrando algumas *curvas de energia potencial* dos estados fundamental e excitados. As *geometrias de equilíbrio* são associadas a um mínimo absoluto nessas curvas. (figura adaptada de (OKABE, 1978)) p. 13
- 3 Problemas com soluções analíticas para *equação de Schrödinger independente do tempo*. Os respectivos potenciais são mostrados para cada sistema. p. 15
- 4 Resultado proveniente do método variacional linear descrito no texto. Os autovalores exatos são limites inferiores para os autovalores aproximados (figura adaptada de McWeeny (1973)). p. 19
- 5 Diagrama dos *OMs* canônicos ocupados para molécula da água, juntamente com o espectro de fotoeletrônico. Os orbitais de V correspondem aos orbitais $\sigma_s, \sigma_z, \sigma_x$ e π_y . Os *OMs* foram obtidos através de um cálculo *RHF/STO – 3G*. p. 31
- 6 *OMs* canônicos de C, V e R para as moléculas do Metano (CH_4) e Pirrol (C_4NH_5). p. 32
- 7 Dependência dos *OMs* canônicos σ_z e σ_z^* da molécula H_2O com a base. p. 33
- 8 Visão geral de diferentes tipos de estados e transições entre os mesmos descritos via: (A) estados e (B) *OMs*. A abreviação *PI* - potencial de ionização. p. 37
- 9 Descrição esquemática do princípio de *FC*, que para dois estados excitados que compõe o espectro de absorção, a transição $0 - 0$ da transição $\psi_0 - \psi_2$ é a dominante em intensidade. p. 39
- 10 Esquema de duas das principais transições na definição dos estados de $V \pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, com dois cromóforos exemplificados nas moléculas do Formaldeído e Pirrol. Na representação estão colocados também alguns *OMs* mais internos e externos das duas moléculas. p. 41

- 11 Espectro eletrônico de absorção do Formamida em fase gasosa (linha) e condensada (tracejado). Figura adaptada do artigo (BASCH; ROBIN; KUEBLER, 1968). p. 42
- 12 Um paralelo entre o diagrama de energia dos estados dissociativo e ligado com a energia dos orbitais moleculares σ e σ^* da moléculado H_2 p. 48
- 13 Variação da energia dos *OMs* canônicos em função do ângulo para o estado singlete do diradical CH_2 p. 53
- 14 Esquemas de orbitais no método *CASSCF* (lado esquerdo da figura). Já no lado direito da figura estão colocados algumas *CSFs* adaptadas à multiplicidade de spin singlete. p. 57
- 15 Funções de onda *CISD* para os sistemas separados e a função de onda formada pelo produto direto do sistema *AB* em relação à função de onda *CISD* deste mesmo sistema. p. 61
- 16 Diagrama dos *OMs* (adaptados a representação do grupo pontual molecular) obtidos a partir de um cálculo *RHF/STO-3G* para as moléculas do Pirrol (C_{2v}) e do 2H-Tetrazol (C_s). Pirrol - seqüência de ocupados $1b_1-\pi$, $9a_1-\sigma_C$, $6b_2-\sigma_C$, $2b_1-\pi$ e $1a_2-\pi$ e de desocupados $3b_1-\pi^*$, $2a_2-\pi^*$ e $10a_1-\sigma_C^*$; 2H-Tetrazol - orbitais ocupados $1a''-\pi$, $12a'-\sigma_H$, $13a'-n$, $14a'-n$, $15a'-n$, $2a''-\pi$, $3a''-\pi$ e os desocupados $4a''-\pi^*$, $5a''-\pi^*$, $16a'-\sigma_H^*$ p. 66
- 17 Comparação entre as energias obtidas do RHF (*KT*), estados de ionização *CI* e o espectro fotoeletrônico para as moléculas do Pirrol e 2H-Tetrazol. As notações utilizadas no interior da figura representam: no *KT* os *OMs* cujas as formas estão na *fig.* 16. Para o *CI* temos os seguintes estados de ionização: Pirrol - $i = 1^2A_2$, $ii = 1^2B_1$ e $iii = 2^2B_1$; 2H-Tetrazol - $i = 1^2A'' + 1^2A'$, $ii = 2^2A'' + 2^2A'$, $i = 3^2A'$ e $iv = A'' + A'$. Nos espectros fotoeletrônicos estão indicados as energias das bandas. p. 67
- 18 Mapas de contorno dos orbitais $3p_x$, $3s$ e π_{b1} obtidos nos cálculos *CASSCF* cujos os resultados estão nas *tab.s* 3 e 5. O programa *MOLDEN* foi utilizado na construção desses orbitais. Dois critérios são importantes na geração visual desses orbitais: o isovalor de contorno (contour value) = 0,0005 *ua* e a dimensão molecular em torno de um plano espacial de fundo pré-definido (edge) = 40 *ua*. p. 73

- 19 Comportamento das propriedades ΔE e FO em função do número total de $CSFs$ para as moléculas em estudo, Pirrol e 2H-Tetrazol, os dados são obtidas a partir das *tab.s* 6, 7, 9, 10, 11 e 12. p. 81
- 20 Comparação das propriedades: ΔE em eV , ΔE em ua , $\Delta\langle r^2 \rangle$ em ua e FO em função das bases 6-31++G**, *aug'-cc-pVDZ*, *aug-cc-pVDZ* e *d'-aug'-cc-pVDZ* para todos os estados fundamental e excitados. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) R - V p. 99
- 21 Formas dos orbitais de R obtidos com bases diferentes. O programa *MOLDEN* foi utilizado na construção desses orbitais. Dois critérios são importantes na geração visual desses orbitais, o isovalor de contorno (contour value) = 0,0005 ua e a dimensão molecular em torno de um plano espacial de fundo pré-definido (edge) = 40 ua p. 102
- 22 Formas dos orbitais de R descritos pelas diversas bases utilizadas. O programa *MOLDEN* foi utilizado na construção desses orbitais. Dois critérios são importantes na geração visual desses orbitais, o isovalor de contorno (contour value) = 0,0005 ua e a dimensão molecular em torno de um plano espacial de fundo pré-definido (edge) = 40 ua p. 115
- 23 Resumo das informações relevantes para seis estados excitados comparando as variações das propriedades ΔE , $\Delta\langle r^2 \rangle$ e FO em função de todas as bases estudadas. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo associado aos estados está de acordo com a notação das tabelas. p. 116
- 24 Comparação experimento versus teoria (Polarization Propagator *ACD2* - *second-order algebraic-diagrammatic construction* e *CASPT2*) da primeira banda do espectro eletrônico de absorção do Pirrol (figuras adaptadas dos artigos supracitados acima). p. 132
- 25 Objetos de estudo - moléculas do Pirrol e 2H-Tetrazol. p. 162

Lista de Tabelas

- 1 Energia de correlação eletrônica em H_2O (simetria C_{2v}) com a base de *Dunning Double-Zeta*, com R_e = distância de equilíbrio de R_{O-H} (HARRISON; HANDY, 1983). p. 46
- 2 Molécula da água com $n = 38$ e 10 elétrons. p. 52
- 3 Descrição dos estados fundamental e primeiro estado excitado (R) do Pirrol via *SA-2-CASSCF(6,6)/d'-aug'-cc-pVDZ*. p. 70
- 4 Contribuição das *CSFs* maiores que 1% na definição dos estados fundamental ($1A_1$) e excitado ($1A_2$) de $R - 3s$. As notações: CF significa configuração de camada fechada, S - excitação simples e D - excitações duplas, T - triplas; quanto a numeração, 3 representa um orbital duplamente ocupado, 1 e 2 - apenas um elétron e 0 - nenhum elétron. p. 71
- 5 Descrição dos estados fundamental (F) e primeiro estado excitado (R) da simetria B_2 via *SA-2-CASSCF(6,6)/d'-aug'-cc-pVDZ*. p. 72
- 6 Pirrol - resultados *SA-4-CASSCF(7,6)/d'-aug'-cc-pVDZ* na descrição dos estados: $1^1A_1 - F$, $1^1A_2 - R$, $1^1B_2 - R$ e $2^1B_2 - V$. Em destaque na tabela temos o número total de *CSFs* (em subscrito para cada simetria) geradas a partir deste espaço ativo. p. 76
- 7 2H-Tetrazol - resultados *SA-4-CASSCF(12,10)/d'-aug'-cc-pVDZ* para os estados mais baixos energeticamente de simetrias $^1A'$. Em destaque na tabela temos o número total de *CSFs* geradas a partir deste espaço ativo. p. 77
- 8 2H-Tetrazol e Pirrol - Contribuição de 93% das *CSFs* maiores que 1% na definição do estado de $V \pi\pi^*$. S - excitação simples e D - duplas; 3 - orbital duplamente ocupado, 1 e 2 - apenas um elétron e 0 - nenhum elétron. p. 78

- 9 Pirrol - resultados $SA-4-RASSCF(7,6)(RAS \xrightarrow{ne^-} AUX)/d'-aug'-cc-pVDZ$ para os estados: $1A_1$, $1A_2$, $1B_2$ e $2B_2$. Em destaque na tabela temos o número total de $CSFs$ (em subscrito para cada simetria) geradas a partir desse espaço ativo. p. 83
- 10 Pirrol - resultados $SA-4-RASSCF(7,6)(CAS(V) \xrightarrow{ne^-} AUX(R))/d'-aug'-cc-pVDZ$ para os estados: 1^1A_1 , 1^1A_2 , 1^1B_2 e 2^1B_2 . Em destaque na tabela temos o número total de $CSFs$ (em subscrito para cada simetria) geradas a partir desse espaço ativo. p. 84
- 11 2H-Tetrazol - resultados $SA-4-RASSCF(12,10)(RAS \xrightarrow{ne^-} AUX)/d'-aug'-cc-pVDZ$ para os estados de simetrias $^1A'$. Em destaque temos o número total de $CSFs$ p. 85
- 12 2H-Tetrazol - resultados $SA-4-RASSCF(12,10)(CAS(V) \xrightarrow{ne^-} AUX(R))/d'-aug'-cc-pVDZ$ para os estados de simetrias $^1A'$. Em destaque temos o número total de $CSFs$ p. 86
- 13 As construções padrões para os átomos C , N e H do grupo de primitivas, das contrações e do grupo de difusas para as bases cc-pVDZ e 6-31G^{**}. p. 89
- 14 Dados da estrutura de entrada de cálculos do software *COLUMBUS* para a molécula do Pirrol na simetria C_{2v} relacionado com as diversas bases utilizadas no estudo. p. 90
- 15 Resultados $SA-11-RASSCF(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/6-31++G^{**}$. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) $R-V$ p. 104
- 16 Resultados $SA-11-RASSCF(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/aug'-cc-pVDZ$. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) $R-V$ p. 105
- 17 Resultados $SA-11-RASSCF(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/aug-cc-pVDZ$. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) $R-V$ p. 106
- 18 Resultados $SA-11-RASSCF(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/d'-aug'-cc-pVDZ$. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) $R-V$ p. 107

- 19 Resultados $SA-11-RASSCF(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/d'-aug-cc-pVDZ$. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) $R-V$ p. 108
- 20 Resultados $SA-11-RASSCF(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/d-aug-cc-pVDZ$. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) $R-V$ p. 109
- 21 Dados de entrada para os cálculos $SA-15-RASSCF(12,12)(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/base$, usando o programa *COLUMBUS*, para a molécula do 2H-Tetrazol (grupo pontual C_s) relacionado com as diversas bases utilizadas no estudo. p. 110
- 22 Resultados $SA-15-RASSCF(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/d-aug-cc-pVDZ$. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) $R-V$ p. 117
- 23 Resultados $SA-15-RASSCF(CAS(v) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/d'-aug-cc-pVDZ$. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) $R-V$ p. 118
- 24 Resultados $SA-15-RASSCF(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/d'-aug'-cc-pVDZ$. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) $R-V$ p. 119
- 25 Resultados $SA-15-RASSCF(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/aug-cc-pVDZ$. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) $R-V$ p. 120
- 26 Resultados $SA-15-RASSCF(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/aug'-cc-pVDZ$. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) $R-V$ p. 121
- 27 *Input* utilizado nos cálculos *MR-CISD* para a molécula do Pirrol, realizadas com o programa *COLUMBUS*. p. 126
- 28 Comparação entre o número de *CSFs* nas funções *MCSCF* e na expansão *MR-CISD*, por simetria. p. 127
- 29 Defeitos Quânticos (δ_s) para os estados de R estimados para o Pirrol, calculados para do três níveis *MR-CISD+Q^a*, *MR-CISD^b* e *RASSCF^c* e bases *d'-aug'-cc-pVDZ* e *aug'-cc-pVDZ*. p. 131

- 30 Resultados *MR-CISD*, *MR-CISD+Q* e *MR-AQCC* para as energias de excitação em *eV* para os estados $\pi\pi^*$, utilizando as três bases *aug'-cc-pVDZ*, *d'-aug'-cc-pVDZ*, e *aug'-cc-PVTZ/cc-pVTZ* (Obs: retiramos a notação *MR*) . p. 135
- 31 Resultados *MR-CISD^a* e *MR-CISD+Q^b* obtidos com as bases *aug'-cc-pVDZ* e *d'-aug'-cc-pVDZ*. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter *R* e *V*. p. 137
- 32 Comparação entre diversos resultados teóricos: energias de excitação vertical (em *eV*) e *FO* para os primeiros estados excitados na definição teórica da primeira banda de absorção do Pirrol ((b)*MR-CISD+Q/d'-aug'-cc-pVDZ* (c)*MR-CISD/(aug'-cc-pVTZ/cc-pVTZ)* (d)Palmer, Walker e Guest (1998) (e)Christiansen et al. (1999) (f)Trofimov e Schirmer (1997) (g)Wan et al. (2000) (h)Roos et al. (2002) (i)Serrano-Andrés et al. (1993) (j)Flicker, Mosher e Kuppermann (1976) (k)Bavia et al. (1976)). p. 138
- 33 *Input* do *COLUMBUS* para o cálculo *MR-CISD/d'-aug'-cc-pVDZ* da molécula 2H-Tetrazol (disposta na simetria do grupo pontual C_s). p. 139
- 34 Resultados *MR-CISD* e os defeitos quânticos (δ) para alguns estados de *R* obtidos a partir de resultados experimentais para o 2H-Tetrazol. p. 143
- 35 Parâmetros geométricos dos isômeros do Tetrazol obtidos a partir de um cálculo *MP2/6-311++G*** e comparados aos resultados experimentais e de outras metodologias disponíveis na literatura. Distâncias de ligação em picômetros e os ângulos em graus ((a)Bugalho et al. (2001) (b)Wong, Leung-Toung e Wentrup (1993) (c)*Ref.* 16 de (BUGALHO et al., 2001). p. 163
- 36 Parâmetros geométricos da molécula do Pirrol obtidos a partir de um cálculo e *MP2/6-311++G*** comparados aos resultados experimentais e de outras metodologias teóricas disponíveis. Distâncias de ligação em picômetros e os ângulos em graus ((a)Christiansen et al. (1999) (b)Celani e Werner (2003) (c)Nygaard et al. (1969)). p. 164

Lista de Siglas e Notações

Siglas:

AA - Aproximação Adiabática

ABO - Aproximação de Born-Oppenheimer

ACD2 - Second-Order Algebraic-Diagrammatic Construction

B3LYP - Becke 3-Parameter (Exchange), Lee, Yang and Parr

CASSCF - Complete Active Space Self-Consistent Field

CASPT2 - Multiconfigurational Second-Order Perturbation Theory

CC3 - Coupled Cluster with Single, Double and Triples Excitation Operator

CCSD - Coupled Cluster with Single and Double and Excitation Operator

CI - Configuration Interactions

CISD - Configuration Interactions with Single and Double Excitations

CSF - Configurations State Function

DS - Determinante de Slater

EOM-CC - Equation-of-Motion Coupled Cluster

FC - Franck-Condon

FCI - Full Configuration Interactions

FO - Força do Oscilador

GTO - Função Gaussiana

HF - Hartree-Fock

HFRH - Hartree-Fock-Roothaan-Hall

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital

KT - Koopmans' Theorem

LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals

LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MCSCF - Multiconfigurational Self-Consistent Field

MR-AQCC - Multireference Averaged Quadratic Coupled Cluster

MR-CID - Multireference Configuration Interactions with Double Excitations

MR-CISD - Multireference Configuration Interactions with Single and Double Excitations

MRMP - Multireference Møller-Plesset Perturbation

MP2 - Second-Order Møller-Plesset Perturbation

NO - Número de Ocupação

OM - Orbital Molecular

PI - Potencial de Ionização

QCISD - Configuration Interactions with Single, Double and Quadruple Excitations

R - Rydberg

RASSCF - Restricted Active Space Self-Consistent Field

RHF - Restricted Hartree-Fock

ROHF - Restricted Open-Shell Hartree-Fock

SA - State-Average

SAC-CI - Symmetry Adapted Cluster Configuration Interaction

SCF - Self-Consistent Field

SEP - Superfície de Energia Potencial

STO - Função de Slater

TD-DFT - Time-Dependent Density Functional Theory

UHF - Unrestricted Hartree-Fock

V - Valência

Notação:

Para a função de onda *MCSCF*:

SA-t-CASSCF(p, q), *SA-t-RASSCF*(p, q)(*CAS*(V) $\xrightarrow{ne^-}$ *AUX*(R)) e *SA-t-RASSCF*(p, q)(*RAS* $\xrightarrow{ne^-}$ *AUX*): t - número de estados; p - número de elétrons, q - número de orbitais e n - número de elétrons.

Introdução

O estudo computacional da espectroscopia eletrônica de moléculas é ainda um grande desafio, mesmo para moléculas pequenas. Dentre as dificuldades encontradas, destacamos:

- i.* Natureza molecular: para muitos sistemas é possível que uma alta densidade de *estados de Rydberg* (R) possam aparecer sobrepostos entre os primeiros *estados de valência* (V), logo a definição de uma pequena faixa do espectro de absorção torna-se bastante complicado, já que se faz necessário calcular um número muito grande de estados;
- ii.* Escolha da metodologia: as metodologias devem ser suficientemente adequadas e flexíveis para descrever corretamente e coerentemente uma alta densidade de diversos tipos de estados fundamental e excitados ao mesmo tempo.

Funções de onda adequadas e flexíveis são de fundamental importância para a descrição correta das propriedades dos estados eletrônicos (fundamental e excitados) como: as energias de excitação, momentos de dipolo e de transição e os tempo de vida dos estados excitados. O entendimento detalhado dos estados excitados é um requisito importante na elucidação dos mecanismos fotoquímicos através da cooperação teoria/experimento, com consequência direta em diversas outras áreas de pesquisa e tecnologia, por exemplo, no desenvolvimento de novos materiais com propriedades ópticas.

Neste contexto, a metodologia adotada no presente trabalho de mestrado está alicerçada no protocolo *MCSCF/MR-CISD* (com as necessárias correções de extensividade no tamanho), conforme implementada no programa *COLUMBUS*. Esse protocolo é baseado nas três necessidades teóricas levantadas acima: flexibilidade, adequação e acurácia. Os cálculos *MCSCF* (*multiconfigurational self-consistent field*) dão conta da flexibilidade e adequação; enquanto que o *MR-CISD* (*multireference configuration interaction with singles and doubles excitations*) procura impor uma maior exatidão aos resultados. Juntamente com este protocolo são realizadas as correções de extensividade, que pode ser realizada ou a posteriori (no final do cálculo na energia) *MR-CISD+Q* (*multireference configuration interaction with singles and doubles excitations more excitations quadruple*), de *Davidson*, ou de maneira mais eficiente, a priori (de

forma iterativa na matriz *MR-CISD*), *MR-AQCC* (*multireference averaged quadratic coupled cluster*), representam uma melhoria significativa nos resultados.

Conceitualmente, esse protocolo leva em consideração os dois tipos mais importantes do que se entende pelos efeitos da correlação eletrônica em sistemas polieletrônicos: (i) *correlação não-dinâmica* - que surge da necessidade de se incluir várias configurações numa única função de onda para descrever, ao menos qualitativamente, qualquer ponto de uma superfície de energia potencial (*SEP*) fundamental e/ou excitada; (ii) *correlação dinâmica* - necessária para corrigir o primeiro passo de qualquer da resolução *ab-initio*, na qual, o potencial interação de *Coulomb* elétron-elétron é aproximado pelo modelo de campo médio, *teoria do campo auto-consistente Hartree-Fock* (*HF*).

Portanto, dentro deste contexto de sofisticação *ab-initio*, o objetivo principal deste trabalho é estudar algumas propriedades espectroscópicas de absorção com o intuito de suportar e/ou prever dados experimentais de dois compostos heterocíclicos da família azol: Pirrol e 2H-Tetrazol.

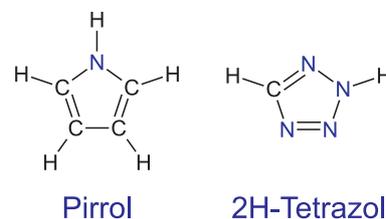


Figura 1: Azóis.

A motivação para o estudo da molécula 2H-Tetrazol se dá pelo ineditismo, pois até o momento existem poucos trabalhos que explorem a espectroscopia eletrônica tanto no campo experimental como no teórico. Logo, a justificativa é de suprir a lacuna teórica caracterizando e ordenando os primeiros estados excitados singlete deste azol mais nitrogenado. Com relação à molécula Pirrol, já existem diversas informações teóricas e experimentais sobre a estrutura eletrônica da mesma. No entanto, ainda persiste uma indefinição a cerca da caracterização do espectro eletrônico de absorção. A molécula Pirrol é um exemplo típico da sobreposição de vários estados excitados de *R* e *V* em todo o seu espectro da absorção.

As metodologias teóricas ditas como as mais adequadas para se estudar estados excitados mostram ainda controvérsias na caracterização deste espectro. O problema essencialmente está no cálculo da transição π - π^* de energia mais baixa e alta intensidade. Os resultados *CASPT2* (*multiconfigurational second-order perturbation theory*) indicam essa transição dentro da faixa de 5,8-6,0 eV, enquanto que, a grande variedade de outros métodos teóricos, dentre os quais incluímos o *MRCI*, *EOM-CC* (*equation-of-motion coupled cluster*), *SAC-CI* (*symmetry adapted cluster configuration interaction*), *CC3* (*coupled cluster with single, double and triples excitation operator*), *TD-DFT* (*time-dependent density functional theory*) têm predito essa mesma transição na faixa 6,5-6,8 eV. Essa variação de energia significa deslocar essa transição em

questão da primeira para a segunda banda de absorção.

Uma justificativa para as discrepâncias obtidas pelas diferentes metodologias foi apontada pelos grupos que utilizam o *CASPT2*, e está relacionada a uma mistura de caráter *valência-Rydberg* (*V-R*) na função de referência *MCSCF* ou *HF* (depende em qual função o nível metodológico esteja se baseando), consequência de uma degenerescência acidental entre os estados de *R* e *V*.

Essa mistura de estados é abordado no capítulo 5 - “*A Influência da Base Atômica na Descrição dos Estados Excitados*” - em que será mostrado um procedimento sistemático para entender e resolver esse tipo de interferência na função de referência *MCSCF*.

Esta dissertação está dividida em três grandes partes, distribuídas em seis capítulos:

Na *Parte I - A Mecânica Quântica no Contexto da Química Teórica*, será descrita no 1º capítulo - *A Estrutura Eletrônica*, em que apresentaremos dois tópicos básicos:

- i. A separação dos movimentos nuclear eletrônico* - essa aproximação é o ponto de partida que permite tratar a estrutura eletrônica molecular adequadamente, além disso é a partir da mesma que são derivados conceitos fundamentais largamente utilizados na química, como: estados eletrônicos, *SEP* e geometria nuclear de equilíbrio;
- ii. O método variacional* - método de aproximação donde se baseiam as metodologias utilizadas nessa dissertação, que conceitualmente parte de uma máxima que a melhor função tentativa implica necessariamente no valor próprio, energia, mais baixo. Estenderemos, em linhas gerais, o conceito variacional para tratar estados excitados e sobre um tipo especial de função de prova construído a partir de combinação linear.

Na *Parte II - Fundamentação Teórica*, que será descrita em dois capítulos: 2 - *A Aproximação do Orbital Molecular* e 3 - *Descrição Teórica dos Estados Eletrônicos*.

No capítulo 2 abordaremos, de forma bem discursiva, o ponto de partida dos cálculos *ab-initio*¹, que em síntese está alicerçado em dois aspectos: na utilização de um determinate de *Slater* (*DS*) como função de onda tentativa para descrever sistemas moleculares; e na mudança do potencial de interação de *Coulomb* elétron-elétron explícito por uma potencial médio (o potencial de *HF*).

¹Semi-empíricos também!

No capítulo 3 trataremos essencialmente de como direcionar o conceito de *orbital molecular* (*OM*) no estudo de estados eletronicamente excitados, para isso dividimos o mesmo em duas partes:

- i.* De início explorando os elementos mais básicos na caracterização da natureza de qualquer tipo de estado excitado e, em seguida, sendo mais específico, comentando sobre as principais características adversas tanto do ponto de vista teórico como experimental de duas classes típicas de estados excitados na região *UV/Vis.* das moléculas orgânicas, *R* e *V*;
- ii.* Na segunda parte, descreveremos em linhas gerais a dificuldade de se estender o método *HF* no estudo de estados excitados identificando, os dois problemas principais relacionados aos efeitos da correlação eletrônica e, por fim de como uní-los numa única metodologia. Os pontos principais abordados nesta parte do trabalho são:
 1. Os problemas associado à função de onda, e a conseqüente necessidade de se incluir várias configurações para descrever, ao menos qualitativamente, qualquer ponto em uma *SEP* fundamental ou excitada, resolvido com o método *MCSCF*;
 2. Sobre a necessidade de se corrigir o efeito do potencial interação de *Coulomb* elétron-elétron representado por um campo médio. A correção desse problema é abordado dentro do contexto da metodologia interação de configurações, *CI* (*configuration interactions*), que leva ao extremo a função tentativa construída a partir de combinações lineares, ou seja, o *Full CI*, como sendo a solução exata;
 3. Descrição do método *MR-CISD*, o qual une os dois tipos de correções (dinâmica e não-dinâmica) numa única metodologia. O problema dessa metodologia, relacionado a extensividade no tamanho é também abordado com as metodologias *MR-CISD+Q* e *MR-AQCC*.

A *Parte III - Resultados e Discussões*, serão abordados em três capítulos: 4 - *Algumas Considerações Sobre a Construção da Função de Onda MCSCF Adaptadas ao Pirrol e 2H-Tetrazol*; 5 - *A Influência da Base Atômica na Descrição dos Estados Excitados*; e 6 - *O Reflexo da Função de Referência e da Correção de Extensividade nos Resultados MR-CISD*.

No capítulo 4 será discutido a construção e o entendimento da função *MCSCF*, nas versões *SA-CASSCF* e *SA-RASSCF*, respectivo ao conjunto mínimo de *OMs* e das *configurações de*

função de estado (CSFs) para descrever e caracterizar os primeiros estados excitados dos objetos de estudo, Pirrol e 2H-Tetrazol.

No capítulo 5 apresentaremos um estudo sistemático e minucioso sobre como interpretar e resolver o problema de mistura $V-R$ na função de onda $MCSCF$. O foco principal desta parte do trabalho será as variações obtidas nas propriedades dos diversificados tipos e classes de estados excitados em função de diferentes tipo de bases atômicas (essencialmente as bases de *Dunning double zeta*. A função de base mais adequada deve descrever com a maior flexibilidade e coerência possível os diversos tipos de estados com o menor número de expoentes possíveis, ou seja, deve apresentar a melhor relação custo benefício.

Por fim o capítulo 6, será mostrado os nossos resultados mais acurados para os primeiros estados excitados do Pirrol e 2H-Tetrazol, e para isso, será estudada a influência da *função de referência* e da *correção de extensividade no tamanho* nos resultados $MR-CISD$:

- i.* No primeiro momento, será enfatizado o reflexo das funções de referência construída nos capítulos anteriores, espaço de configurações $RASSCF$ e flexível ou não função de base atômica, na descrição das propriedades dos estados excitados;
- ii.* No segundo momento, ainda com relação da importância da função de referência, será mostrada o impacto nos resultados quando se constrói espaço ativo e se utiliza base atômica específicos para um grupo de estados excitados.

Parte I

*A Mecânica Quântica no Contexto da
Química Teórica*

1 A Estrutura Eletrônica

O ramo da física que descreve os fenômenos microscópicos em escala atômico e molecular é a mecânica quântica. O ponto de partida utilizado em alguns livros de física e/ou química quântica¹ para tal descrição é a *equação de Schrödinger dependente do tempo* (eq. 1.1).

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(q, t)}{\partial q^2} + V(q, t) \Psi(q, t) \quad (1.1)$$

em que a constante \hbar se define como $\hbar \equiv h/2\pi$; $i = \sqrt{-1}$; m é a massa da partícula; $\Psi(q, t)$ é a função de onda ou função de estado do sistema; $V(q, t)$ é a função de energia potencial do sistema; t é a coordenada tempo; e q são as coordenadas generalizadas (x,y,z). Matematicamente, a eq. 1.1 corresponde a um conjunto de derivadas parciais que permite acompanhar a evolução temporal do estado de um sistema, para os casos nos quais a função é conhecida no instante de tempo t_0 .

Os alicerces conceituais que construíram a mecânica quântica estão fundamentados em uma série de experimentos e novos conceitos que revolucionaram a ciência, tais como:

- i.* Radiação de um corpo negro: as curvas de emissão do mesmo foram explicadas através da quantização da energia (*Planck*);
- ii.* A impossibilidade de se medir simultaneamente a posição e o momento de partículas (princípio da incerteza de *Heisenberg*);
- iii.* A hipótese do comportamento dual (partícula-onda) do elétron (*de Broglie*);
- iv.* O caráter probabilístico dos fenômenos quânticos (as experiências de difração de elétrons);
- v.* Entre outros conceitos e experimentos na fase neanderthal da mecânica quântica.

¹Esta parte introdutória pode ser encontrada nos primeiros capítulos de vários livros de fundamentos da química quântica, como: Levine (2001), Dias (1982), Pillar (1990) e Lowe (1993).

O rompimento com a mecânica clássica deu-se principalmente pela introdução de novos conceitos como observáveis e distribuições de probabilidades. Além disso, a *energia* - através da quantização - e a *probabilidade* - aliada à função de onda - tornaram-se dois conceitos onipresentes e revolucionários para a interpretação das propriedades dos átomos e do conceito de ligação química. Uma das consequências mais importantes diz respeito à mudança do modelo de órbita para orbital.

Outro aspecto conceitual importante da mecânica quântica é que o estado do sistema é descrito pela função de onda $\Psi(q, t)$. Além disso, postula-se que para $\Psi(q, t)$ gerar soluções fisicamente aceitáveis esta deve ser unívoca, contínua² e quadraticamente integrável³.

A *equação de Schrödinger independente do tempo* é suficiente para explicar diversos fenômenos, particularmente aqueles nos quais a *energia potencial* não apresenta uma dependência explícita com o tempo. Esta é uma aproximação razoável para descrever átomos e moléculas não-perturbados (por exemplo, quando não estão sob a ação de radiação eletromagnética). Nestes casos, o potencial pode ser descrito por interações coulômbicas. Desta forma, a eq.1.1 pode ser reescrita como:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(q, t)}{\partial q^2} + V(q) \Psi(q, t) \quad (1.2)$$

Para resolver a eq. 1.2 utiliza-se o método da separação de variáveis, ou seja, uma solução possível consiste em escrever $\Psi(q, t)$ como um produto de duas funções: uma dependente do tempo e outra das coordenadas generalizadas (eq. 1.3):

$$\Psi(q, t) = f(t)\psi(q) \quad (1.3)$$

em que, substituindo a eq. 1.3 na eq. 1.2 e após algumas manipulações algébricas, obtém-se:

$$\Psi(q, t) = \exp^{-iEt/\hbar} \psi(q) \quad (1.4)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(q)}{\partial q^2} + V(q)\psi(q) = E\psi(q)$$

$$\text{ou} \quad (1.5)$$

²Para estados ligados é necessário que a diferenciável seja contínua também.

³Para estados do contínuo se omite este requisito.

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q) \Rightarrow (\hat{T} + \hat{V})\psi(q) = E\psi(q)$$

Outro aspecto importante da mecânica quântica diz respeito à interpretação dada por *Max Born* a eq.1.4, relacionada a densidade eletrônica. Segundo esta interpretação a densidade está relacionada a $|\Psi(q, t)|^2$. Dessa forma, temos que:

$$|\Psi(q, t)|^2 = |\psi(q)|^2 \quad (1.6)$$

Portanto, para os estados descritos pela eq. 1.4, a densidade de probabilidade é dada por $|\psi(q)|^2$ e não varia com o tempo. Estes estados são denominados de *estados estacionários*.

A eq. 1.5 representa a *equação de Schrödinger independente do tempo*, em que \hat{T} e \hat{V} são os operadores energia cinética e potencial, respectivamente. O objetivo principal dos métodos de estrutura eletrônica é resolver esta equação, no entanto, resolver este problema não tarefa fácil. Para se ter um entendimento mínimo de como encontrar as soluções deve-se, inicialmente, discutir algumas aproximações básicas, as quais serão tópicos nas próximas seções:

i. A separação dos movimentos nuclear do eletrônico;

ii. O método variacional.

1.1 A Separação dos Movimentos Nuclear e Eletrônico

A separação dos movimentos nuclear e eletrônico representa uma das aproximações mais fundamentais na química quântica. Em termos práticos, esta aproximação é o ponto de partida que permite tratar a estrutura eletrônica das moléculas com grande exatidão para determinadas situações⁴.

A premissa desta aproximação é que as escalas temporais dos movimentos dos elétrons e dos núcleos são diferentes o suficientes para que possam ser separadas, quer dizer, os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons, e, pode-se considerar que os núcleos estão fixos (estacionários) enquanto que os elétrons realizam seu movimento. Um fato preponderante para esta aproximação é que a interpretação experimental dos espectros moleculares está essencialmente de acordo com a suposição de que a energia total pode ser decomposta nas contribuições

⁴Esta seção é baseada nos textos: Vianna, Fazzio e Canuto (2004), Tully (1976), Sherrill (2005) e Gobbo (2006).

da energia eletrônica, roto-vibracional e translacional, ou seja, nas respectivas energias associadas às características espectroscópicas dos núcleos (roto-vibracional) e eletrônicas (espectros *UV-Vis.* e *raio-X*).

A equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística para moléculas (em unidades atômicas) pode ser escrita como:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.7)$$

em que,

$$\hat{H} = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{H}_{pm}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.8)$$

sendo,

$$\begin{aligned} \hat{T}_e(\vec{r}) &= -\sum_{i=1}^I \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad ; \quad \hat{T}_n(\vec{R}) = -\sum_{a=1}^N \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 \\ \hat{V}_{ee}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^I \sum_{j>i}^I \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad ; \quad \hat{V}_{nn}(\vec{R}) = \sum_{a=1}^N \sum_{b>a}^N \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|} \quad ; \quad \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_{i=1}^I \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|} \end{aligned}$$

em que \vec{r} e \vec{R} representando genericamente as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente; M_a e Z_a são a massa e a carga nuclear, respectivamente; ∇_a^2 e ∇_i^2 são os operadores laplaciano ($\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$) atuando nos elétrons e núcleos, respectivamente; \hat{T}_n e \hat{T}_e são os operadores energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente; \hat{V}_{ee} é o operador de repulsão intereletrônica; \hat{V}_{nn} representa o operador de repulsão internuclear; e por último o \hat{V}_{en} é o operador relativo à atração núcleo-elétron.

O último termo da eq. 1.8 é chamada de operador Hamiltoniano de polarização de massa e é dada por $\hat{H}_{pm}(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{2M} \hat{p}^2$, em que $M = \sum_{a=1}^N M_a$ é a massa total dos núcleos, e $\hat{p} = \sum_{i=1}^I \hat{p}_i$ é o operador momento total de todos os elétrons na molécula. O termo polarização de massa aparece por que o centro de massa dos núcleos (usado na expressão 1.8) não é exatamente o mesmo que o molecular, consequência da massa eletrônica. Na prática, a energia associada a este termo de polarização é muito pequena, e são somente observadas experimentalmente em espectroscopia de alta resolução de pequenas moléculas. Por essa razão assume-se, geralmente, que $\hat{H}_{pm}(\vec{r}, \vec{R}) = 0$.

A separação é feita supondo uma situação limite na qual os núcleos são muito mais massivo que os elétrons, isto é, quando $m/M \sim 0$. Neste caso, a energia cinética nuclear pode ser

considerada desprezível em relação à energia cinética eletrônica. Assim,

$$\lim_{m/M \rightarrow 0} \hat{H} = \hat{H}_\infty = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R})$$

O Hamiltoniano de massa nuclear infinita, \hat{H}_∞ , descreve o movimento eletrônico com relação a uma estrutura nuclear fixa (estacionária). Assim, o termo $\hat{V}_{nn}(\vec{R})$ representa agora apenas um valor numérico, como as cargas e as massas das partículas. Contudo, o aspecto chave da separação é que \hat{H}_∞ depende explicitamente das coordenadas eletrônicas, e para as coordenadas nucleares a relação é apenas paramétrica. Ou seja⁵,

$$\hat{H}_\infty \psi(\vec{r}; \vec{R}) = E(R) \psi(\vec{r}; \vec{R})$$

vamos denominar \hat{H}_∞ de \hat{H}_e (Hamiltoniano eletrônico) seguindo a notação mais usual na literatura.

Assim, o que temos até esse ponto é a possibilidade de resolver a equação eletrônica para uma série de coordenadas nucleares, gerando para cada R um conjunto de energias e funções de onda eletrônicas. Resolver a *equação da energia* para moléculas, mesmo que seja apenas para a parte eletrônica, é uma tarefa bastante complicada, pois necessitamos de diversas outras aproximações para torna real a possibilidade⁶.

Supondo inicialmente que dispomos das soluções da equação referente ao Hamiltoniano eletrônico (eq. 1.9), para todos os valores possíveis das coordenadas nucleares.

$$\hat{H}_e(\vec{r}; \vec{R}) \psi_k(\vec{r}; \vec{R}) = \epsilon_k \psi_k(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1.9)$$

Como consequência da hermiticidade do operador linear \hat{H}_e , os autovetores e autovalores formam um conjunto completo⁷, e este conjunto pode ser utilizados para formar uma base para a função de onda do sistema (núcleos + elétrons) (eq. 1.10):

$$|\psi(\vec{r}, \vec{R})\rangle = \sum_k C_k(\vec{R}) |\psi_k(\vec{r}; \vec{R})\rangle \quad (1.10)$$

Substituindo a equação acima na eq.1.7, temos que:

⁵Em termos do simbolismo matemático a mudança é de ", " para ";".

⁶O próximo capítulo é dedicado a tal feito.

⁷4º postulado da mecânica quântica (DIAS, 1982).

$$\sum_{k=1}^{\infty} (\hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + \hat{H}_e(\vec{r}; \vec{R})) C_k(\vec{R}) |\psi_k(\vec{r}; \vec{R})\rangle = E \sum_{k=1}^{\infty} C_k(\vec{R}) |\psi_k(\vec{r}; \vec{R})\rangle \quad (1.11)$$

Manipulando a equação acima (*apêndice A*), chegamos ao seguinte resultado:

$$\hat{T}_n C_l + (\epsilon_l + \hat{V}_{nn}) C_l + \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \sum_{a=1}^N - \underbrace{\langle \psi_l | \vec{\nabla}_a | \psi_k \rangle}_{\text{termo I}} \cdot \frac{\vec{\nabla}_a}{M_a} C_k + C_k \underbrace{\langle \psi_l | \hat{T}_n | \psi_k \rangle}_{\text{termo II}} \right\} = E C_l \quad (1.12)$$

Esta equação representa a *equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo* para moléculas, expressa em termos da base eletrônica. Os termos I e II correspondem aos acoplamentos não-adiabáticos de 1ª e 2ª ordem, respectivamente. Estes termos são descritos através do operador momento nuclear atuando nas funções de ondas eletrônicas. Portanto, a sua magnitude depende do quanto as funções de onda eletrônicas mudam quando os núcleos se movem. Com base na premissa inicial da aproximação, temos um ajuste quase que instantâneo dos elétrons (função de onda eletrônica) às mudanças nas coordenadas nucleares. Desta forma, os termos referentes ao acoplamento núcleo-elétron são pequenos. Na grande maioria das situações, essa aproximação é válida, porém em algumas outras pode haver o acoplamento entre os movimentos eletrônicos e nucleares, como no caso de moléculas polieletrônicas, para as quais existe um grande número de estados eletrônicos energeticamente muito próximos, além de vários graus de liberdade.

Os termos não-adiabáticos podem ser tratados considerando duas aproximações:

- i. Aproximação adiabática - AA:* desconsidera completamente o termo de 1ª ordem e mantém apenas os elementos diagonais do 2º termo (eq. 1.13);

$$\hat{T}_n C_l + (\epsilon_l + \hat{V}_{nn} + \langle \psi_l | \hat{T}_n | \psi_l \rangle) C_l = E C_l \quad \text{ou} \quad [\hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{AA}(\vec{R})] C_l(\vec{R}) = E C_l(\vec{R}) \quad (1.13)$$

- ii. Aproximação de Born-Oppenheimer - ABO:* exclui os dois termos de acoplamento (eq. 1.14), ou seja, a separação entre o movimento nuclear e eletrônico é completa.

$$\hat{T}_n C_l + (\epsilon_l + \hat{V}_{nn}) C_l = E C_l \quad \text{ou} \quad [\hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{ABO}(\vec{R})] C_l(\vec{R}) = E C_l(\vec{R}) \quad (1.14)$$

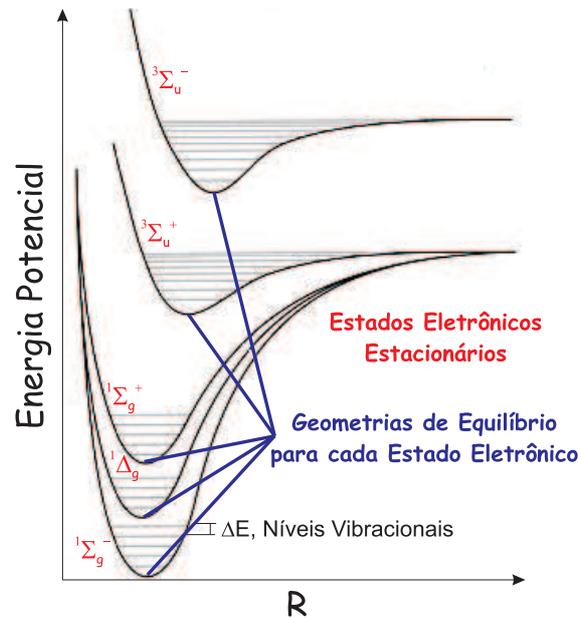


Figura 2: Diagrama de energia da molécula O_2 , mostrando algumas *curvas de energia potencial* dos estados fundamental e excitados. As *geometrias de equilíbrio* são associadas a um mínimo absoluto nessas curvas. (figura adaptada de (OKABE, 1978))

Em que $\hat{V}_{AA}(\vec{R})$ e $\hat{V}_{ABO}(\vec{R})$ correspondem as energias potenciais da AA e da ABO , respectivamente. O termo $\hat{V}_i(\vec{R})$ fornece as forças líquidas sentidas pelos núcleos, como resultado do movimento eletrônico e das interações coulômbicas entre os núcleos. Há vários conceitos fundamentais que são resultantes destas aproximações com conseqüências diretas na química (LEWARS, 2004). Alguns destes conceitos estão listados abaixo e ilustrados na *fig. 2*.

- i. Estados eletrônicos:* a energia de um estado é dependente de \vec{R} e essa dependência produzirá uma energia potencial governada pelo movimento vibracional;
- ii. SEP:* os núcleos se movem em curvas bem definidas por $\hat{V}(\vec{R})$, logo toda a informação acerca do movimento nuclear está contida nela;
- iii. Geometria nuclear de equilíbrio:* definida num mínimo absoluto da *SEP* multidimensional $\epsilon_{min}(\vec{R})$ (envolvendo todos os graus de liberdade).

Em que AA e ABO diferem? o operador Hamiltoniano eletrônico ($\hat{H}_e(\vec{r}; \vec{R})$) depende de forma paramétrica das coordenadas nucleares, mas é independente das massas nucleares. Analogamente, o operador de energia potencial, $\hat{V}_{nn}(\vec{R})$, é independente das massas dos núcleos. Portanto, dentro da ABO as *SEPs* (de um mesmo estado) de todos os isótopos de uma molécula

são idênticos. Por exemplo, H_2 , HD e D_2 são idênticas segundo esta aproximação. Notemos contudo que, segundo o Hamiltoniano molecular completo (eq. 1.8), diferentes isótopos podem mudar a estrutura eletrônica de uma molécula. Por outro lado, na AA o termo $\langle \psi_l | \hat{T}_n | \psi_l \rangle$ é diferente para diferentes isótopos, de modo que a SEP será dependente dos isótopos em questão. Este efeito geralmente é pequeno, mas pode ser identificado na espectroscopia de alta resolução de pequenas moléculas contendo hidrogênio (HANDY; YAMAGUCHI; SCHAEFER, 1986).

É importante lembrar que quando a diferença entre as energias dos estados eletrônicos são menores que as energias dos estados vibracionais, AA e ABO não são mais válidas, devido aos termos de acoplamento não-adiabáticos. Isto ocorre nas regiões de cruzamento evitado (intersecção cônica) e degenerescência de *Jahn-Teller* (YARKONY, 1998).

1.2 O Método Variacional

A equação de Schrödinger independente do tempo (eq. 1.5) possui solução analítica (exata) para alguns casos simples, como:

- i.* Partícula na caixa (*fig. 3-A*);
- ii.* Partícula na caixa, confinada num poço de potencial retangular: modelo utilizado para descrever fenômenos de tunelamento (*fig. 3-B*);
- iii.* Oscilador harmônico: modelo utilizado para descrever o espectro vibracional (*fig. 3-C*);
- iv.* Rotor Rígido: modelo utilizado para descrever o espectro rotacional;
- v.* Átomos hidrogenóides: base para o modelo de campo central em átomos (simetria esférica) (*fig.3-D*);
- vi.* Molécula H_2^+ na ABO : descrição da ligação química (*fig. 3-E*).

De forma concisa, resolver estes problemas implica necessariamente impor conceitos e idéias que mostram ser muito próprias da mecânica quântica, como: as *condições de contorno* e as *transformações do espaço das coordenadas*. As condições de contorno são essenciais para a resolução de equações diferenciais, enquanto que as transformações no espaço das coordenadas implica separação de variáveis, o que torna possível, por exemplo, resolver os átomos hidrogenóides e o íon H_2^+ (PAULING; WILSON, 1963).

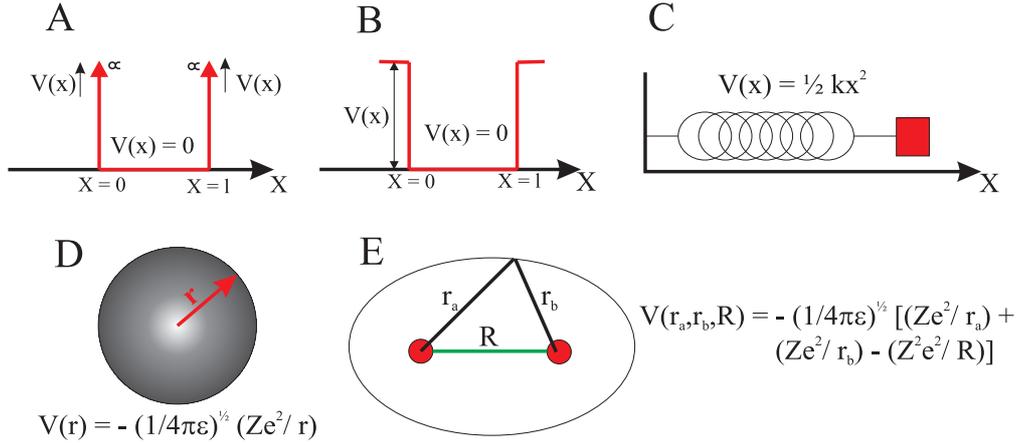


Figura 3: Problemas com soluções analíticas para *equação de Schrödinger independente do tempo*. Os respectivos potenciais são mostrados para cada sistema.

Para átomos polieletrônicos e moléculas a *eq. 1.5* não pode ser resolvida de maneira exata, já que não fora ainda transformada em nenhum sistema de coordenadas que conduza a separação das variáveis. Portanto, aproximações adicionais (além da *ABO*) são necessárias. Três são as aproximações mais utilizadas para resolver o problema multi-eletrônico: o *método variacional*, *método de perturbação* e *método couple cluster*, na verdade, em muitos casos, os protocolos utilizados na atualidade para resolver os sistemas polieletrônicos envolvem híbridos destes métodos. Na próxima secção abordaremos o métodos variacional linhas gerais, pois as metodologias utilizadas nessa dissertação baseiam nesta aproximação.

1.2.1 O Princípio Variacional

O princípio variacional é fundamentado na seguinte equação:

$$\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau \geq E_0 \quad (1.15)$$

que possibilita o cálculo do limite superior da energia do estado fundamental (E_0) de um sistema descrita por uma função tentativa $\tilde{\psi}$. A demonstração desta equação se encontra no *apêndice B*.

Para $\tilde{\psi}$ não-normalizada, a *eq.1.15* é descrita como:

$$E(\tilde{\psi}) = \frac{\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau}{\int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} d\tau} \geq E_0 \quad (1.16)$$

em que o fator $\frac{1}{\int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} d\tau}$ é o termo de normalização de $\tilde{\psi}$.

O método variacional não só permite obter as soluções aproximadas para eq. 1.5, mas também pode fornecer um bom critério (energético) para avaliar aproximações adicionais. Em relação à obtenção de soluções aproximadas, o que se faz em alguns casos é a partir de um função $\tilde{\psi}$ variar os seus parâmetros de modo a minimizar a energia $E(\tilde{\psi})$. Este processo resultará numa energia mais baixa para o estado fundamental. Portanto, de uma maneira geral, quanto maior for o número de parâmetros ajustáveis (graus de liberdade da função) tanto eficiente é a função tentativa.

Na prática, um número muito grande de parâmetros dificulta a aplicação do método. Geralmente, se estabelece um compromisso entre dois aspectos: (i) número de parâmetros variacionais; e (ii) dificuldade de implementação. Em resumo, pode-se obter uma energia razoável mesmo que a função aproximada, $\tilde{\psi}$, seja muito diferente da função exata, ψ_0 .

1.2.2 O Método Variacional para Estados Excitados

O método variacional também pode ser aplicado para obter a energia de estados excitados de um sistema. Conforme mostrado no *apêndice B*, a equação variacional para a energia é obtida pela expressão:

$$\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau = \sum_k |c_k|^2 E_k \geq E_0 \sum_k |c_k|^2 \quad (1.17)$$

Portanto, para $c_0 = 0$ teremos uma desigualdade semelhante a da eq. 1.16 para a energia do primeiro estado excitado (E_1).

A hipótese $c_0 = 0$ equivale impor a ortogonalidade entre a função de onda do primeiro estado excitado (ψ_1) a ser otimizada variacionalmente e a autofunção do estado fundamental (ψ_0). De modo análogo ao procedimento desenvolvido para o estado fundamental, isto é, $\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau = \sum_{k=1} |c_k|^2 E_k$ e $\int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} d\tau = \sum_{k=1} |c_k|^2$; teremos para o primeiro estado excitado.

$$E(\tilde{\psi}) = \frac{\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau}{\int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} d\tau} \geq E_1 \quad (1.18)$$

com a condição $\int \psi_0^* \tilde{\psi} d\tau = 0$.

Analisando conceitualmente esta restrição percebemos uma aparente incoerência na aplicação do método variacional ao 1º estado excitado, pois a idéia contida nesta metodologia diz respeito à obtenção do autovalor de um sistema qualquer sem a necessidade de resolver exatamente a

equação da energia. Contudo, sem estas soluções não saberemos a forma das funções próprias do Hamiltoniano e, conseqüentemente, não podemos garantir a ortogonalidade em questão. Para certos sistemas é possível assegurar que $\langle \psi_0 | \tilde{\psi} \rangle = 0$ sem necessariamente conhecer ψ_0 , por exemplos, átomos e moléculas, devido à simetria espacial e/ou de spin. Assim, podemos generalizar a eq. 1.18 baseando-se nas propriedades de simetria:

$$E(\tilde{\psi}) = \frac{\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau}{\int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} d\tau} \geq E_{k+1} \quad (1.19)$$

desde que $\langle \psi_0 | \tilde{\psi} \rangle = \langle \psi_1 | \tilde{\psi} \rangle = \langle \psi_2 | \tilde{\psi} \rangle = \dots = \langle \psi_k | \tilde{\psi} \rangle = 0$.

1.2.3 Função de Onda Tentativa

O ponto de partida para aplicação do método variacional é a função de onda tentativa. Esta função pode ser descrita como combinação linear de funções conhecidas $\{\Phi_j\}$, conforme a eq.1.20:

$$\tilde{\psi} = \sum_{j=1}^n c_j \Phi_j \quad (1.20)$$

A utilização do método variacional com funções deste tipo requer que algumas condições sejam satisfeitas, tais como: Φ_j s devem ser linearmente independentes e satisfazer as mesmas condições de contorno do problema. Os coeficientes c_j s são obtidos minimizando-se a integral variacional. No caso do método *HF* (que será mostrado no capítulo 2) as funções Φ_j s representam os orbitais atômicos (*OA*)s, enquanto que, os c_j s são os pesos associados às composições dos *OMs*.

Assumindo que Φ_j s e c_j s são reais, a utilização da função expressa na eq. 1.20 na equação variacional (eq. 1.16) fornece a seguinte relação:

$$E(\tilde{\psi}) = \frac{\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau}{\int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} d\tau} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{c_j^* c_k H_{jk}}{c_j^* c_k S_{jk}} \right) \geq E_0 \quad (1.21)$$

em que, $S_{jk} \equiv \int \Phi_j^* \Phi_k d\tau$ é a integral de sobreposição (*overlap*) e $H_{jk} \equiv \int \Phi_j^* \hat{H} \Phi_k d\tau$ é o elemento de matriz associado ao Hamiltoniano.

Como a equação acima mostra, $E(\tilde{\psi})$ é função de n variáveis independentes: $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$; de modo que a minimização de $E(\tilde{\psi})$ corresponde a resolver n equações do tipo:

binizações lineares é que os autovalores exatos (E_k) são limites inferiores para os autovalores aproximados $E(\tilde{\psi})_k$. Este resultado foi demonstrado por MacDonald (1933) e está ilustrado na *fig. 4*. No entanto, apesar desta vantagem, esta aproximação não garante que a convergência acontece com a mesma velocidade para cada estado, quer dizer, a diferença de energia entre os estados não necessariamente são as melhores.

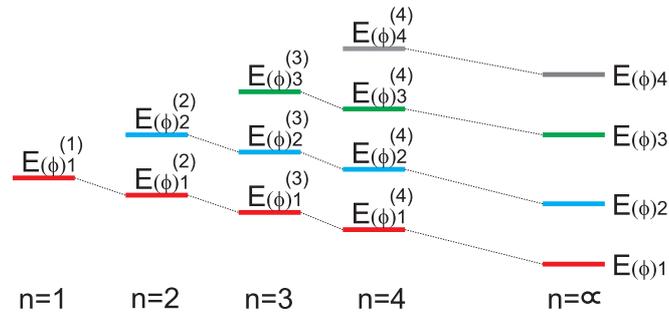


Figura 4: Resultado proveniente do método variacional linear descrito no texto. Os autovalores exatos são limites inferiores para os autovalores aproximados (figura adaptada de McWeeny (1973)).

Parte II

A Fundamentação Teórica

2 *A Aproximação do Orbital Molecular*

O conceito de *orbital molecular* é extremamente poderoso em toda a química, constituindo-se, hoje, como uma das referências fundamentais para as diversas discussões no conjunto das observações experimentais e previsões teóricas (ALBRIGHT; BURDETT; WHANGBO, 1985). A ação dos *orbitais* é percebida tanto nas justificativas para as propriedades estruturais assim como nos argumentos relativos as transformações ocasionadas tanto por indução térmica ou luminosa. Casos de sucessos são nas *espectroscopias eletrônica e fotoeletrônica* e na *reatividade química* (GIL, 2000) dos compostos moleculares como no modelo dos orbitais de fronteira (*HOMO-LUMO*).

Num nível teórico, o modelo de *OM* pode ser altamente sofisticado (WITTEL; MCGLYNN, 1977). Basicamente, o *OM* é construído através de uma combinação linear de funções matemáticas (de base) que representam os *OAs* e, as características dos orbitais resultantes têm uma correlação única com a molécula que se propõe descrever (STEINER, 1976). Particularmente, a espectroscopia fotoeletrônica se caracteriza como uma ferramenta indispensável para validar o modelo em questão, já que, baseia-se num teorema que associa os potenciais de ionização (*PIs*) com as energias dos *OMs* ocupados, vários exemplos podem ser encontrados no livro de Dekock e Gray (1989).

Obter e entender uma descrição teórica mínima que seja de um conjunto de *OMs*, os quais representem uma molécula qualquer, serão necessários abordar alguns aspectos relacionados a construção da função de onda eletrônica molecular, assim como da metodologia para resolver de maneira aproximada a “equação da energia”¹.

¹Isso veremos nas seções a seguir. Estas seções estão baseadas no Szabo e Ostlund (1989), um livro da teoria da estrutura eletrônica já consagrado!

2.1 Função de Onda para Sistemas Polieletrônicos

Mesmo na aproximação de núcleos estacionários (*ABO*), a resolução analítica da equação de Schrödinger eletrônica para sistemas polieletrônicos não é ainda possível, principalmente devido à interação eletrônica ($\hat{V}_{ee}(\vec{r})$). Uma aproximação de partida bastante conveniente consiste em considerar o termo $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$ como um potencial médio (efetivo) para cada um dos elétrons, transformando o problema de N elétrons em N problemas de um elétron. A maneira mais simples de expressar tal aproximação diz respeito ao produto de *Hartree* ($\tilde{\psi}^{HP}$). Contudo, este produto não satisfaz ao *princípio da antissimetria* nem ao *princípio da exclusão de Pauli*. Estes, no entanto, podem ser satisfeitos simultaneamente utilizando-se o *determinante de Slater* (*DS*), eq.2.1

$$\tilde{\psi}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (2.1)$$

em que $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ corresponde ao fator de normalização da função de onda; as linhas são indicados pelos elétrons e as colunas pelos spin-orbitais χ_i . Os x_i s representam as coordenadas compostas (espacial + de spin).

Algumas propriedades e conseqüências relevantes resultantes do *DS* podem ser enumeradas a seguir:

- i.* Os N elétrons ocupam os k spin-orbitais ($k = N$), sem especificar em que orbital um determinado elétron está \Rightarrow *indistingüibilidade dos elétrons*;
- ii.* A troca das coordenadas de dois elétrons corresponde à troca de duas linhas do determinante, o que ocasiona a troca do seu sinal \Rightarrow *antissimetria*;
- iii.* É introduzido o chamado *efeito de troca*, assim chamado por que resulta da necessidade de $|\tilde{\psi}(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2$ ser invariante em relação a troca das coordenadas espaciais e de spin de qualquer par de elétrons;
- iv.* O *DS* incorpora a chamada *correlação de troca*, pois o movimento de dois elétrons com spins paralelos é correlacionado;

- v. O movimento de elétrons com spins opostos permanece não-correlacionado, consequência direta do *princípio de exclusão de Pauli*;
- vi. A configuração tripleto possui energia menor que a singleto correspondente, devido à energia de troca;
- vii. Não satisfaz a condição de separação das coordenadas de spin e espaciais da *equação de Schrödinger eletrônica* (??), já que estamos partindo de um Hamiltoniano eletrônico não relativístico (eq. 1.7).

2.2 O Método Hartree-Fock e o Procedimento SCF (*Self-Consistent Field*)

O valor esperado do Hamiltoniano eletrônico, relacionado à função de onda representada por um DS , é dado pela eq. 2.2, onde a repulsão intereletrônica é incorporada, de forma média, via os operadores de *Coulomb*, \hat{J}_{ij} , e de troca, \hat{K}_{ij} (surge como consequência da antissimetria da função de onda de férmios), eq. 2.3, em que $\hat{h}_{(i)} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}$ representa o Hamiltoniano efetivo de um elétron.

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \langle \chi_{i(x_i)} | \hat{h}_{(i)} | \chi_{i(x_i)} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (\langle \chi_{i(x_i)} | \hat{J}_{ij} | \chi_{i(x_i)} \rangle - \langle \chi_{i(x_i)} | \hat{K}_{ij} | \chi_{i(x_i)} \rangle) \quad (2.2)$$

$$\hat{J}_{ij} = \sum_{j \neq i}^N \int |\chi_j(x_j)|^2 r_{ij}^{-1} dx_j \quad e \quad \hat{K}_{ij} = \int \chi_j(x_j) * r_{ij}^{-1} \chi_j(x_j) dx_j \quad (2.3)$$

Os spin-orbitais ótimos podem ser obtidos minimizando-se a energia (eq. 2.2) através da técnica dos *multiplicadores indeterminados de lagrange*, em que é aplicado um funcional \mathcal{L} definido como (eq. 2.4):

$$\mathcal{L}[\{\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)\}] = E_{HF} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} (\langle \chi_i(x_i) | \chi_j(x_j) \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.4)$$

Em que ε_{ij} são os multiplicadores indeterminados de lagrange e $\langle \chi_i(x_i) | \chi_j(x_j) \rangle$ é a integral de sobreposição entre os spin-orbitais. Condicionando a *equação de vínculo* $\langle \chi_i(x_i) | \chi_j(x_j) \rangle - \delta_{ij} = 0$ o problema terá como solução a equação de autovalores e autovetores do operador *Fock* (\hat{f}), com ε_i associada a energia do spin-orbital $\chi_i(x_i)$. O resultado final deste tratamento

matemático é conhecida equação de *HF*, que pode ser escrita da seguinte forma (eq. 2.5):

$$\hat{f}|\chi_i(x_i)\rangle = \varepsilon_i|\chi_i(x_i)\rangle \quad (2.5)$$

Neste procedimento impõe-se que os spin-orbitais sejam ortonormais. Este conjunto de equações deve ser resolvido de maneira iterativa, isto é, fornece-se um conjunto inicial de orbitais e estes são melhorados a cada ciclo iterativo, até a convergência. Este procedimento é chamado de campo auto-consistente (*SCF*).

Dentre os modelos matemáticos para representar a estrutura eletrônica de sistemas moleculares, um dos mais valiosos e populares é sem dúvida *HF*. Na tentativa de solucionar o problema da separação das interações elétron-elétron, essa aproximação tornou-se o método padrão para iniciar qualquer estudo da representação de estados eletrônicos de átomos, moléculas etc. Entretanto, haviam problemas iniciais extremamente importante que limitou o seu alcance na sua fase inicial:

- i.* A resolução das equações íntegro-diferenciais para vários centros, pois a utilização restringia-se a sistemas pequenos, átomos ou moléculas diatômicas;
- ii.* Quais as funções matemáticas que deveriam ser utilizadas na construção da função tentativa, quer dizer, que se ajusta ao procedimento de resolução?

As respostas para estas duas questões serão abordadas nas duas sub-seções a seguir de maneira superficial.

2.2.1 O Método Hartree-Fock-Roothaan-Hall (HFRH)

Visando estender a aplicação das equações de *HF* a sistemas maiores Roothaan (1951) e Hall (1951) propuseram que os orbitais moleculares fossem expressos como *combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)*, mudando, assim, as equações íntegro-diferenciais para matriciais, representando uma simplificação considerável do problema (eq. 2.6) do ponto de vista da demanda computacional.

$$\tilde{\psi}_i = \sum_{j=1}^n c_{ji} \varphi_j \quad (2.6)$$

A utilização da aproximação *LCAO* resulta nas equações de *HFRH*, como mostrado a seguir, para uma função de onda *RHF* (*restrict HF*) utilizada para sistemas de camada fechada. Esta função representa uma boa aproximação para muitas moléculas no estado fundamental próximo da região de mínimo. A chave dessa aproximação é para estados singletos (multiplicidade mais comum para o estado fundamental molecular) $S = M_S = 0$, com todos os orbitais duplamente ocupados. Neste contexto, pode-se gerar um novo *DS* baseado não mais em spin-orbitais, mas, em orbitais espaciais (eq. 2.7)

$$\tilde{\psi}(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_{N-1} \chi_N\rangle = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_a \bar{\varphi}_a \dots \varphi_{N/2} \bar{\varphi}_{N/2}\rangle \quad (2.7)$$

em que φ_i e $\bar{\varphi}_i$ se referem a spin-orbitais contendo um elétron de spin α e um de spin β . Nesta nova notação o operador de *Fock* pode ser expresso em termos de orbitais espaciais:

$$\hat{f} = \sum_{i=1}^{N/2} \hat{h}_{(i)} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (2.8)$$

em que

$$\hat{J}_{ij} = \sum_{j \neq i}^{N/2} \int |\varphi_{j(x_j)}|^2 r_{ij}^{-1} dx_j \quad e \quad \hat{K}_{ij} = \int \varphi_{j(x_j)}^* r_{ij}^{-1} \varphi_{i(x_j)} dx_j \quad (2.9)$$

Substituindo a eq. 2.6 nas equações de *HF* obtidas com o operador \hat{f} (eq. 2.8) temos que:

$$\hat{f}\tilde{\psi}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \hat{f} \sum_{j=1}^n c_{ji} \varphi_j = \varepsilon_i \sum_{j=1}^n c_{ji} \varphi_j \quad (2.10)$$

A eq. 2.10 representa a equação *HF* canônica, e cada *OM* canônico será representado por uma equação de autovalores. A solução desta equação implica em determinar os valores dos coeficientes da combinação linear de todos os orbitais e suas respectivas energias. Considerando que temos um conjunto de funções φ_s , inicia-se o processo de resolução da equação acima multiplicando-a por este conjunto e integrando em todo o espaço das variáveis. A manipulação destas equações e dos principais termos estão mostrados nas *Eqs.* 2.11.

$$\begin{aligned}
\int \varphi_k \hat{f} \sum_{j=1}^n c_{ji} \varphi_j d\tau &= \int \varphi_k \varepsilon_i \sum_{j=1}^n c_{ji} \varphi_j d\tau \\
\sum_{j=1}^n c_{ji} \left(\int \varphi_k \hat{f} \varphi_j d\tau \right) &= \varepsilon_i \sum_{j=1}^n c_{ji} \left(\int \varphi_k \varphi_j d\tau \right) \\
\sum_{j=1}^n c_{ji} F_{kj} &= \varepsilon_i \sum_{j=1}^n c_{ji} S_{kj}
\end{aligned} \tag{2.11}$$

As equações acima podem ser expressas na forma matricial, conforme eq. 2.12:

$$\sum_{j=1}^n c_{ji} (F_{kj} - \varepsilon_i S_{kj}) = \begin{pmatrix} F_{11} - S_{11}\varepsilon_i & F_{12} - S_{12}\varepsilon_i & \dots & F_{1n} - S_{1n}\varepsilon_i \\ F_{21} - S_{21}\varepsilon_i & F_{22} - S_{22}\varepsilon_i & \dots & F_{2n} - S_{2n}\varepsilon_i \\ F_{31} - S_{31}\varepsilon_i & F_{32} - S_{32}\varepsilon_i & \dots & F_{3n} - S_{3n}\varepsilon_i \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{n1} - S_{n1}\varepsilon_i & F_{n2} - S_{n2}\varepsilon_i & \dots & F_{nn} - S_{nn}\varepsilon_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ c_{3i} \\ \vdots \\ c_{ni} \end{pmatrix} = 0 \tag{2.12}$$

Os termos F_{kj} e S_{kj} correspondem ao elemento de matriz do operador de *Fock* (na base dos *OAs*) e à integral de sobreposição das funções φ_k e φ_j , respectivamente. Uma solução não trivial do sistema acima pode ser obtida anulando-se o determinante correspondente, como mostrado no capítulo 1 na seção 1.2. Uma forma usual de escrever este determinante de forma compacta é dado pela eq. 2.14.

$$\mathbb{F}\mathbb{C} = \mathbb{E}\mathbb{S}\mathbb{C} \tag{2.13}$$

Duas observações devem ser feitas a respeito desta equação. Primeiro que \mathbb{F} depende de \mathbb{C} , de maneira que esta equação matricial deve ser resolvida de forma auto-consistente. Além disso, na maioria das vezes, o conjunto de funções de base não é ortogonal, de forma que a \mathbb{S} não é diagonal. Esta dificuldade pode ser contornada fazendo-se uma transformação linear sobre o conjunto de funções-base. O procedimento auto-consistente visa portanto melhorar os *OMs* para uma dada base, através de modificações apropriadas dos coeficientes *LCAO*, quer dizer, o processo de diagonalização da matriz de *Fock* (\mathbb{F}).

2.2.2 Bases Atômicas

Quais e quantas deveriam ser as funções matemáticas dos spin-orbitais monoelétrônicos que se adequariam ao procedimento de resolução íntegro-diferencial e/ou matricial do operador de *HF*!? Estas questões podem ser entendidas a partir de uma excelente revisão publicada por (DAVIDSON; FELLER, 1986), no qual o autor resume a escolha das funções de base, tipo e quantidade, em dois critérios:

- i.* Com relação ao compromisso físico, as funções de base devem levar em consideração a facilidade de se ajustar ao sistema estudado, bem como propiciar a obtenção de propriedades no mínimo compatíveis com os resultados experimentais;
- ii.* O número e a qualidade das funções de base deve corresponder a melhor relação custo-benefício em termos computacionais.

Em qualquer livro de química quântica computacional e/ou teórica (CRAMER, 2004; JENSEN, 2007), o confronto destes dois itens citados acima estão associadas a dois tipos de funções: *Slater* (*STO*) e *Gaussianas* (*GTO*). A primeira, apresentando-se como a mais adequada com relação ao compromisso físico, porém analiticamente complicadas de se resolver em algumas situações. Já as *GTOs*, com as características inversas, computacionalmente solúveis, porém com descrições inadequadas. A diferença principal entre *GTO* e *STO* está na dependência radial: com $e^{-\zeta r^2}$ e $e^{-\zeta r}$, respectivamente. A principal marca das *STOs* é uma descrição semelhante ao orbitais hidrogenóides nas regiões próxima ao núcleo, pois:

$$\left(\frac{d\chi^{GTO}}{dr}\right)_{r=0} = 0 \quad e \quad \left(\frac{d\chi^{STO}}{dr}\right)_{r=0} \neq 0 \quad (2.14)$$

Outro aspecto importante é marcada também em regiões distantes do núcleo, já que as funções de *GTOs* decaem mais que as de *STOs*.

Uma solução encontrada para unir a facilidade computacional com a adequada descrição do sistema é construir as funções de base combinando linearmente as *GTOs*, com a finalidade de *imitar* as *STOs* (no mínimo são necessários 3 *GTOs* para representar de maneira razoável uma *STO*).

Apesar de aparentemente definido o estilo das funções matemáticas que devem ser utilizadas, os aspectos relacionados ao tipo de função ainda fora completamente respondido, visto que, a equação de *HF* foi desenvolvida originalmente para ser resolvida analiticamente para

átomos polieletrônicos, ou seja, sistemas de centro único, nos quais podemos aproximar para os orbitais monoelétrônicos (HUZINAGA, 1985). Entretanto, para sistemas de muitos centros (moléculas), não é possível reduzir a equação de *HF* molecular para equações íntegro-diferenciais de uma dimensão (átomos). A complicação portanto é como fazer o processo de adaptação adequadamente ao sistema de interesse, ou seja, atômico \Rightarrow molecular.

Como já comentado no capítulo 1 seção 1.2, todos os coeficientes de um combinação linear de uma função de onda tentativa são parâmetros que podem ser modificados de uma maneira tal a minimizar a energia de um sistema qualquer (respeitando as condições de contorno). Portanto, da mesma maneira que os expoentes são ajustados ao sistema atômico, os mesmos podem também ser adaptados ao ambiente molecular. Por analogia aos métodos de regressão, quanto maior o número de parâmetros a ser ajustado, melhor a flexibilidade e, conseqüentemente, será mais adequada a representação da função. Entretanto, a distribuição eletrônica no ambiente molecular é extremamente mais complexa do que no ambiente atômico, quer dizer, o conjunto de funções de base atômico não leva em consideração as distorções da densidade eletrônica. Assim, com o intuito de descrever as propriedades moleculares mais adequadamente e preservar a transferência das funções de base desenvolvidas para sistemas atômicos, utilizou-se o critério de adicionar mais funções específicas ao ambiente molecular. Estas funções são classificadas em dois grandes grupos: *polarização* e *difusas* (CRAMER, 2004; JENSEN, 2007).

As funções de *polarização* auxiliam na descrição das distorções das densidades eletrônicas em ambiente molecular, importantes portanto na composição das ligações químicas. Diferentemente, as funções *difusas* atuam expandindo as densidades eletrônicas para descrever sistemas aniônicos, estados eletrônicos caracterizados por orbitais extremamente “difusos” (orbitais de *R*), ou melhorando a descrição de interação moleculares, como ligação de hidrogênio (no capítulo 5 mostraremos a importância das funções difusas).

Por fim, o problema demanda computacional: A tendência geral em cálculos moleculares é que cada átomo na molécula apresenta seu conjunto de base e que, de acordo com o método *HFRH*, os mesmos sejam misturados para produzir os *OMs*. Entretanto, se cada átomo precisa ter seus expoentes otimizados, logo o problema de otimização torna-se não-linear. Além disso, o número das integrais atômicas a serem calculadas está diretamente relacionada com o número de funções de base a serem utilizados. Enquanto as integrais relacionadas a energia cinética e a atração núcleo-elétron crescem na ordem $\sim n^2$ (em que *n* representa o número de funções), o número de integrais de repulsão elétron-elétron cresce na ordem $\sim n^4$. Para reduzir esse número acentuado de termos algumas técnicas foram desenvolvidas denominadas

de *contração do conjunto de base*. Em poucas palavras, contração corresponde a formar grupos com algumas funções do conjunto de base original fazendo com que os coeficientes não variem independentemente, mas sejam condicionados dentro uma combinação linear específica, dessa forma, pode-se separar o número de *GTOs* para tratar regiões diferentes, próximas ou longe do núcleo. Por conveniência, denomina-se as funções de base *não-contraídas* de *primitivas*.

Há dois tipos básicos de contrações: *segmentada* e *geral*. Uma diferença básica entre elas é que na contração segmentada cada primitiva é usada em uma função contraída específica, enquanto na geral algumas primitivas de um determinado átomo e momento angular são empregadas para gerar as funções contraídas. Para ilustrar, analisemos a base esquematizada abaixo *6-31G* (HEHRE; DITCHFIELD; POPLE, 1972) para o átomo de Hélio:

<i>Expoentes</i>	<i>Coefficientes de χ_1^{CGTO}</i>	<i>Coefficientes de χ_2^{CGTO}</i>
38,42163400	0,02376600	0,00000000
5,77803000	0,15467900	0,00000000
1,24177400	0,46963000	0,00000000
0,29796400	0,00000000	1,00000000

O conjunto primitivo dessa base é constituído de 4 funções *GTOs*. Sendo elas, as primitivas: $e^{-38,42163400r^2}$; $e^{-5,77803000r^2}$; $e^{1,24177400r^2}$; e $e^{0,29796400r^2}$. Esse conjunto primitivo, representado por 4s foi contraído para 2 funções (contração segmentada), isto é, (4s)/[2s] e, assim a base representará os orbitais 1s e 2s do He, cujas combinações estão mostradas abaixo:

$$\chi_1^{CGTO} = 0,02376600 e^{-38,42163400r^2} + 0,15467900 e^{-5,77803000r^2} + 0,46963000 e^{1,24177400r^2}$$

$$\chi_2^{CGTO} = 1,00000000 e^{0,29796400r^2}$$

A primeira contração é realizada com 3 funções *GTOs* primitivas, já a segunda é contraída com apenas 1 *GTO*. Outro ponto a destacar é que as primitivas estão bem definidas para uma(s) específica(s) *GTO(s)*, logo, a(s) *GTO(s)* da primitiva 1 não se misturam com a(s) da primitiva 2.

No caso da contração geral, várias *GTOs* do conjunto primitivo podem aparecer no conjunto contraído, ou seja, a mesma função *GTO* primitiva pode aparecer com coeficientes diferentes de

zero em tipos diferentes de primitivas. Como exemplo temos as bases de *Dunning* (*correlation-consistent*). Abaixo estão colocadas 4 funções *GTO* combinadas para gerar os orbitais 1s e 2s. Diferentemente ao conjunto anterior temos agora 4 *GTO* representando somente o orbital 1s, entretanto o orbital 2s apresenta apenas 1 função *GTO*, de modo análogo ao exemplo acima. A chave da diferença está na última *GTO*, pois a mesma faz parte dos dois orbitais.

<i>Expoentes</i>	<i>Coefficientes de χ_1^{CGTO}</i>	<i>Coefficientes de χ_2^{CGTO}</i>
38,3600	0,023809	0,000000
5,7700	0,154891	0,000000
1,2400	0,469987	0,000000
0,2976	0,513027	1,000000

2.3 Os Orbitais Moleculares Canônicos

As duas técnicas experimentais citadas no início deste capítulo, espectroscopia fotoeletrônica e eletrônica, fornecem resultados que podem ser compatíveis com o modelo de *orbital*. A fotoeletrônica é caracterizada pela ionização molecular, enquanto que a eletrônica envolve excitações para os estados estacionários, que geralmente são os pontos de partida para processos luminescentes (fluorescência e fosforescência) e fotoquímicos.

Numa primeira aproximação, o cálculo da energia de ionização de um sistema inicialmente neutro pode ser realizado com o modelo *HF* para camada fechada, assumindo-se que não ocorre re-organização eletrônica durante a ionização. Esta aproximação é denominada de *teorema de Koopmans (1934)* (*KT - Koopmans' theorem*), cujo o significado físico é permitir obter uma aproximação para o energia de ionização sem a necessidade de um cálculo extra para o estado iônico, mas, apenas calculando a energia do suposto *OM* canônico de onde se ioniza o elétron.

Vejamos um exemplo clássico na *fig. 5*. Esta figura mostra o resultado de um espectro fotoeletrônico, destacando os níveis internos da molécula H_2O oriundos da ionização eletrônica, em paralelo com os *OMs* canônicos ocupados resultantes de um cálculo *RHF*. Os resultados da espectroscopia fotoeletrônica, juntamente com os resultados *RHF*, podem ajudar a agrupar certos tipos de *OMs* similares. Uma maneira simples de classificar os *OMs* é através da sua extensão espacial e sua energia (WITTEL; MCGLYNN, 1977). Assim, os mesmos podem ser divididos em três grandes blocos: *caroço* (*C*), *V* e *R*.

Os orbitais de *C* são os menos energéticos e os mais similares aos de seus átomos formadores.

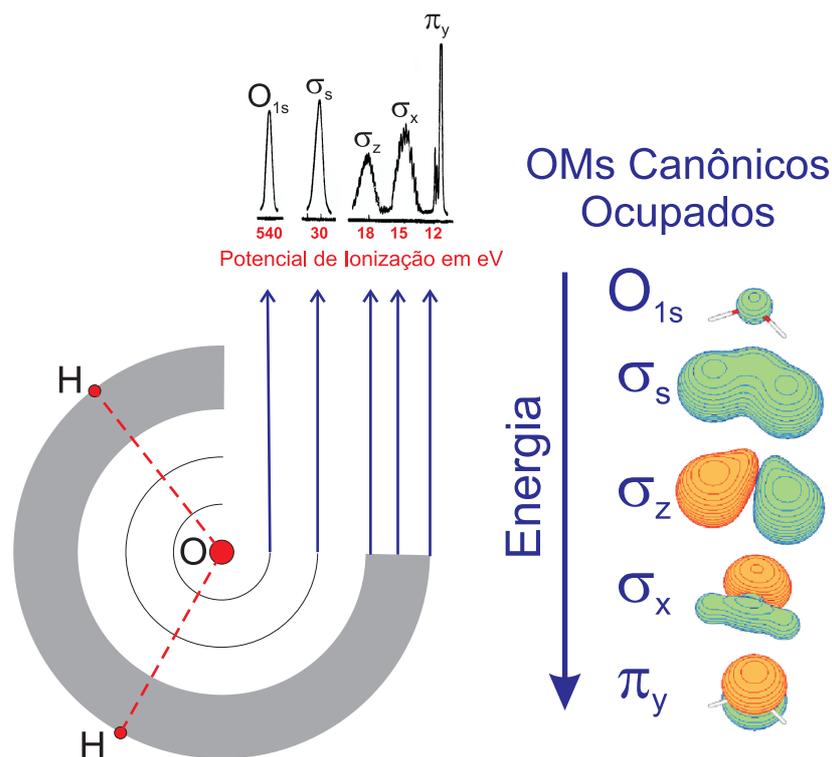


Figura 5: Diagrama dos *OMs* canônicos ocupados para molécula da água, juntamente com o espectro de fotoeletrônico. Os orbitais de *V* correspondem aos orbitais σ_s , σ_z , σ_x e π_y . Os *OMs* foram obtidos através de um cálculo *RHF/STO-3G*.

São uma evidência de que certas características atômicas ainda estão presentes nas moléculas. Especialmente, os mesmos são caracterizado por uma alta localização ao redor dos núcleos atômicos. A espectroscopia fotoeletrônica é a técnica mais indicada para verificar estes orbitais, pois os mesmos sempre estão ocupados.

No outro extremo estão os orbitais de *R*, caracterizados por se situarem nas regiões mais energéticas, próximas à faixa de ionização molecular. A espectroscopia de absorção UV-Vis. pode ser utilizada para estudá-los. As excitações para estes orbitais mostram que os elétrons de *R* apresentam propriedades semelhantes a elétrons “quasi-hidrogenóides”, cujas energias são dadas por $Z_{ef}^2 r / (n^*)^2$, em que r é a constante de *R*, n^* é o número quântico principal efetivo e Z_{ef} é a carga nuclear efetiva que interage com o elétron de *R*. São os orbitais mais difusos dos três.

Os orbitais de *V* são os intermediários em termos de energia e extensão espacial, e são os mais importantes na descrição das ligações químicas e propriedades estruturais. Estes orbitais são divididos em três grandes grupos: *ligantes*, *não-ligantes* (pares isolados ou solitários) e *anti-ligantes*.

Na *fig. 6* estão ilustrados alguns *OMs* canônicos para duas espécies bastante distintas, as moléculas do Metano e Pirrol. O principal objetivo desta figura é salientar a diferença entre os orbitais de *V* das duas moléculas bem como a similaridade entre os orbitais de *C* e de *R*.

A dimensão das matrizes representada pela *eq. 2.12* geralmente é maior que o número de orbitais ocupados, de modo que, a sua resolução fornece tanto orbitais ocupados quanto desocupados (juntamente com suas energias). Entretanto, é a partir dos *OMs* ocupados que a energia eletrônica total é determinada, assim como qualquer outra propriedade do estado fundamental, neste nível de teoria. Os *OMs* desocupados ou virtuais não são bem descritos, pois a definição do operador de *Fock* leva em consideração a distribuição eletrônica e, conseqüentemente, todos os orbitais ocupados ou, mais precisamente, a interação de cada um dos elétrons em um determinado orbital com o campo médio de todos os outros orbitais ocupados. Desta forma, um orbital virtual é obtido como conseqüência da interação que um elétron neste orbital tem com todos os orbitais ocupados. Portanto, os orbitais desocupados apresentam uma característica

OMs Canônicos e Suas Características

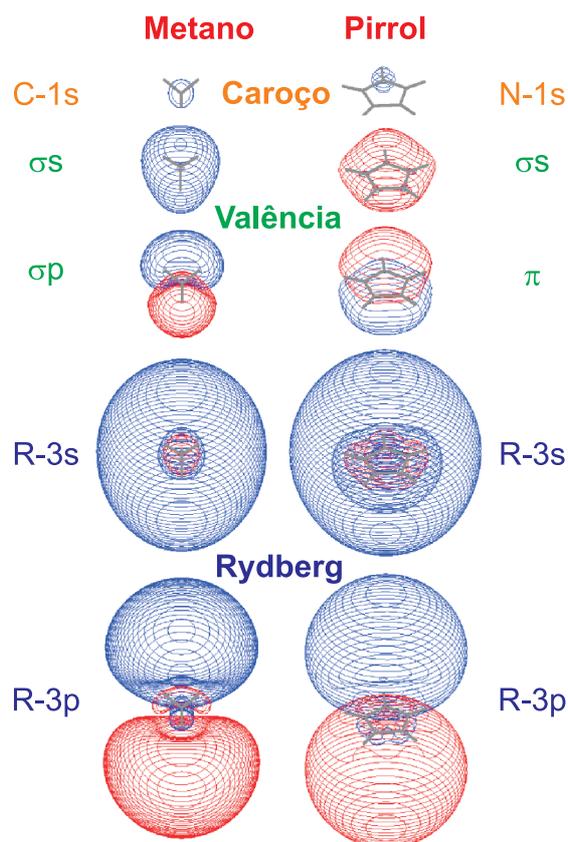


Figura 6: *OMs* canônicos de *C*, *V* e *R* para as moléculas do Metano (CH_4) e Pirrol (C_4NH_5).

mais próxima dos orbitais do íon negativo em um estado excitado do que do sistema neutro. É bom fazer uma ressalva que a descrição dos orbitais não-ocupados pode depender bastante da base utilizada. Em muitos casos é possível obter uma descrição qualitativa adequada destes orbitais utilizando-se uma base mínima (*STO-3G*). Este aspecto é mostrado na *fig. 7*. Fica evidente nesta ilustração que o aumento da base torna mais difícil o reconhecimento do orbital σ_z^* como um *OM* canônico anti-ligante.

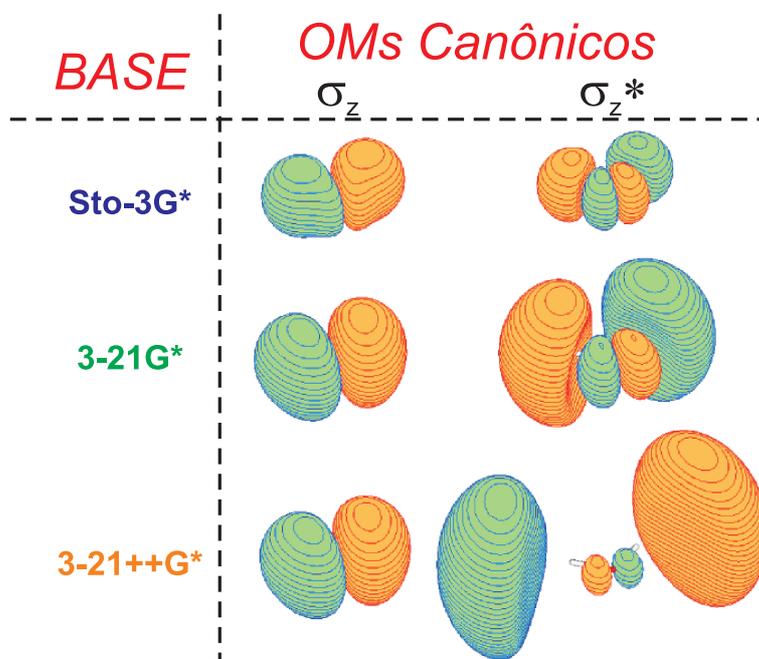


Figura 7: Dependência dos *OMs* canônicos σ_z e σ_z^* da molécula H_2O com a base.

3 *Descrição Teórica dos Estados Eletrônicos*

O cálculo químico quântico de estados eletronicamente excitados é ainda uma tarefa bastante desafiadora até para moléculas pequenas¹, mesmo que se esteja interessado em apenas definir as principais transições (transições verticais), as quais possam caracterizar um espectro de absorção. Dentre algumas características difíceis associadas ao entendimento teórico das diversas variantes sobre o espectro eletrônico de absorção têm-se:

- i.* Estados de R dispersos entre os primeiros de V : essa situação é bastante comum em diversos sistemas moleculares. Neste caso, para obter os primeiros estados de V , os quais geralmente definem boa parte do espectro de absorção, é necessário utilizar um número muito grande de estados;
- ii.* Escolha da metodologia teórica adequada para tratar estados excitados: o método deve ser suficientemente flexível para descrever corretamente os vários tipos de estados, sejam diferentes multiplicidade - singleto ou tripleto e/ou de adversas propriedades - R ou V .

Abaixo estão selecionados alguns trabalhos que ilustram algumas das dificuldades encontradas em cálculos de estrutura eletrônica envolvendo estados excitados:

- i.* Espectro eletrônico do Formaldeído - caracterizado por uma alta densidade dos estados de R entre os dois primeiros estados de V ($n\pi^*$ e $\pi\pi^*$). No trabalho de Müller e Lischka (2001) essa densidade é descrita utilizando nove estados;
- ii.* Espectro de absorção do Pirrol - existe uma controvérsia acerca da seqüência dos estados excitados. Os trabalhos de Barbatti et al. (2006) e Roos et al. (2002) mostram um número diferente de estados de R antes do primeiro estado de V .

¹Isso quando se requer confiabilidade e acurácia.

A prática tem mostrado (SERRANO-ANDRÉS; MERCHÁN, 2005) que somente partindo de funções de onda adequadas e flexíveis, obtidas principalmente pelos métodos teóricos sofisticados é que se pode obter com mais alto nível de acurácia as informações relevantes sobre a natureza de diversos estados eletrônicos (fundamental e excitados) como: as energias de excitação, momentos de dipolo de transição e os tempo de vida dos estados excitados.

No caso dessa dissertação a metodologia de alto nível trabalhada está alicerçada no protocolo *MCSCF/MR-CISD* (e com as necessárias correções de extensividade no tamanho de um *CI* truncado), implementado no programa *COLUMBUS* (LISCHKA et al., 1981; SHEPARD et al., 1988; LISCHKA et al., 2001, ; HELGAKER et al.,). Esse protocolo é baseado nas três necessidades teóricas levantadas acima: flexibilidade, adequação e acurácia. Enquanto, os cálculos *SCF* multiconfiguracionais dão conta da flexibilidade e adequação; por outro lado o *MR-CISD* procura impor uma maior exatidão aos resultados.

Conceitualmente, este protocolo leva em consideração os dois tipos mais importantes do que se entende pelos efeitos da correlação eletrônica em sistemas polieletrônicos (BORIN, 2007): *i correlação não-dinâmica, de longa distância* ou *de degenerescência de configurações* - que surge da necessidade de se incluir várias configurações numa única função de onda para descrever, ao menos qualitativamente, qualquer ponto de uma *SEP* fundamental ou excitada; *ii correlação dinâmica* ou *de curta distância* - necessária para corrigir o primeiro passo de qualquer resolução *ab-initio* na qual o potencial interação de *Coulomb* elétron-elétron é aproximado ao modelo de campo médio (método *HF*).

Portanto, dentro desse contexto é que se insere este capítulo destacando aspectos mais fundamentais para se tentar entender todos estes conjunto de caracteres levantados até aqui, para isso focaremos:

- i.* Sobre a natureza dos vários tipos de estados eletrônicos excitados que podem compor um espectro de absorção de uma típica molécula orgânica;
- ii.* Como descrever adequadamente de um ponto de vista teórico os diversos tipos de estados fundamental e excitados;

3.1 Sobre a Natureza dos Estados Excitados em Moléculas

Um espectro eletrônico surge a partir de transições entre estados eletrônicos estacionários de números quânticos diferentes induzidos por radiação eletromagnética com a faixa energética

geralmente situada na região ultravioleta e visível. O termo *espectro eletrônico* é uma implicação indireta da *ABO*, já que, representa uma transição entre autovetores do Hamiltoniano eletrônico².

As transições eletrônicas ocorrem entre níveis roto-vibracionais de dois estados eletrônicos m e n . A energia de excitação é a diferença de energia de dois níveis dado pela posição espectral da transição

$$\Delta E_{nm,\nu\nu',jj'} = E_{m,\nu',j'} - E_{n,\nu,j} \quad (3.1)$$

em que ν e j indicam os números quânticos vibracionais e rotacionais, respectivamente. Para um caso especial de transição eletrônica com $\nu = \nu' = 0$ (e $j = j' = 0$), ou seja, entre dois níveis vibracionais fundamentais, a eq. 3.1 é reduzida para

$$\Delta E_{nm}^{0-0} = E_m^{el} - E_n^{el} + E_m^{ZPE} - E_n^{ZPE} \quad (3.2)$$

em que E^{0-0} e E^{ZPE} correspondem às energias $0 - 0$ e do ponto zero, respectivamente. Em baixas temperaturas, a transição $0 - 0$ normalmente pode ser identificada, pois representa a parte inicial de um espectro experimental.

Para definirmos melhor a natureza de uma transição, e conseqüentemente, as formas das bandas de absorção, um outro fator importante, além da energia, é a intensidade da transição. Em termos quânticos essa análise está associada à chamada probabilidade de transição.

A obtenção da probabilidade de transição pode ser feita através da inclusão da interação entre o campo elétrico oscilante da radiação com a molécula, e em seguida aplicando a teoria de perturbação dependente do tempo. Tal tratamento leva a uma quantidade fundamental para a descrição da intensidade de transição, a chamada força do oscilador ($FO - f_{mn}$), representada por:

$$f_{mn} = \frac{8\pi^2 m_e}{3h^2 e^2} \Delta E_{nm} |\langle \Psi_m | \hat{\mu} | \Psi_n \rangle|^2 \quad (3.3)$$

em que $\hat{\mu}$ é o operador momento de dipolo elétrico atuando nos autovetores do Hamiltoniano molecular (os outros termos da fração são constantes fundamentais, como: m_e - massa e e - carga elementar). O elemento $\langle \Psi_m | \hat{\mu} | \Psi_n \rangle$ - dipolo de transição apresenta importância fundamental em espectroscopia, pois se caso o mesmo for nulo então a probabilidade de ocorrer a transição é

²Esta secção é baseada nos livros: Hollas (2004), Levine (1975), Klessinger e Michl (1995) e Turro (1991).

nula na aproximação dipolar. Como se vê pela eq. 3.3, o cálculo da FO requer o conhecimento das funções de onda dos estados a serem caracterizados num sistema molecular. Logo, para se ter um entendimento mínimo sobre as variantes de um espectro eletrônico é importante conhecer de forma mais detalhada os diferentes tipos de estados (excitados e fundamental), o que sem dúvida representa o ponto de partida na interpretação dos diversos tipos de transições que devem compor um espectro de absorção.

A *fig. 8* mostra um esquema geral dos processos fotofísicos geralmente observados num sistema molecular. A representação das transições é feita de duas formas: uma visão mais adequada em termos de estados (A) e, outra aproximada em função dos *OMs* (B). Um ponto chave que deve ser considerado nestas duas óticas é que as mesmas não devem ser interpretados com o mesmo rigor, pois o espectro eletrônico de absorção é originário a partir de transições entre estados eletrônicos estacionários e, portanto, não deve ser interpretado como transições entre funções de onda de 1-elétron (orbital).

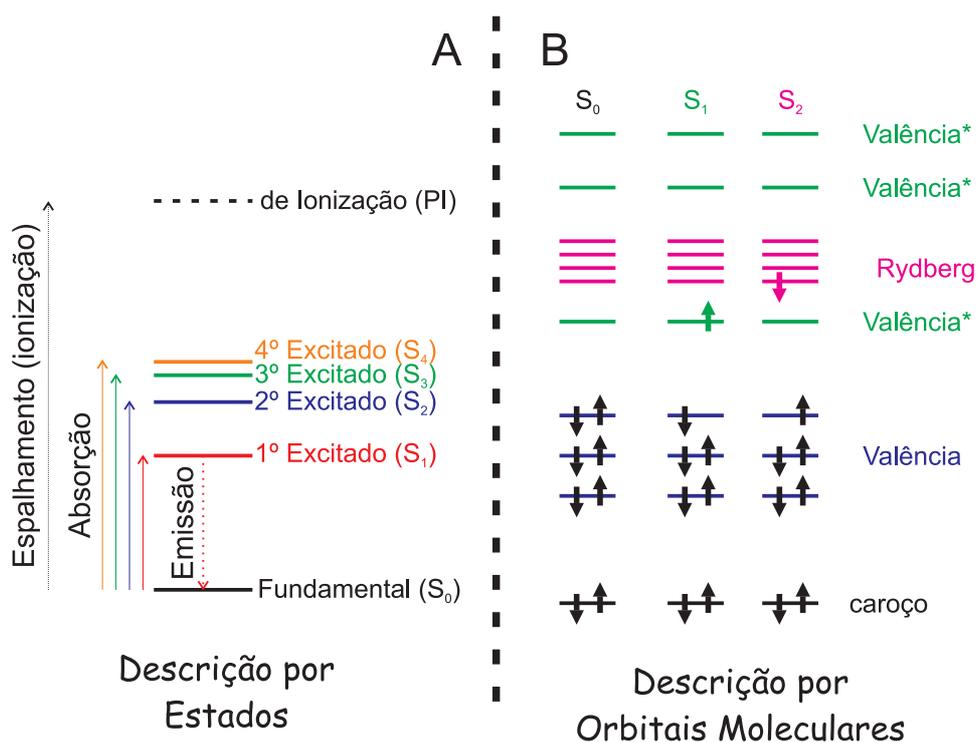


Figura 8: Visão geral de diferentes tipos de estados e transições entre os mesmos descritos via: (A) estados e (B) *OMs*. A abreviação *PI* - potencial de ionização.

Se por um lado a descrição via estados é exata em comparação aos orbitais moleculares, por outro a descrição aproximada (transições entre orbitais) provê detalhes interessantes sobre a estrutura eletrônica. Esse tipo de descrição coloca a transição numa análise mais fundamental

conectando uma transição a uma “interação” entre orbitais localizados. Logo, como pode ser notado no esquema de orbitais (*fig. 8-B*), a descrição da transição entre o estado fundamental (S_0) e os excitados S_1 e S_2 é simplificada a excitações de orbitais ocupados na camada de V a orbitais desocupados, geralmente, R e V . Uma consequência direta desta notação é que podemos agora definir a natureza dos estados eletrônicos excitados relacionado-os com os tipos de OMs que os formam, ou melhor, que representam as excitações. Como mostramos na *fig. 8*, além dos estados S_1 e S_2 existem ainda um número muito grande de possíveis excitações a partir do estado fundamental. Isso por si só é uma característica importante que dificulta a definição de um espectro de absorção. Os espectros de emissão, que geralmente envolvem transições entre os estados mais baixos são mais “fáceis” de resolver.

Uma complicação intrínseca dos espectros de absorção ocorre quando se procura interpretá-los em condições normais de temperatura (ambiente ou próxima dela). Visto que, nestas condições um número razoável de modos normais vibracionais do estado eletrônico fundamental podem estar populados. Assim, a absorção do fóton irá excitar a molécula para os diversos níveis vibracionais do estado eletrônico de destino. Este espectro de absorção será, portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição.

Para obter-se resultados mais precisos sobre os perfis das intensidades de bandas espectrais a dependência com a estrutura vibracional molecular também deve ser considerada. Neste contexto, o princípio de *Franck-Condon* (FC) é usualmente utilizado, o qual afirma que uma transição eletrônica acontece muito mais rapidamente que o movimento vibracional. Assim, uma transição eletrônica deve ocorrer num arranjo nuclear “fixo”. Em outras palavras, o princípio de FC pode ser interpretado como uma vertente da ABO .

A formulação matemática desse princípio pode ser deduzida da integral de momento de transição, $R_{(r)}$, definida por:

$$R_{(r)} = \langle \psi_e^m \psi_{\nu''} | (\mu_e + \mu_n) | \psi_e^n \psi_{\nu'} \rangle \quad (3.4)$$

em que ψ_e s são as funções de onda eletrônicas, ψ_{ν} s são as funções de onda vibracionais, μ_e é a componente do operador momento de dipolo elétrico que depende das coordenadas eletrônicas e μ_n é a componente do operador momento de dipolo elétrico que depende das coordenadas nucleares. Rearranjando a equação acima e supondo que as funções de onda eletrônicas são ortonormais, temos que:

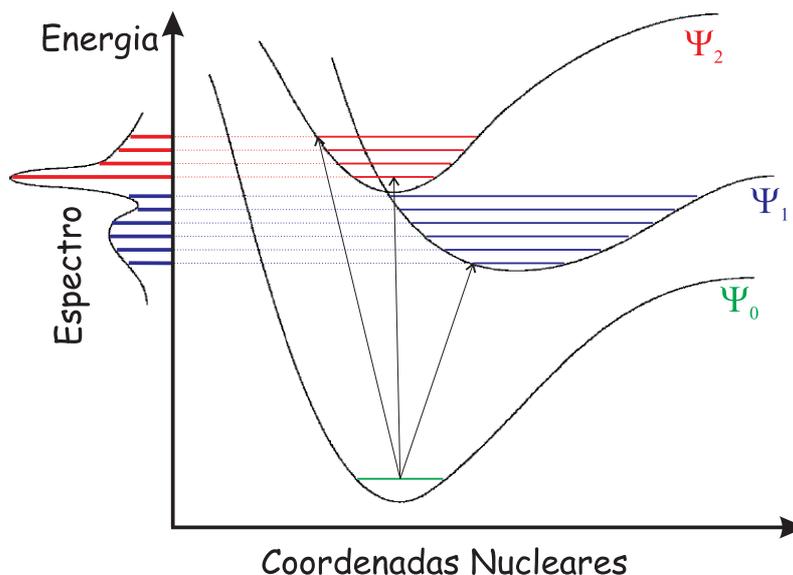


Figura 9: Descrição esquemática do princípio de *FC*, que para dois estados excitados que compõem o espectro de absorção, a transição 0 – 0 da transição $\psi_0 - \psi_2$ é a dominante em intensidade.

$$R(r) = \langle \psi'_\nu | \psi''_\nu \rangle \langle \psi_e^m | \mu_e | \psi_e^n \rangle \quad (3.5)$$

em que a segunda integral é chamada de momento de transição eletrônico, $R_{e(R)}$. Sabemos que a função de onda eletrônica, e portanto, a integral do momento de transição eletrônico, varia parametricamente com a distância internuclear. Entretanto, o princípio de *FC* baseia-se na hipótese de que essa variação seja pequena, o que faz com que possamos substituir $R_{e(R)}$ por um valor médio e constante, $\overline{R_{e(R)}}$. Uma vez que a intensidade relativa das linhas vibracionais de uma banda é proporcional ao quadrado da integral do momento de transição e, sabendo que o momento de transição eletrônico mantém-se praticamente constante (substituído por um valor médio), espera-se que as intensidades sejam proporcionais ao quadrado da integral de recobrimento entre as funções de onda vibracionais ψ'_ν e ψ''_ν , i.e., proporcionais aos chamados fatores de *FC*:

$$I \propto |\langle \psi'_\nu | \psi''_\nu \rangle|^2 \quad (3.6)$$

A idéia física do princípio de *FC* é que quanto maior a semelhança entre as funções vibracionais numa transições eletrônica mais intensa a mesma será. Essa idéia simples está mostrada no esquema da *fig. 9* que simula (ilustração) o resultado da transição do estado fundamental para dois estados excitados.

3.1.1 Tipos de Estados na Espectroscopia *UV-Vis* de Moléculas Orgânicas

Basicamente pode-se distinguir dois tipos básicos de estados excitados para regiões espectrais UV/Vis: *V* e *R* (SERRANO-ANDRÉS; MERCHÁN, 2005; KLESSINGER; MICHL, 1995; MERCHÁN, 2000; TURRO, 1991). Dos estados de *V*, como o próprio nome já induz a pensar, participam fundamentalmente os orbitais de valência, como: orbitais ligantes, pares solitários e anti-ligantes. Os tipos de transições que formam esses estados são: $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$, $n-\sigma^*$, $\pi-\sigma^*$, $\sigma-\sigma^*$ e $\sigma-\pi^*$. As transições $\pi-\pi^*$ são as mais importantes na classe dos compostos com o sistema de elétrons π (com ligações π conjugadas), como os polienos e conjugados cíclicos; Já as transições $n-\sigma^*$ são essenciais na caracterização dos espectros dos compostos que contém nitrogênio e oxigênio; As $n-\sigma^*$ e $\pi-\sigma^*$ são bastante importantes nos casos das moléculas que contém halogênios.

Um aspecto peculiar em moléculas orgânicas é que independentemente da estrutura e do tamanhos da molécula, os primeiros estados de *V* de mais baixa energia envolvem transições localizados em alguns grupos substituintes, os chamados cromóforos. Exemplos são os grupos carbonil ($-CO$), nitro ($-NO_2$), amino ($-NH_2$) e grupos contendo ligações π , como ligações duplas, triplas e anéis aromáticos.

A *fig. 10* mostra dois exemplos de estados de *V*, interpretados em termos da aproximação orbital. Temos em destaque as transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ para o Formaldeído, associadas ao cromóforo carbonil; para a molécula do Pirrol estão mostradas as transições $\pi-\pi^*$.

Tradicionalmente os estados de *R* se definem como estados eletrônicos que apresentam uma grande similaridade com os estados eletrônicos do átomo de hidrogênio. É sabido que o espectro de absorção referente aos estados de *R* contém uma série de linhas, cujo comportamento se ajusta a uma equação similar à dada pela fórmula dos termos hidrogenóides, (*eq. 3.7*):

$$h\nu = \epsilon_i - \frac{r}{(n - \delta)^2} \quad (3.7)$$

em que ϵ_i é a energia de ionização para qual a série converge, r representa a constante de *R*, n é um número inteiro (correspondente ao número quântico principal do hidrogênio) e está relacionado com o número quântico principal do orbital de *R* da transição, e δ é o chamado *defeito quântico*, que nos mostra o desvio do comportamento puramente hidrogenóide ($\delta = 0$ para o átomo de hidrogênio). Os estados de *R* moleculares são denominados utilizando-se o número quântico n seguido do símbolo (s, p, d, ...) correspondente ao número quântico azimutal

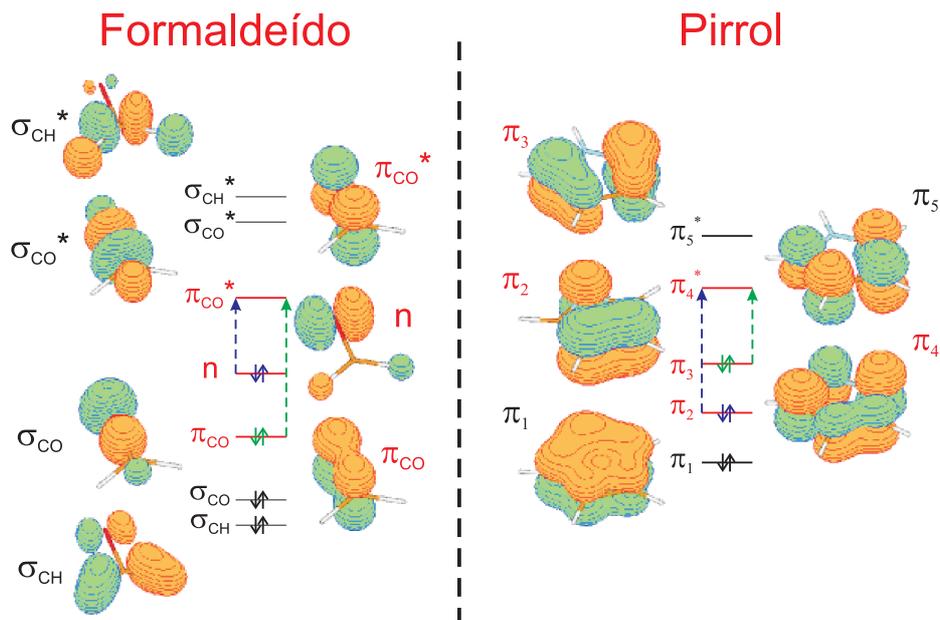


Figura 10: Esquema de duas das principais transições na definição dos estados de V π - π^* e n - π^* , com dois cromóforos exemplificados nas moléculas do Formaldeído e Pirrol. Na representação estão colocados também alguns OMs mais internos e externos das duas moléculas.

do estado atômico, como consequência da sua forma espacial. Assim temos os estados $3s$, $3p$, $3d$, $4s$, $4p$, etc. O defeito quântico δ toma valores típicos dependendo do sistema molecular, por exemplo para a primeira série $n = 3$: 0,9-1,1 para os $3s$, 0,5-0,8 para os $3p$ e 0,05-0,15 para os estados $3d$.

Analisando os estados de R em torno do elemento que o definem, ou seja, o orbital, o mesmo pode ser entendido como resultante da excitação de um elétron proveniente de um orbital de V ocupado da molécula para um orbital de caráter puramente atômico, de número quântico n crescente, cuja natureza difusa implica que os outros elétrons da molécula se manterão bem distantes deste elétron, de tal forma que a molécula atua como um cátion (“carga pontual”) que interage com o elétron de R .

Numa molécula composta por elementos do segundo período, com elétrons de número quântico principal máximo $n = 2$, as séries de R tem início com o número quântico principal $n = 3$. Sendo assim, os estados mais baixos devem corresponder a seqüência: $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ e $3d_{xz}$, nos quais o elétron vem do orbital ocupado mais alto (HOMO), relacionado a excitação com o primeiro PI . Nos casos em que o segundo potencial de ionização diferir do primeiro por 2 eV ou menos também é comum encontrar os estados de R $3s$ e $3p$ relacionados ao HOMO-1 intercalados entre os anteriores.

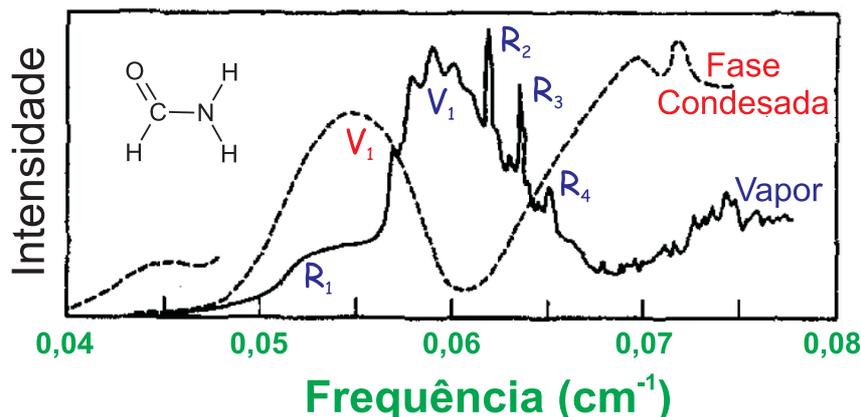


Figura 11: Espectro eletrônico de absorção do Formamida em fase gasosa (linha) e condensada (tracejado). Figura adaptada do artigo (BASCH; ROBIN; KUEBLER, 1968).

Um destaque importante que devemos levar em consideração é como podemos diferenciar esses dois tipos de estados num espectro de absorção? Existem peculiaridades intrínsecas a esses tipos de estados que podem servir como base para identificá-los tanto experimentalmente como teoricamente.

Experimentalmente, as *FOs* das transições dos estados de *R* são geralmente uma ordem de magnitude menor com relação as mais intensas transições dos estados de *V*. Tipicamente os valores variam entre 0,0001 – 0,05 para as transições de *R*; já para as transições $n-\pi^*$ e $\sigma-\sigma^*$ as *FOs* estão na faixa 0,001 – 0,1, enquanto as $\pi-\pi^*$ têm as maiores *FOs* 0,01 – 1,0.

Em condições normais de temperatura, identificar experimentalmente os diversos tipos de estados pode ser algo extremamente difícil, pode-se dizer que para algumas situações torna-se impossível. A análise teórica, portanto, torna-se indispensável nestas situações. Entretanto, uma peculiaridade intrínseca dos estados de *R* pode confirmar sua presença num espectro eletrônico de absorção, uma vez que, os mesmos são bastantes sensíveis a perturbações externas, podendo variar de forma brusca suas características. Por exemplo, percebe-se para estes estados um alargamento das bandas e o deslocamento para energias maiores por efeitos das colisões ao aumentar a temperatura, e em casos limites (fase condensada e alta temperatura) as bandas correspondentes desaparecem. Outra perturbação que ocorre nestes estados é o chamado efeito solvente, que geralmente provoca grande diminuição de intensidade além de deslocamentos para altas energias. A *fig. 11* mostra o espectro de absorção da molécula da Formamida em fase gasosa disperso ou condensado, evidenciando o quase desaparecimento das intensidade dos estados de *R* em fase condensada, diferentemente do que ocorre com o estado de *V*, para o qual há apenas um deslocamento da banda.

Em termos computacionais a análise das funções de onda destes dois tipos de estados representa um bom indicador para a diferenciação. Por exemplo, o valor esperado da aplicação do operador $\langle r^2 \rangle$ (em unidades atômicas) é um bom parâmetro para tal caracterização (GRIMME, 2004). Este operador fornece a extensão espacial da função de onda. Como consequência do maior tamanho dos orbitais de R (em relação aos de V), como mostrado no capítulo 2 *fig. 6*, espera-se que o $\langle r^2 \rangle$ seja bem maior para os estados de R que os de V .

Comparando um estado excitado com o estado fundamental teremos:

$$\Delta\langle r^2 \rangle = \langle \psi_n | r^2 | \psi_n \rangle - \langle \psi_0 | r^2 | \psi_0 \rangle \quad (3.8)$$

em que $\hat{r}^2 = \hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2$ é um traço do operador momento de quadrupolo.

Para moléculas com átomos do segundo período, os valores típicos de $\Delta\langle r^2 \rangle$ estão usualmente entre 30-50 *ua* para os $3s$, 50-100 *ua* para $3p$ e maiores que 100 *ua* para $3d$, enquanto para os V são esperados valores menores que 10 *ua*.

3.2 Descrição dos Estados Eletrônicos

Apesar de podermos, em princípio, identificar os vários tipos de estados que podem compor um espectro de absorção, seja por algumas características experimentais ou por propriedades teóricas, o cálculo químico quântico *ab-initio* de estados eletrônicos é ainda uma tarefa bastante desafiadora. A dificuldade encontra-se no corpo da metodologia para tratar estados excitados, pois o método deve ser suficientemente flexível para descrever, pelo menos de forma qualitativa, os vários tipos de estados, sejam diferentes multiplicidade: singleto ou tripleto; ou propriedades comportamentais adversas: R e V .

Até o momento a única função de onda construída para descrever os sistemas moleculares fora desenvolvida no capítulo 2, e corresponde à função de onda RHF . Esta função representa a construção de um determinante que garanta a antissimetria da função, e os elementos que compõem este determinante são os OMs duplamente ocupados otimizados de maneira auto-consistente. Para muitos sistemas moleculares nos seus respectivos estados eletrônico e rotovibracional fundamentais essa descrição é bastante razoável, porém para a maioria dos estados excitados a função de onda deve necessariamente envolver uma representação básica de uma transição associada à absorção de um fóton, isto é, deve ser de camada aberta. Algumas versões do método HF foram criados para construir funções moleculares razoáveis para sistemas de

camada aberta (SZABO; OSTLUND, 1989), por exemplo, as versões *ROHF* (*Restricted Open-shell Hartree-Fock*) e *UHF* (*Unrestricted Hartree-Fock*).

No *ROHF* os elétrons são particionados em dois grupos: o primeiro grupo é tratado como no *RHF*, onde temos um par de elétrons por cada orbital (os elétrons possuem a mesma descrição espacial, porém diferem na de spin), e no segundo grupo estão os elétrons não-emparelhados. No *UHF* todos os elétrons são tratados da mesma maneira, e são descritos por diferentes spin-orbitais (diferente parte de spin e espacial). Entretanto, viu-se com os diversos tipos de estudos que tais variantes do *HF* não representavam bem resultados experimentais, ou melhor, não são estruturas sólidas o suficiente para descrever os sistemas moleculares por completo. As principais críticas ao *ROHF* estão associadas ao problema de cálculo, já que as soluções das função resultantes não são variacionalmente estáveis. No *UHF* o problema reside na chamada contaminação de spin, pois a função gerada não é autofunção do operador S^2 , requisito essencial quando se quer caracterizar estados puros de spin (singleto e tripleto).

A limitação para descrever uma função mais realista para estados excitados é apenas uma de outras que metodologia de campo médio (*RHF*, *UHF* e *ROHF*) apresenta, e, dentre elas podemos citar (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2004):

- i. Só um determinante é inadequado para descrever qualquer tipo de *SEP* fundamental e/ou excitada, as *SEPs* são nesse contexto *multi-determinantais*;
- ii. Descrever vários estados simultaneamente acurácia é indispensável, e tratar os elétrons interagindo por um campo médio implica em perda de exatidão;

Apesar de alguns destes aspectos acima não tenha sido comentados ainda, os mesmos são essenciais para se obter bons resultados, quer dizer, descrição com coerência significa procurar englobar todos estes aspectos numa metodologia teórica. Então surge a pergunta: Como então englobá-los!? Mas, primeiro vamos tentar entender sobre as necessidade destes aspectos e das implicações destas limitações numa possível descrição da estrutura eletrônica dos estados moleculares.

3.2.1 O Método Hartree-Fock e o Problema da Correlação Eletrônica

A premissa básica do modelo *HF* é supor que as partículas se movem em um campo médio gerado por todas as outras, ou seja, o operador de repulsão coulômbica elétron-elétron é modificado de modo a representar esse potencial médio. Se por um lado, essa modificação facilitou a

resolução da *equação de Schrödinger eletrônica não relativística*, por outro, atribuiu ao método sérias limitações. Estas limitações são resultado da chamada *correlação eletrônica*, e, tornam-se aparentes quando se quer exatidão para descrever situações reais, ou seja, quando se quer confrontar os resultados teóricos com os experimentais. Surge então a necessidade de corrigir essa falha, e, uma implicação direta dessa correção é o termo denominado de *energia de correlação eletrônica*.

A energia de correlação eletrônica fora definida Löwdin (1955) como sendo a diferença entre a energia exata do Hamiltoniano não relativístico ($E_{exata,nr}$) e o valor correspondente da energia obtido na aproximação *HF* para o conjunto de base completo (E_{HF}), eq. 3.9.

$$E_{corr} = E_{exata,nr} - E_{HF} \quad (3.9)$$

O conceito físico por traz da energia correlação eletrônica pode ser entendido a partir da análise de uma ligação em uma molécula simples como H_2 . Os cálculos *HF* com funções de base extensas mostram que a desconsideração desta energia representa uma perda de cerca de $\sim 1,1 eV$ na energia do H_2 , o que representa $\sim 1\%$ da energia total desta molécula (MOK; NEUMANN; HANDY, 1996). Geralmente se usa esse valor como referência para o efeito da correlação eletrônica, isto é, uma contribuição $\approx 1 eV$ para cada par de elétrons de um *OM* auto-consistente. Para muitos pares de elétrons estando próximos, o efeito da correlação eletrônica pode se tornar bem maior, e logicamente mais importante em termos comparativos, por exemplo, a contribuição para a energia de ligação da molécula do N_2 é um pouco maior que $4,5 eV$, e representa cerca de $\approx 5\%$ da energia não relativística total (BORIN, 2002).

Um aspecto importante que devemos comentar é que apesar de parecer pouco em termos da energia total do sistema, porém em termos químicos esta pequena porcentagem é essencial, quer numa análise termodinâmica, com o objetivo de determinar qual composto é mais estável, quer numa análise da contribuição cinética numa reação, com a finalidade de identificar qual estado de transição é o mais favorável, já que $23 kcal/mol \cong 1 eV$.

A definição da energia de correlação eletrônica dada na eq. 3.9 é bastante satisfatória para muitos casos em que o sistema está próximo à região de equilíbrio molecular (geometria de equilíbrio). Porém, esta definição torna-se muito pouco confiável quando ligações moleculares são deformadas, quer dizer, a idéia de que a energia de correlação eletrônica está somente associada a correção do *Campo Médio* parece não ser mais válida.

Assim, se esta definição é a correta então a magnitude da energia da correlação eletrônica

Tabela 1: Energia de correlação eletrônica em H_2O (simetria C_{2v}) com a base de *Dunning Double-Zeta*, com R_e = distância de equilíbrio de R_{O-H} (HARRISON; HANDY, 1983).

Geometria	E_{corr} (hartree)
R_e	-0,148028
$1,5R_e$	-0,210992
$2,0R_e$	-0,310067

deve diminuir quando os elétrons são separados. Entretanto, isso não acontece na realidade, vejamos o exemplo: como já comentamos, a energia de correlação eletrônica da molécula do H_2 próximo a região de equilíbrio é cerca de $1,1 eV = (E_{corr} = 0,04E_{HF})$. No entanto, quando os átomos são separados ao infinito esta energia cresce de maneira assustadora, ao invés de ir a zero (isso é o esperado já que o potencial é inversamente proporcional a distância inter-eletrônica), neste caso, a energia de correlação eletrônica vai para $0,25E_{HF} = 6,8 eV$. Qual o problema então!? O que podemos responder no momento é que existe, portanto, uma inconsistência na linha de pensamento de Löwdin (1955).

Este exemplo não se restringe a molécula de H_2 , o problema parece acompanhar todos os sistemas moleculares. Vejamos o exemplo na molécula da H_2O . Na *tab.* 1 estão mostradas a energia de correlação eletrônica para três diferentes geometrias, ou melhor, para três diferentes distâncias da ligação $O - H$.

Podemos concluir, portanto, a partir dos exemplos acima que este outro problema da correlação dos elétrons é tão ou mais importante que o já identificado associado ao potencial de campo médio. Pode-se fazer ainda uma ilação importante aos problema tipicamente químicos, isto é, na incerteza que deve haver na descrição das formações e/ou quebras de ligações. Portanto, no estudo de caminho reacionais este novo efeito de correlação eletrônica parece ser crucial, limitando até as interpretações qualitativas.

A pergunta persiste, qual a origem do erro!? Frequentemente, este problema é entendido como uma outra restrição fundamental na aproximação do HF . Neste caso, a correlação eletrônica é interpretado como uma premissa condicionada à função de onda molecular HF . Nesta premissa, a função de onda é descrita por um único DS , construída numa base de funções de onda de 1-elétron, ou seja, apenas uma configuração de camada fechada.

Quais interpretações podemos fazer com relação à função de onda molecular ser descrita por um único DS :

- i. Por um lado, a densidade de probabilidade de se encontrar dois elétrons com o mesmo

spin na mesma região do espaço é zero, isto é, os elétrons de mesmo spin estão rodeados por uma espécie de *buraco de Fermi* (impedidos de ocupar a mesma região do espaço);

- ii. Por outro, por descrever a correlação dos elétrons de spin diferentes restritos a mesma parte espacial, os dois elétrons estão sempre restritos ao mesmo *OM* independentemente da posição relativa de um e do outro. O maior reflexo disso é que não se consegue descrever reações homolíticas (SZABO; OSTLUND, 1989).

Para que a função de onda seja correta em regiões de grandes distâncias inter-nucleares é necessário que a mesma incorpore informações sobre a posição relativa dos elétrons, ou seja, a posição dos elétrons é correlacionada. Este tipo de correlação eletrônica é conhecida como correlação a longa distância (BORIN, 2002).

Vamos analisar novamente o caso específico da dissociação da molécula H_2 para melhor entender como podemos corrigir essa outra limitação do método *RHF*. A *fig. 12* mostra um paralelo entre a energia dos *OMs* canônicos em função da coordenada reacional de dissociação e os perfis dos estados ligado e dissociativo. Nesta figura os dois orbitais s dos átomos de hidrogênio estão combinados e geram, portanto, na formação da molécula os *OMs* σ e σ^* . No equilíbrio, região A da *fig. 12*, os dois *OMs* estão bem separados em energia, logo a função que descreve a formação da ligação pode ser representada por um único orbital duplamente ocupado (σ^2 , como no *RHF*). Entretanto, para uma grande separação nuclear, na dissociação, região B da *fig. 12*, os orbitais σ e σ^* estão praticamente degenerados em energia, e necessariamente as configurações eletrônicas devem interagir, de modo que, a melhor representação para esse sistema não pode ser mais por um orbital duplamente ocupado, mas sim, por uma combinação linear das configurações que podem ser geradas a partir destes *OMs*.

Logo, o que podemos interpretar é que resolver o problema da correlação eletrônica de longa distância significa considerar a interação de configurações e, no caso H_2 , então, a função que melhor representará os perfis de dissociação será descrita por:

$$\begin{aligned}\tilde{\psi} &= c_0\Phi_0 + c_1\Phi_1 \\ \Phi_0 &= (\sigma)^2 \\ \Phi_1 &= (\sigma^*)^2\end{aligned}\tag{3.10}$$

E assim, estaremos garantindo um perfil assintótico coerente para a dissociação homolítica

do H_2 .

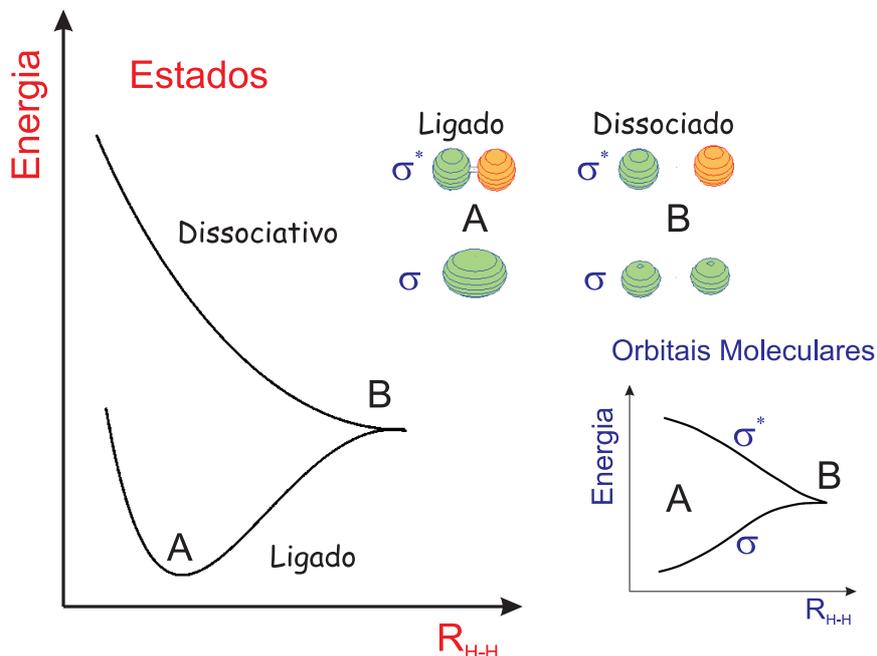


Figura 12: Um paralelo entre o diagrama de energia dos estados dissociativo e ligado com a energia dos orbitais moleculares σ e σ^* da moléculado H_2 .

O trabalho de Mok, Neumann e Handy (1996) comenta à respeito de uma nova maneira de definir a energia de correlação eletrônica, sendo agora dada por:

$$E_{corr} = E_{ND} + E_D \quad (3.11)$$

em que a energia de correlação eletrônica é dividida em energia de correlação eletrônica não-dinâmica (E_{ND}) e dinâmica (E_D), respectivamente.

Apesar de que, para a maioria dos sistemas moleculares os limites entre E_{ND} e E_D não sejam fáceis de se definir, porém, o que podemos garantir é que obter uma boa descrição de uma *SEP* de um estado eletrônico fundamental ou excitado implica necessariamente em considerarmos as correções da função de onda *RHF*.

Nas próximas subsecções serão discutidas as duas metodologias empregadas nessa dissertação com a finalidade de resolver estes problemas da correlação eletrônica.

3.2.2 Tratamento do Problema da Correlação Eletrônica de Curta Distância - O Método *Configuration Interactions*

Uma das formas de resgatar a energia de correlação eletrônica associada à interação de curta distância é através do método *CI*. Apesar de utilizarmos apenas essa metodologia na dissertação, existem ainda outras que adquiriram bastante aceitação pelos bons resultados (CRAMER, 2004; JENSEN, 2007): baseado na teoria de perturbação (Møller-Plesset ou teoria perturbativa de muitos corpos) e na teoria *coupled cluster*.

Entre os esquemas propostos para superar as deficiências do *HF* já identificados na subsecção anterior, talvez a técnica mais simples e geral seja a *CI*. Conceitualmente simples, essa metodologia é uma aplicação direta do princípio variacional associada a uma função tentativa gerada a partir de uma combinação linear (SHAVITT, 1977).

A função de onda $\{\tilde{\psi}_{CI}\}$ é representada por uma combinação linear de *DSs* de acordo com a eq. 3.12:

$$\tilde{\psi}_{CI} = a_0\Phi_0 + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D + \sum_T a_T\Phi_T + \dots = \sum_i a_i\Phi_i \quad (3.12)$$

em que cada um dos Φ s representa um *DS* formado a partir de um conjunto de n spin-orbitais ($2m$ *OMs*, onde m representa o número de orbitais espaciais), que por sua vez são construídos através de combinações lineares de *OAs*; Φ_0 representa o *DS* empregado no método *RHF*.

As novas configurações são obtidas retirando-se (excitando-se) elétrons dos spin-orbitais ocupados e colocando-os em spin-orbitais virtuais. Os índices S , D e T representam determinantes obtidos a partir de excitações simples (determinantes que diferem de Φ_0 por somente um spin-orbital ocupado), duplas (determinantes que diferem de Φ_0 por somente dois spin-orbitais ocupados) e triplas (determinantes que diferem de Φ_0 por somente três spin-orbitais ocupados), respectivamente.

A forma de cálculo da energia na metodologia *CI* pode ser entendida, conceitualmente, de forma simples. Neste caso, a combinação linear de configurações é usada para prover uma solução variacional melhor para uma função de onda de vários elétrons. A idéia é que devemos variar os coeficientes a_i de cada *DS* de modo a minimizar a energia,

$$E_{CI} = \langle \tilde{\psi}_{CI} | \hat{H} | \tilde{\psi}_{CI} \rangle / \langle \tilde{\psi}_{CI} | \tilde{\psi}_{CI} \rangle = \sum_{ij} \frac{a_i^* a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle}{a_i^* a_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle} \quad (3.13)$$

Como vimos na eq. 1.21, a equação da energia 3.13 é portanto dependente das variáveis $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$, as quais são independentes e, baseado no princípio variacional, para encontrar o menor valor da energia devemos calcular um mínimo em $E_{CI}(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n)$, ou seja:

$$\frac{\delta}{\delta a_k} \frac{\langle \tilde{\psi}_{CI} | \hat{H} | \tilde{\psi}_{CI} \rangle}{\langle \tilde{\psi}_{CI} | \tilde{\psi}_{CI} \rangle} = 0 \quad k = 0, 1, 2, \dots, n \quad (3.14)$$

Similarmente ao procedimento que fora indicado para minimizar a eq. 2.4 na metodologia HF, isto é, o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, em que é aplicado um funcional \mathcal{L} definido como (eq. 3.15 abaixo):

$$\mathcal{L} = \langle \tilde{\psi}_{CI} | \hat{H} | \tilde{\psi}_{CI} \rangle - E_{CI}[\langle \tilde{\psi}_{CI} | \tilde{\psi}_{CI} \rangle - 1] \quad (3.15)$$

De modo que podemos escrever a relação que busca a energia de mínimo acima explicitando as interações entre as configurações:

$$\mathcal{L} = \sum_{ij} a_i^* a_j \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle - E_{CI}[\sum_{ij} a_i^* a_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle - 1] \quad (3.16)$$

a equação portanto está sujeita ao vínculo $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$, assim o problema consiste em resolver a equação de autovalores e autovetores (diagonalizar a matriz Hermitiana), ou seja:

$$\mathbb{H}\mathbb{A} = \mathbb{E}\mathbb{A} \quad (3.17)$$

Na eq. 3.17, o conjunto dos coeficientes de expansão são obtidos como soluções do determinante secular. Na aproximação do OMs, descrita no capítulo anterior, a matriz hermitiana \mathbb{H} , ou melhor de Fock (\mathbb{F}), é composta pelos elementos $F_{kj} = \langle \varphi_k | F | \varphi_j \rangle$, os quais representam a interação entre dois OAs. De maneira análoga, no contexto da metodologia CI, representa os elementos de matriz $H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$, no qual, a interação se dá entre os DSs associados a cada configuração.

Um adendo interessante que devemos considerar é como entender conceitualmente a estrutura do metodologia CI. A questão que se faz necessário responder é como estão relacionados o “misturar de configurações” e o problema do campo médio!? Para isso, vamos pensar no que Ornellas (2007) diz a respeito do método CI. “(...) Na busca de soluções da equação para a equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons, que forneçam resultados superiores àqueles dados pela metodologia Hartree-Fock, é mais ou menos intuitivo imaginar que tal

solução possa ser escrita na forma de uma combinação linear de um conjunto apropriado de funções, como na eq. 2.4 que satisfaçam as mesmas condições de contorno da solução procurada. Mas por que intuitivo? Se imaginarmos que, para efeitos práticos, o subconjunto $\{\Phi_i\}$ é suficientemente completo, a expansão acima será com certeza uma representação mais acurada da solução procurada que aquela expressa por um único termo (...).”

Neste contexto, podemos adentrar num aspecto mais fundamental da mecânica quântica que deve servir para procurarmos respostas para essa maneira indireta do *CI* resolver o problema da correlação eletrônica. Um dos postulados da mecânica quântica diz que: se um operador qualquer é hermitiano e linear (como o de Hamiltoniano molecular) e representa uma observável física, então as suas autofunções formam um conjunto completo (LEVINE, 2001). Este postulado é base para um teorema que garante a descrição de qualquer função de onda de qualquer estado de um sistema como uma superposição destas autofunções desde que pertençam ao mesmo domínio (condição de contorno). Como exemplo, podemos citar o desenvolvimento da função de onda molecular através de um conjunto completo das funções de onda eletrônicas, o qual desenvolvemos no capítulo 1. Logo, adaptado ao caso em questão, a função de onda de um sistema eletrônico qualquer pode ser descrito como uma combinação do conjunto completo de todos os *DSs* possíveis.

Um aspecto importante que devemos salientar é que os *DSs* podem ser previamente adaptados à mesma simetria espacial (representação irredutível do grupo pontual) e de spin, referente ao estado que estejamos interessados em descrever, as chamadas *CSFs* (ORNELLAS, 2007). A imposição associada ao spin dos determinantes é essencial, pois determinantes com spin-orbitais de camada aberta não são funções próprias do operador \hat{S}^2 , mais especificamente, alguns determinantes não podem compor um estado puro de spin. Para resolver esse problema alguns termos (configurações) da função de onda $\tilde{\psi}_{CI}$ são escritos sob a forma de combinação linear de vários determinantes com o mesmo valor de M_s e, logicamente essa combinação é adaptada à simetria de spin, sendo portanto autofunções de \hat{S}^2 . Rigorosamente, o termo “configuração” não é adequado para especificar essa combinação linear, pois como estamos denominando, configuração é usado para caracterizar a distribuição espacial de elétrons em diferentes orbitais, porém continuaremos utilizando essa denominação no decorrer do texto por simplificação lingüística.

Se a expansão da função de *CI* incluir todas as configurações possíveis (excitando-se todos os elétrons), a mesma será chamada de *CI* completa (*full CI*, *FCI*), e, fornecerá o resultado exato para um determinado estado de referência se tiver uma expansão completa numa base de infinitos termos. No entanto, é praticamente impossível se realizar cálculos *FCI*, a menos que o

conjunto de base atômica seja pequeno (teremos assim o *FCI* na base). Vamos considerar um sistema contendo k elétrons e n *OMs* para se ter uma idéia do número de configurações que pode ser geradas. O número total de *CSFs* que podem ser gerados distribuindo os k elétrons entre os n spin-orbitais é dado pela seguinte expressão (BORIN, 2002):

$$CSF = \frac{n!(n+1)!}{\left(\frac{k}{2}\right)!\left(\frac{k}{2}+1\right)!(n-\frac{k}{2})!(n-\frac{k}{2}+1)!} \quad (3.18)$$

Exemplificando com a molécula da água, abaixo temos a *tab. 2* que mostra a dependência do número de orbitais com as excitações e o reflexo disso no número de *CFSs* geradas pela expressão acima:

Tabela 2: Molécula da água com $n = 38$ e 10 elétrons.

Excitações	<i>CSF</i>	Número total de <i>CSFs</i>
0	1	1
1	71	72
2	2485	2557
3	40040	42597
4	348530	391127
5	1723540	2114667
6	5033210	7147877
7	8688080	15836557
8	8653645	24490202
9	4554550	29044752
10	1002001	30046752

Em termos práticos (computacionais) o *FCI* é inviável e, em vias de tornar o *CI* aplicável, uma saída é reduzir o número de termos que serão incluídos na função de onda. Além do uso de técnicas de adaptação à simetria de spin e grupo pontual (*CSFs*), limita-se também o número de configurações através do controle das excitações, gerando o que se chama de expansão *CI* truncada. O requisito fundamental para podermos trabalhar em segurança com uma expansão *CI* truncada é que ela seja capaz de recuperar grande parte da energia de correlação eletrônica.

A história dos cálculos *CI* demonstraram que uma expansão truncada bastante eficiente, levando em consideração o quanto de energia pode ser resgatada *versus* tempo computacional, fora aquela que leva em consideração as excitações simples e duplas (*CISD*) (SHAVITT, 1977). Neste caso, o espaço de configurações de excitações simples é interpretado como essencial para garantir descrições de aspectos que necessitam de configurações de camada aberta, enquanto que, o espaço das excitações duplas atua verdadeiramente no resgate da energia de correlação

eletrônica.

A função de onda *CISD* é descrita por:

$$\tilde{\psi}_{CISD} = a_0\Phi_0 + \sum_S a_S\Phi_S + \sum_D a_D\Phi_D \quad (3.19)$$

Como fora comentado anteriormente, apenas resgatar a energia de correlação de curta distância não é suficiente para garantir boas *SEPs*, na verdade, devemos também resgatar a energia de correlação associada a degenerescência (longa distância), a qual será comentada na próxima secção.

3.2.3 Metodologia para Construir Funções de Onda com Múltiplas Configurações

Para tentar entender melhor essa idéia da construção da função de onda molecular neste contexto de várias configurações, vamos começar com um exemplo, mostrado na *fig.* 13. Ilustraremos através do diradical CH_2 a necessidade de utilizar funções de onda multiconfiguracionais para descrever uma *SEP*.

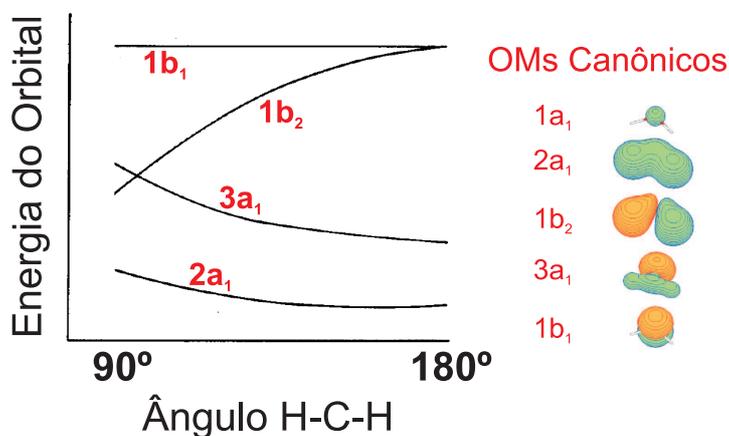


Figura 13: Variação da energia dos *OMs* canônicos em função do ângulo para o estado singlete do diradical CH_2 .

O aspecto qualitativo da variação da energia dos *OMs* em função do ângulo para moléculas triatômicas *HAH* já fora bastante discutida, como por exemplo no texto de Gimarc (1974). Mesmo assim, vamos comentar alguns pontos importantes para o desenvolvimento do nosso raciocínio.

Para a geometria de mínimo do estado fundamental ($HCH \approx 101^\circ$), o orbital mais alto energeticamente ocupado (HOMO) e o mais baixo energeticamente desocupado (LUMO) são $1b_2$ e $1b_1$, respectivamente. O $OM\ 1b_2$ é uma mistura dos orbitais atômicos $2s$ e $2p_x$ na geometria de mínimo, porém quando o ângulo estendido até a geometria linear, a contribuição $2s$ diminui a zero. Essa perda de característica $2s$ do *HOMO* aumenta sua energia. O *LUMO* é composto apenas pelo orbital atômico $2p_z$ do carbono, e, numa primeira aproximação a energia desse orbital é essencialmente constante em função do ângulo. Em 180° , os dois orbitais *HOMO* e *LUMO* estão degenerados e assumem características de $OM\ \pi$.

Para o ângulo de 100° , próximo da região de mínimo do estado fundamental, a função de onda molecular pode ser descrita por apenas uma configuração, ou seja:

$$\Phi_1 = \left| 2a_1^{(2)} 3a_1^{(2)} 1b_2^{(2)} 1b_1^{(0)} \right\rangle \quad (3.20)$$

A função *RHF* acima deve representar uma boa referência já que os orbitais *HOMO* e *LUMO* apresentam diferenças de energias consideráveis.

Entretanto, para o ângulo de 180° , consequência da degenerescência dos orbitais *HOMO* e *LUMO*, pode-se utilizar várias funções de referência, seja a função de camada fechada Φ_1 ou qualquer uma das seguintes referências abaixo:

$$\Phi_2 = \left| 2a_1^{(2)} 3a_1^{(2)} 1b_1^{(2)} 1b_2^{(0)} \right\rangle \quad (3.21)$$

$$\Phi_3 = \left| 2a_1^{(2)} 3a_1^{(2)} 1b_2^{(1)} 1b_1^{(1)} \right\rangle \quad (3.22)$$

Contudo, a função de referência que melhor descreverá a *SEP* será justamente uma combinação das três Φ s, isto é, uma função que apresenta várias configurações. O peso configuracional de cada referência na função de onda total será consequência da interação destas mesmas de modo a minimizar a integral variacional com o vínculo da menor energia.

$$\tilde{\psi} = a_1\Phi_1 + a_2\Phi_2 + a_3\Phi_3 \quad (3.23)$$

Um método padrão que é bastante flexível e, que pode gerar uma função de onda com diversas referências seja de camada aberta ou fechada é o *MCSCF* (SCHMIDT; GORDON, 1998). A idéia básica por trás do *MCSCF* é de justamente empregar uma função de onda escrita na

forma de uma combinação linear de *CSFs* formados a partir de um conjunto de configurações pré-selecionados, para descrever os sistemas de interesse. Esta metodologia é poderosa o bastante para descrever (qualitativamente) desde reações químicas até problemas envolvendo várias categorias de estados eletrônicos.

$$\tilde{\psi}_{MCSCF} = \sum_{i=0}^M a_i \Phi_i \quad (3.24)$$

No método *MCSCF*, a função de onda eq. 3.24 tem um caráter de múltiplas configurações. Uma vez definido o conjunto de *CSFs* $\{\Phi_i\}$ que será empregado para descrever a função de onda, os *OMs* e os coeficientes de cada configuração (a_i) serão otimizados variacionalmente por um processo auto-consistente.

Uma diferença brusca ocorre na característica dos *OMs* na função de onda *MCSCF* comparado ao *RHF*. Na função mono-determinantal os orbitais ou estão duplamente ocupados ou não-ocupados, logo, caracterizar o orbital pela energia tem todo o sentido. Entretanto, na função *MCSCF* os orbitais não mais podem ser associados a uma energia específica, consequência dos três números de ocupação (*NOs*) que os mesmos podem apresentar nas várias *CSFs*, zero, um ou dois. Assim, os *OMs* são agora identificados pelo seu respectivo *NO*. O *NO* de cada orbital j na função *MCSCF* é dado por:

$$NO_{(j,MCSCF)} = \sum_n^{CFSs} NO_{(j,n)} a_n^2 \quad (3.25)$$

em que o somatório engloba todas as configurações geradas na função *MCSCF*, $NO_{(j,n)}$ representa o *NO* do orbital j numa configuração específica n , e a_n é o coeficiente de cada configuração na função de onda *MCSCF*.

O problema principal dessa metodologia está em como estabelecer previamente o conjunto $\{\Phi_i\}$ que será empregado para construir a função de onda multiconfiguracional. Uma forma que se tornou conveniente para obter a função com múltiplas configurações fora a partir do método *CASSCF* (SIEGBAHN et al., 1981). Essa metodologia tornou-se padrão na determinação de funções com múltiplas configurações. Neste método, o processo de gerar as *CSFs* é automático, pois o conjunto $\{\Phi_i\}$ é gerado única e exclusivamente por um conjunto de *OMs* escolhidos pelo usuário. Esse conjunto de *OMs* é denominado de *espaço ativo*. As novas configurações são obtidas excitando-se elétrons dos spin-orbitais ocupados e colocando-os em spin-orbitais virtuais dentro deste espaço ativo.

O conjunto de *OMs* que são pré-selecionados são condicionados a uma estrutura de otimização diferente do restante dos outros orbitais. As premissas impostas aos orbitais no processo de otimização são geralmente restritas ao *NO*, ou seja, sendo previamente fixos ou permitidos variarem (BORIN, 2007). Os orbitais, portanto, condicionados a estas restrições são classificados como:

- i. Orbitais congelados:* são os *OMs* de *C* e virtuais. Geralmente permanecem praticamente inalterados durante a maioria dos processos quimicamente importantes. Esses orbitais permanecem com *NO* fixo, 2 ou 0, respectivamente, e na forma determinada pelo método *HF*, quer dizer, não variam durante o processo de otimização da função *CASSCF*.
- ii. Orbitais inativos:* são aqueles que apesar de não participarem diretamente dos processos quimicamente importantes precisam ser otimizados para melhorar a descrição do sistema. Podem ser entendidos como os orbitais de *V* mais internos. No entanto, diferentemente dos de *C* são otimizados durante o procedimento *CASSCF*, porém com *NO* sempre fixo - $n = 2$.
- iii. Orbitais ativos:* são os orbitais necessários para descrever os aspectos mais importantes dos sistemas em estudo. Com esse conjunto é que se gera todas as configurações da função de onda com múltiplas configurações. Portanto, estes orbitais são otimizados e o *NO* de cada um deles é deixado livre para variar.

A *fig. 14* mostra o esquema típico de um conjunto de orbitais ativos, inativos e congelados na construção da função de onda *CASSCF*. Além disso, mostrado-se também um esboço de como são geradas as funções de configuração de estado (adaptadas à multiplicidade de spin singleto) a partir dos orbitais pré-selecionados no espaço ativo.

Uma das limitações do método *CASSCF* está na dependência do número de orbitais que devemos incluir no espaço ativo, pois o número de *CSFs* cresce bastante com o número de orbitais (como mostrado na *tab. 2*).

Em alguns casos, entretanto, torna-se indispensável a inclusão de vários *OMs* no espaço ativo e, essa necessidade pode inviabilizar um cálculo *CASSCF*. Por exemplo, quando queremos tratar complexos de elementos do bloco *d* com ligantes de campo forte, no mínimo dois conjuntos de *OMs* devem ser incluídos: um conjunto derivados dos *AOs d* do metal e; um outro conjunto são os orbitais dos ligantes que interagem com estes últimos. Para suprir esta necessidade de largo espaço ativo fora construída uma outra metodologia que apresentasse o requisito de

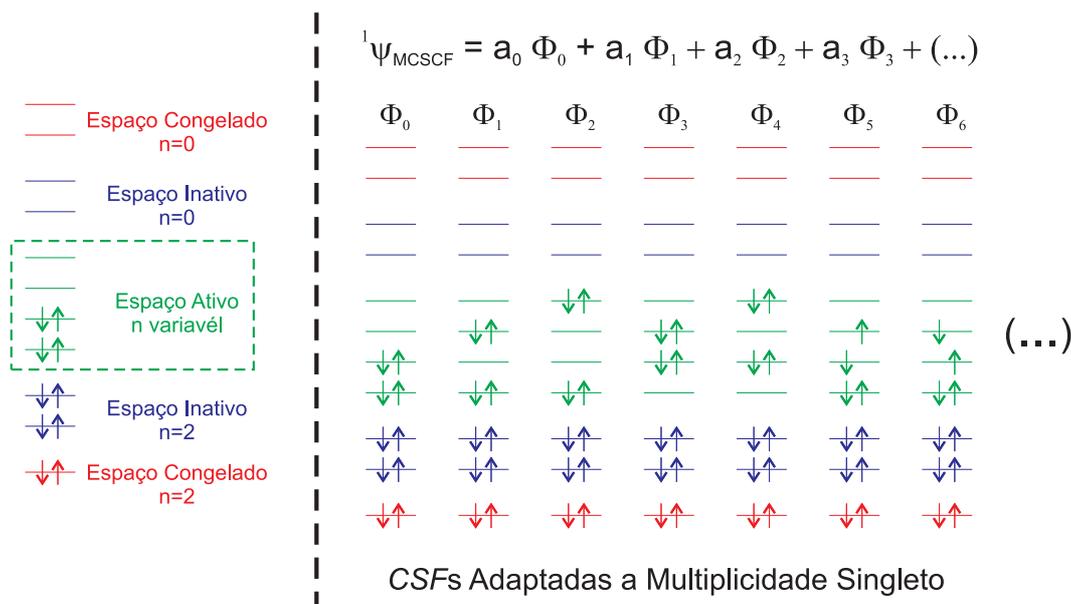


Figura 14: Esquemas de orbitais no método *CASSCF* (lado esquerdo da figura). Já no lado direito da figura estão colocados algumas *CSFs* adaptadas à multiplicidade de spin singlete.

diminuir o número de configurações geradas a fim de que possa ser incluído um número maior de *OMs*. Essa metodologia é conhecida como *RASSCF* (MALMQVIST; RENDELL; ROOS, 1990) e, sua construção pode ser entendida comparando com a função *CASSCF*, pois nesse contexto representa o truncamento das configurações no espaço ativo.

As configurações da função restrita são geradas com base na seguinte estrutura de divisão do espaço ativo:

- i. RAS*: neste subconjunto dos orbitais ativos, o número de elétrons que serão excitados (buracos) é limitado;
- ii. CAS*: neste outro subconjunto, qualquer *NO* será permitido, isto é, tem a mesma propriedade do espaço ativo empregado no método *CASSCF*;
- iii. AUX*: a características desse subconjunto está em controlar o número de elétron que serão aceitos.

Portanto, o conceito espaço ativo restrito, *RASSCF*, pode ser entendido como uma extensão método *CASSCF*, em que os orbitais ativos são particionados em três sub-espços: *RAS*, *CAS* e *AUX*.

Uma observação importante sobre as metodologias *CASSCF* e *FCI* (ou *RASSCF* e *CI-truncado*, respectivamente) é que as mesmas são construídas de maneira similar. Todavia, os critérios de otimização são diferentes, isto é, no *CASSCF* os coeficientes dos orbitais e das *CSFs* são otimizados ao mesmo tempo no procedimento iterativo, enquanto que, no *CI* apenas os coeficientes das *CFSs* são otimizados.

Além do estado fundamental, o método *CASSCF* (e *RASSCF*) também pode ser empregado para descrever diversos estados excitados. No entanto, quando o *CASSCF* é utilizado para a construção de estados excitados existe um agravante importante, pois, a otimização de um estado específico pode se tornar uma tarefa bastante difícil, consequência das chamadas inversões de raízes (*root-flipping*) (BORIN, 2002, 2007; MERCHÁN, 2000). Suponha que estejamos interessados em otimizar a função de onda especificamente para o primeiro estado excitado. Durante o processo de otimização, a energia do estado fundamental poderá aumentar gradativamente e, em um determinado instante, ele passa a ter energia superior a do estado excitado, nesta situação dizemos que ocorreu inversão de raízes. Uma maneira de contornar este problema é utilizar o mesmo conjunto de *OMs* para todos os estados durante o processo de otimização. Esse método é conhecido como *state-average (SA)* e, que pode ser aplicado as versões *SA-CASSCF* e *SA-RASSCF* (BORIN, 2002, 2007). No *SA-CASSCF* é possível definir um valor médio de energia como

$$E_{média} = \sum_I \omega_I E_I \quad (3.26)$$

em que ω_I representa os pesos das energias dos estados I , e o vínculo do melhor resultado, por basear-se no princípio variacional, representa a menor energia média. Como solução, obtém-se um conjunto único de orbitais *SA-CASSCF*, conhecidos como conjunto de *OMs* médios e, também, uma única função de onda para todos os estado incluídos no cálculo.

O método *SA* apresenta algumas vantagens:

- i.* Vários estados são obtidos em um único cálculo;
- ii.* Os estados são ortogonais entre si, o que torna mais fácil o cálculo das propriedades de transição;
- iii.* A convergência é simplificada.

Desta maneira, é possível empregar o mesmo formalismo desenvolvido para o estado fundamental e assim estudar os estados excitados. A principal limitação do método *SA-CASSCF*

acontece quando temos estados eletrônicos de natureza muito diferentes, o que necessariamente reflete em diferentes conjuntos de *OMs*. Nestes casos, o uso de um único conjunto de *OMs* médios para descrever todos eles simultaneamente não deverá fornecer uma solução tão boa quanto a que seria obtida se cada estado fosse descrito isoladamente. No entanto, na maioria das aplicações, não há outra maneira de estudarmos estados excitados, que não seja através do método *SA-CASSCF*.

3.2.4 Na Direção de Cálculos mais Acurados

A utilização apenas da estrutura *CI* numa função monodeterminantal (*HF*) não fornecerá, por tudo que discutimos sobre a necessidade das funções com múltiplas configurações, resultados tão confiáveis. Assim como, a função de onda *CASSCF* (ou *RASSCF*) poderá em alguns casos não ser suficientemente exato, pois não resgata a energia de correlação eletrônica o suficiente.

Contudo, uma maneira bastante engenhosa de utilizar as vantagens dos dois procedimentos, ou seja, descrever bem o conjunto de *OMs* mais importantes através de um procedimento auto-consistente e depois resgatar o máximo possível da energia de correlação eletrônica é realizado com o método *MRCI*. Existe uma diferença crucial entre o *CI* convencional e o *MRCI*, pois nesse último as configurações geradas no espaço ativo (completo - *CASSCF* ou restrito - *RASSCF*) são utilizadas como referência para a expansão *CI*. Por limitações computacionais, a metodologia é geralmente restrita a apenas excitações simples e duplas a partir da referência, ou seja, *MR-CISD* (LISCHKA et al., 2001).

O ponto chave do método *MR-CISD* é a escolha das configurações que serão empregadas na construção do espaço de referência, pois, deve conter todas as informações necessárias para descrever qualquer ponto da *SEP* sem comprometer a demanda computacional. Portanto, os mesmos cuidados observados para construir a função de onda *CASSCF* (e *RASSCF*) são válidos para construir uma função de onda de referência para ser empregada no *MR-CISD*.

$$\tilde{\psi}_{MR-CISD} = \sum_I \{c(I)\Phi(I) + \sum_{ix} c_i^x(I)\Phi_i^x(I) + \sum_{ijxy} c_{ij}^{xy}(I)\Phi_{ij}^{xy}(I)\} \quad (3.27)$$

em que a soma é feita sobre todas as configurações (*I*), contidas no espaço de referência; a notação $\Phi_i^x(I)$ indica que um único elétron (*i*) foi excitado para orbital *x*, a partir da configuração de referência $\Phi(I)$.

O *MR-CISD* apresenta algumas vantagens, dentre as quais podemos destacar:

- i.* É, provavelmente, o método mais preciso para pequenas moléculas. Sendo capaz também de descrever de maneira balanceada o estado fundamental e diversos estados excitados;
- ii.* Por basear-se no princípio variacional a descrição pode ser melhorada, geralmente, adicionando-se mais configurações no espaço de referência e/ou aumentando a função de base.

Porém, o método também apresenta as suas desvantagens que devem ser levadas em consideração:

- i.* Não é um método extensivo no tamanho, porém algumas correções podem ser utilizadas para corrigir esse problema (as quais serão abordadas nos parágrafos abaixo);
- ii.* O tamanho da expansão *CI* cresce muito rapidamente com o número de configurações no espaço ativo e com o conjunto de base atômica.

Uma das principais críticas ao método *MR-CISD* é o fato de o mesmo não ser extensiva no tamanho (SZALAY; BARTLETT, 1995), e esse problema é condicionado a todas as estruturas baseadas em funções de onda *CI* truncadas.

Uma função de onda é dita extensiva se a energia obtida a partir da mesma varia linearmente com o número de partículas. No caso limite, em que dois ou mais sub-sistemas deixam de interagir (distância tendendo ao infinito), a energia passa a ser simplesmente a soma das energias das espécies individuais. Os métodos aqui mencionados, *HF*, *CASSCF* e *FCI* são todos extensivos, porém as suas versões truncadas não o são. Como podemos entender isso melhor!?

Consideremos, por exemplo, dois fragmentos (átomos, moléculas ou radicais) *A* e *B* não interagentes, e que possuem o conjunto de *CSFs* de referência Φ_A^0 e Φ_B^0 , respectivamente. As *CSFs* que correspondem a excitações simples e duplas são denominadas de Φ_i^S e Φ_i^D (com $i \equiv A, B$), respectivamente. Uma vez que *A* e *B* não interagem, a função de onda do sistema *AB* deve ser o produto das funções de onda dos sub-sistemas *A* e *B*. Sendo assim, o cálculo *CISD* para o sistema *AB* contém apenas parte das *CSFs* geradas pelos produtos das *CSFs* de *A* e *B*. O cálculo seria extensivo se as excitações triplas e quádruplas também fossem incluídas, como está ilustrado na *fig. 15*:

Duas metodologias são utilizadas neste trabalho que visam corrigir esse problema da extensividade na função de onda *MR-CISD*: *MR-CISD+Q* e *MR-AQCC* (VENTURA, 2003).

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

Figura 15: Funções de onda *CISD* para os sistemas separados e a função de onda formada pelo produto direto do sistema *AB* em relação à função de onda *CISD* deste mesmo sistema.

A primeira delas visa corrigir o efeito da falta de excitações quádruplas na extensividade, estendida ao caso de multi-referência. Nesse caso a correção de *Davidson* (ΔE_{DC}) dada pela eq. 3.28 visa estimar o efeito das excitações quádruplas na expansão *CISD*.

$$\Delta E_{DC} = (1 - \sum_{i \in Ref.} |c_i^2|)(E_{MRCI} - E_{MR}) \quad (3.28)$$

em que c_i são os coeficientes das *CSFs* de referência (em geral *MCSCF*) na expansão *CI* do estado em questão; E_{MRCI} é a energia desse estado; e E_{MR} é a energia da referência.

O método *MR-AQCC* está relacionado com o método *ACPF* (*averaged coupled-pair functional*)(SZALAY; BARTLETT, 1995). Este método de correção de extensividade tem como idéia central reparticionar o conjunto de *CSFs* utilizadas na expansão *MR-CISD*, de modo a tentar se aproximar do funcional exato para a energia de correlação, a qual, neste caso, é definida como sendo a diferença entre a energia do *FCI* e a energia do *MR-CISD* correspondente. Para maiores detalhes ver Monte (2004), Ventura (2003).

O que deve ser destacado é que o método *MR-AQCC* é bastante superior ao método de Davidson, no que se refere à correção para a falta de extensividade. Uma vez que a correção para a energia de correlação é feita a priori, isto é, durante o processo iterativo, enquanto que, a correção de *Davidson* é realizada a posteriori, ou seja, ao final do cálculo (constataremos estes fatos da extensividade no capítulo 6).

Parte III

Resultados e Discussões

4 *Algumas Considerações Sobre a Construção da Função de Onda MCSCF Adaptada ao Pirrol e 2H-Tetrazol*

No contexto *MCSCF*¹, o passo inicial no estudo de estados excitados para qualquer sistema molecular é sem dúvida definir o conjunto mínimo de *CSFs* capazes de tratar adequadamente qualquer natureza de spin, singleto e tripleto, e espacial, *V* e/ou *R*. Em outras palavras, é definir um conjunto de *OMs* que apresente flexibilidade suficiente para serem utilizadas na construção de uma função de onda que descreva simultaneamente todos estes tipos de estados.

Segundo Schmidt e Gordon (1998) dentre os principais obstáculos formulados ao longo da história de mais 50 anos na construção da função *MCSCF*: O formalismo matemático; os algoritmos implementados para otimização; e a escolha das configurações mais importantes (o espaço ativo). Esse último suposto problema ainda detém as principais dificuldades na construção dessa função, pois não existe um protocolo exato para definir um conjunto mínimo suficientemente adequado de *OMs*.

Vamos analisar o comentário do Roos (2005) um dos maiores especialistas no método *MCSCF* com relação à escolha do espaço ativo:“(...) To choose the correct active space for a specific application is not trivial and many times one has to make several experiments. It is difficult to set up any general rules because each chemical problem poses its own problems. There is also a tight connection to the choice of AO basis, which must be extensive enough to be able to describe the occupied molecular orbitals properly. The size of the active space is limited. The maximum size in most softwares is around 15 for the case where the number of orbitals and electrons are equal. This is the most severe limitation of the *CASSCF* method and makes it sometimes difficult or even impossible to carry out a specific study. During the 25

¹O *MCSCF* está representando as versões *CASSCF* ou *RASSCF*.

years that the *CASSCF* method has been used in practical application we have learned much about the choice of active orbitals. (...)”

Assim, baseado-se neste contexto de unicidade do espaço ativo para cada problema a ser estudado é que se justifica esse capítulo. Nas duas secções que se seguem abordaremos dois aspectos importantes associados ao conjunto de configurações essenciais na caracterização dos primeiros estados excitados, os quais serão direcionados aos objetos de estudo Pirrol e 2H-Tetrazol:

- i.* A definição e otimização do espaço ativo que privilegie um conjunto de *OMs* mínimo e adequado ao estudo dos primeiros estados excitados;
- ii.* Um conjunto mínimo de *CSFs* suficientemente flexíveis ao problema.

A principal razão para estes dois critérios é consequência da limitação computacional, não existe qualquer outro motivo! Pois inexiste no escopo da metodologia da interação das múltiplas configurações, que por essência está alicerçada no princípio variacional, função tentativa melhor que a *FCI* para uma base com infinito termos. Porém, como essa construção é possível apenas dentro da álgebra (só na teoria), na prática são indispensáveis os truncamentos, que neste caso são obtidas a partir de configurações seletas construídas a partir de um grupo selecionado de *OMs* auto-consistentes.

4.1 A Complicada Escolha do Espaço Ativo!

A primeira indagação que devemos fazer é sobre qual o número mínimo de orbitais que devem ser incluídos na determinação da função *MCSCF* para descrever os primeiros estados excitados!? Apesar dessa resposta parecer um pouco difícil para quem está começando, no entanto, para especialistas como Merchán et al. (1999), com mais de quinze anos de prática neste tipo de estudo, comentam que para se caracterizar bem os primeiros estados excitados de típicas moléculas orgânicas² o espaço ativo deve compreender essencialmente (no mínimo) o seguinte conjunto de *OMs*: π ligante e anti-ligantes, os pares solitários n e os orbitais de R tipo $3s$, $3p_i s$ e $3d_j s$ (em que $i \equiv x, y$ e z e $j \equiv xy, yz, xz, x^2 - y^2$ e z^2).

Apesar desta receita parecer ser bem trivial, ou seja, é apenas identificar este conjunto de orbitais de V e R . Na prática o passo escolher está longe de ser simples, pois há uma inerente

²Hidrocarbonetos, álcoois, aminas, ciclos (com heteroátomos ou não) entre outros, saturados ou insaturados.

dificuldade de associar ou escolher um par de orbitais ligante e anti-ligante conseqüência do não-localizado OM , tornando-se às vezes impossível quando são utilizadas bases atômicas com um número muito grande de orbitais atômicos (como mostrado na *fig. 7*). Pior ainda é para a estrutura pseudo-hidrogenóide (R), pois o problema é bem mais complicado, já que não há o que escolher! Como não há o que escolher!? Veremos isso mais adiante.

Contudo, estando bem ou mal escolhidos os orbitais o passo seguinte é otimizá-los na descrição de um estado específico no procedimento $MCSCF$ ou para vários estados no $SA-MCSCF$, tornando-os portanto auto-consistentes. Na verdade, o único caminho para se validar a escolha de um suposto espaço ativo, ou seja, se aquilo que você pensou ter escolhido está realmente contido no espaço é após torná-los auto-consistentes, pois após essa otimização os orbitais ocupados e virtuais (V e R) possivelmente apresentam descrições espaciais adequadas.

4.1.1 Os Potenciais de Ionização: Escolha Intuitiva dos Orbitais Ocupados

Para de certa forma checar se este protocolo, ou melhor, se o conjunto de orbitais supracitado por Merchán et al. (1999) devem realmente participar do espaço ativo, vamos incorporar alguns dados interessantes advindos da estrutura básica RHF associando com algumas informações experimentais, os quais demonstram, pelo menos de maneira intuitiva, que este critério de escolha tende a ser um bom ponto de partida.

A molécula do Pirrol pode ser adaptada ao grupo pontual C_{2v} , logo, os seus orbitais pertencem às representações irredutíveis: A_1 , B_1 , A_2 ou B_2 . Já a molécula do 2H-Tetrazol pertence ao grupo pontual C_s , de modo que, os seus orbitais podem ser adaptados as representações irredutíveis A' e A'' .

A *fig. 16* mostra as energias (em unidades atômicas) e formas espaciais de alguns HOMO- n e LUMO+ m de V obtidos a partir de um cálculo $RHF/STO-3G$. (Os parâmetros geométricos das duas moléculas utilizadas neste cálculo estão colocados no Apêndice D). Os principais objetivos desse cálculo são: primeiro, identificar e se familiarizar com a estrutura de OMs (ver figura); e, segundo, obter um esboço superficial da seqüência energética do conjunto de orbitais HOMO- n e LUMO+ m , com o intuito de fazer uma “triagem” inicial dos possíveis orbitais que serão escolhidos para construir a função de onda $MCSCF$.

É interessante notarmos que os resultados mostrados na *fig. 16* de certa forma demonstram certa concordância com o protocolo sugerido por Merchán et al. (1999). Já que, a seqüência

de *OMs* HOMO, HOMO-1, LUMO e LUMO+1 para a molécula do Pirrol, assim como no caso do 2H-Tetrazol, a seqüência de *OMs* HOMO-4, HOMO-3, HOMO-2, HOMO-1 HOMO, LUMO e LUMO+1, obtidos no cálculo *RHF/STO-3G*, representam justamente boa parte do sistema de orbitais π do Pirrol, assim como do sistema π e grupo de orbitais n do 2H-Tetrazol (retângulos tracejados na *fig.* 16).

No entanto, um especialista em química teórica poderia fazer uma pergunta pertinente: como confiar numa construção de um espaço ativo baseada em dados de um cálculo tão básico como o *RHF/STO-3G*!? E a resposta pode ser dada dentro do seguinte contexto: esta escolha ganha um certo suporte essencialmente para os orbitais ocupados se comparamos estes resultados com um trabalho bem mais elaborado publicado por Palmer e Beveridge (1987). Os autores realizaram um estudo sistemático e detalhado sobre os espectros fotoeletrônicos da família Azol

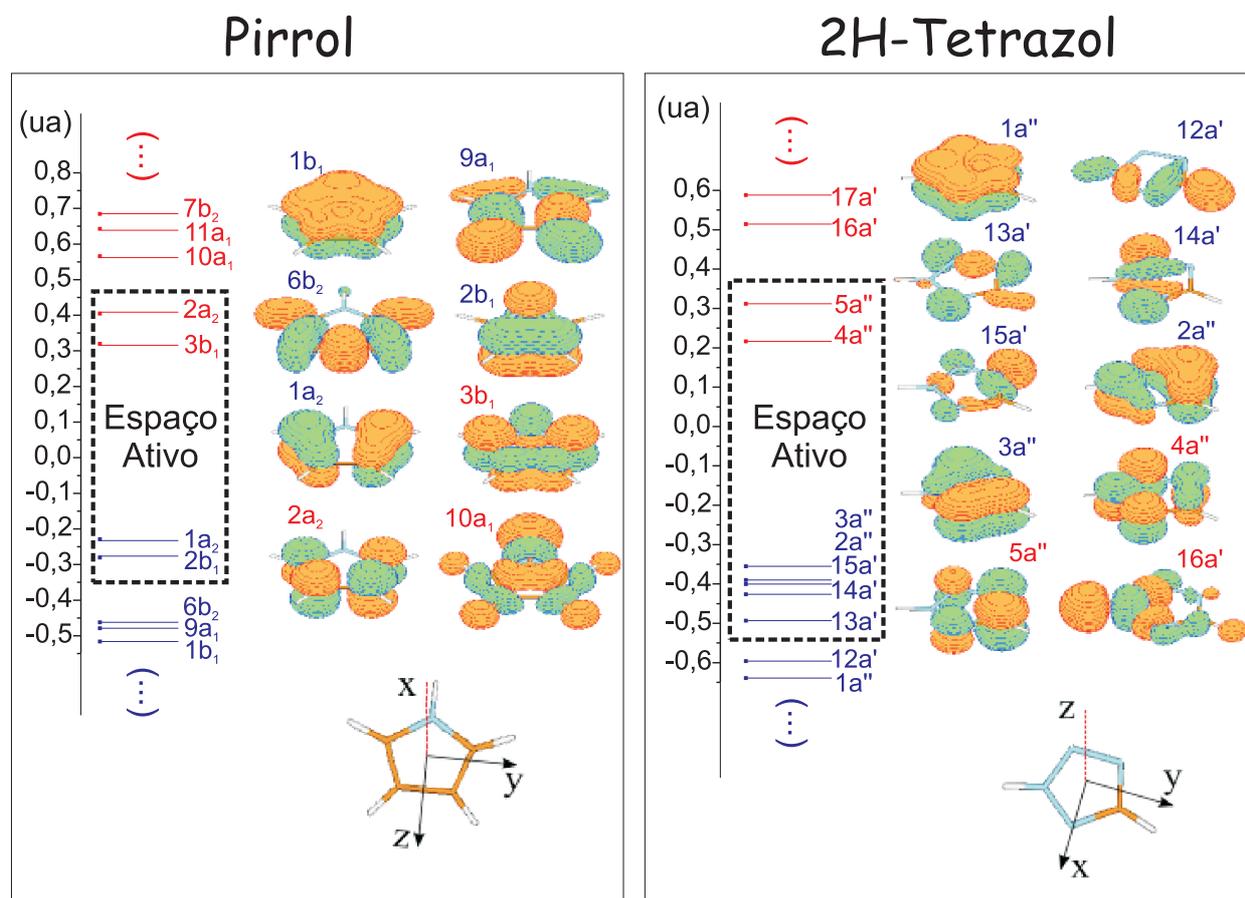


Figura 16: Diagrama dos *OMs* (adaptados a representação do grupo pontual molecular) obtidos a partir de um cálculo *RHF/STO-3G* para as moléculas do Pirrol (C_{2v}) e do 2H-Tetrazol (C_s). Pirrol - seqüência de ocupados 1b₁- π , 9a₁- σ_C , 6b₂- σ_C , 2b₁- π e 1a₂- π e de desocupados 3b₁- π^* , 2a₂- π^* e 10a₁- σ_C^* ; 2H-Tetrazol - orbitais ocupados 1a''- π , 12a''- σ_H , 13a''- n , 14a''- n , 15a''- n , 2a''- π , 3a''- π e os desocupados 4a''- π^* , 5a''- π^* , 16a''- σ_H^* .

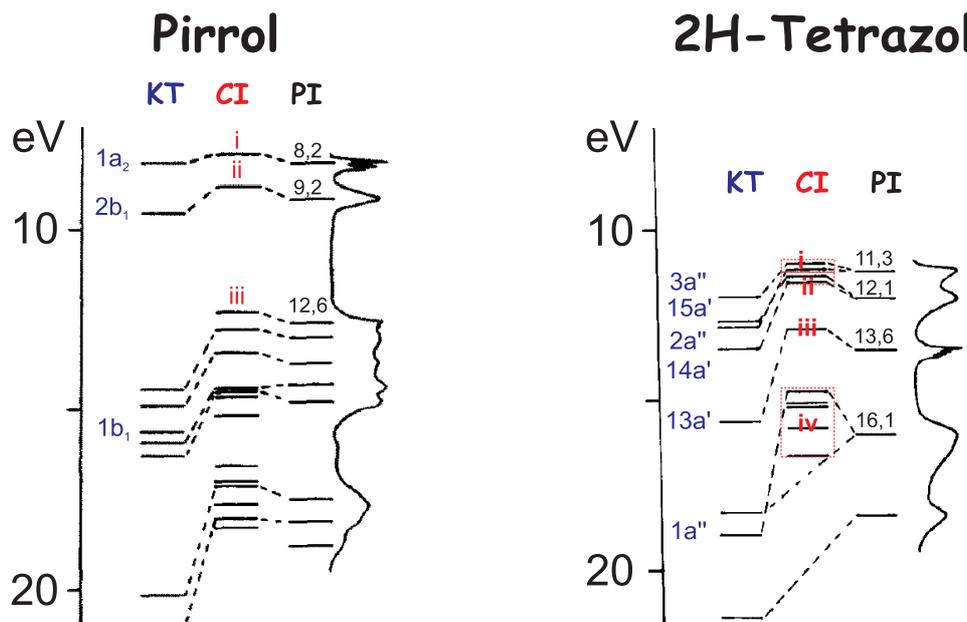


Figura 17: Comparação entre as energias obtidas do RHF (*KT*), estados de ionização *CI* e o espectro fotoeletrônico para as moléculas do Pirrol e 2H-Tetrazol. As notações utilizadas no interior da figura representam: no *KT* os *OMs* cujas as formas estão na *fig.* 16. Para o *CI* temos os seguintes estados de ionização: Pirrol - $i = 1^2A_2$, $ii = 1^2B_1$ e $iii = 2^2B_1$; 2H-Tetrazol - $i = 1^2A'' + 1^2A'$, $ii = 2^2A'' + 2^2A'$, $i = 3^2A'$ e $iv = A'' + A'$. Nos espectros fotoeletrônicos estão indicados as energias das bandas.

não substituída, Pirrol, Imizadol, Pirazol, Triazóis e Tetrazóis. A *fig.* 17 adaptada desse artigo une os resultados teóricos e experimentais para o Pirrol e 2H-Tetrazol.

Os cálculos teóricos realizados pelos autores foram de dois tipos, um simples *RHF*, cujos os resultados são similares aos que obtemos (comparar as *fig.s* 17 e 16), e outro bem mais elaborado *CI*. Apesar dos objetivos destes cálculos visarem reproduzir os resultados experimentais, os mesmos representam modelos diferentes. Pois, enquanto o *RHF* fundamenta-se no *KT*, que procura associar o *PI* com a energia de um *OM* específico; por outro lado a metodologia *CI* faz uma diferença entre as energias calculadas no estado fundamental e catiônico.

Para a molécula do Pirrol a concordância entre o *RHF* e o *CI* é apenas restrita aos dois primeiros *OMs* aos estados de ionização correspondentes. Os resultados experimentais mostram e os cálculos teóricos confirmam uma separação considerável em termos da energia das duas bandas associadas aos *OMs* π de simetrias B_1 e A_2 e ao próximo conjunto de banda sobrepostas que se inicia em $\sim 12,6$ eV (a parte inicial desse larga banda está associada ao *PI* de um estado também de simetria B_1 - *OM* π de simetria B_1).

No caso do Tetrazol, a interpretação das bandas é bem mais complicada, pois cada uma das

duas bandas menos energéticas (um pouco sobrepostas) devem estar associadas a dois estados cada, esta interpretação é baseada nos cálculos *CI*. A primeira banda em 11,3 eV representa a junção de dois estados de ionização e, fazendo o paralelo com *KT* representam os dois *OMs* de menor energia π (3a'') e n (15a'). Da mesma forma, a outra banda em 12,1 eV tem esse mesmo comportamento, só que marca os próximos orbitais π (2a'') e n (14a') de energia mais baixa. E por fim uma outra banda mais isolada em 13,6 eV relativo ao outro *OM* n (13a') mais interno.

4.1.2 Os Orbitais Virtuais: Como Caracterizá-los!?

Se por um lado a inclusão de alguns orbitais ocupados no espaço ativo pode ter alguma validação intuitiva na espectroscopia fotoeletrônica, por outro lado para os virtuais “que DEUS nos ajude”! Para os dois tipos de orbitais virtuais *V* ou *R* só mesmo a experiência da correlação dos resultados teóricos e das evidências experimentais da própria espectroscopia eletrônica de absorção é que de certa forma podem suportar que, por exemplo, para moléculas como Pirrol e 2H-Tetrazol, os orbitais π^* e a primeira série de *R* $3s$, $3p_i$ s e $3d_j$ s são indispensáveis na construção e caracterização dos primeiros estados excitados, o segundo capítulo do livro de Klessinger e Michl (1995) reúne um número de informações desta constatação em outros exemplos.

Contudo, a estrutura de *V* virtual não é tão complicada de se obter, pois podemos otimizar a partir de um cálculo *CASSCF* na definição do estado fundamental o grupo de orbitais: sistema π (ligantes e anti-ligantes) para o Pirrol e a conjugação π mais grupo n no 2H-Tetrazol. Os orbitais encontrados na solução auto-consistente é algo bastante similar aos ilustrados na *fig.* 16. E isso é realizado! Nessa otimização, a denominação usual segue a seguinte representação: Pirrol - *CASSCF*(6,5)/base³, ou seja, com o conjunto com 5 orbitais e 6 elétrons; e 2H-Tetrazol - *CASSCF*(12,8)/base.

A grande complicação está sem dúvida nos orbitais tipo *R*, já que não conseguiremos definir qualquer orbital pseudo-hidrogenóide apenas por um cálculo do estado fundamental. Neste caso, torna-se indispensável a inclusão dos estados excitados associados a cada orbital específico, quer dizer, se queremos estudar apenas os estados $3s$ de *R* devemos incluir apenas o orbital $3s$, ou se estamos interessados em estudar o conjunto de estados $3s$, $3p_x$ e $3d_{x^2-y^2}$, então serão incluídos apenas os seus respectivos orbitais. Porém, uma pergunta extremamente importante precisa ser feita: qual conjunto de orbital(is) virtual(is) deve(m) ser definido(s) e incluído(s) no processo

³A palavra genérica base é proposital, pois existe uma certa independência do conjunto atômico usuais - *Pople, Dunning, ANO* entre outras, e o conjunto de orbitais gerados sobretudo nas suas formas espaciais.

de otimização do sub-espço de interação de configurações, *MCSCF*!?

Respondendo de forma direta: na obtenção de um estado de R específico, a resposta é qualquer orbital!... Isso mesmo! qualquer orbital virtual pode ser colocado junto ao conjunto de orbitais de V para se iniciar o processo de otimização e obter o estado em questão. Mas, como qualquer orbital?... Como saberemos que estamos atingindo uma solução adequada do ponto de vista dos orbitais pseudo-hidrogenóides? A resposta para tal questão está necessariamente nas soluções geradas e analisadas a partir de critérios já definidos ou que necessitam ser definidos. E que critérios são estes, ou como podemos criá-los? Muitos pesquisadores deste tema comentam sobre algumas características importantes associadas à definição de um coerente orbital de R e, que características esse mesmo deve impor à função do estado que tal orbital esteja representando (GRIMME, 2004).

Na continuação desse capítulo vamos tentar entender estes critérios com um estudo bem simples caracterizando o primeiro estado de R do Pirrol. Baseando-se em vários estudos já realizados para essa molécula, destacamos dois teóricos: Roos et al. (2002) e Christiansen et al. (1999) que tentam esclarecer todas as variantes do complexo espectro eletrônico do Pirrol, discutindo portanto os diversos resultados teóricos e experimentais até o momento publicados. A grande maioria destes trabalhos identifica a primeira transição singleto-singleto do Pirrol em torno de ~ 5 eV como sendo associado a uma excitação do orbital HOMO ao orbital de R tipo $3s$.

Para o nosso caso, que aplicamos a molécula a simetria do grupo pontual C_{2v} , essa transição é representada por $\pi_{a_2}-3s(a_1)$, logo o primeiro estado excitado é de simetria A_2 . Essa transição analisada no contexto da representação do grupo pontual é proibida, ou seja, apresenta *FO* nula pois não existe componente do operador *momento de transição dipolar* nesta simetria, porém experimentalmente tem-se identificado a mesma com intensidade muito fraca, o que necessariamente deve estar associada ao caráter vibrônico de transições proibidas.

Para esse estudo em específico fora realizado um cálculo utilizando um espaço ativo contendo todos os *OMs* de V π (ocupados e virtuais), além deles, deve também ser incluído um orbital virtual que adquira (ou se transforme) após a otimização o caráter de $R - 3s$ e, a única exigência é que o mesmo seja da simetria A_1 (para os dados de entrada este orbital virtual é o décimo A_1 - o primeiro virtual). Na representação usual esse conjunto com 6 orbitais e 6 elétrons utilizado na otimização de dois estados é representado pela notação *SA-2-CASSCF*(6,6). Um adendo interessante é sobre a base *d'-aug'-cc-pVDZ* escolhida para realizar este estudo. Vamos entender a importância dessa base no próximo Capítulo. Porém, podemos adiantar que dentre as bases

atômicas estudadas a mesma apresentou resultados satisfatórios na descrição dos estados de R .

Na *tab. 3* estão mostrados as principais propriedades e características, as quais cremos serem essenciais na caracterização destes estados em questão, relativo a uma descrição teórica associada a uma transição vertical de um elétron que absorvendo um fóton passe do estado fundamental (F) para o estado de $R - 3s$. As propriedades caracterizadas são: energia total - coluna Energia (ua); energia de excitação vertical - coluna ΔE (eV); o valor esperado de $\langle r^2 \rangle$ (ua) e suas componentes; e a CSF de maior peso que define o estado - coluna Composição.

Uma característica própria que os principais especialistas na área afirmam sobre os estados de R é que os mesmos sempre são descritos por um caráter monoconfiguracional (excitação simples) bastante acentuado (GRIMME, 2004). Esse aspecto é mostrado na *tab. 3* na coluna Composição, a qual representa os percentuais de cada CSF na definição dos estados fundamental ou excitados. Analisando os valores obtidos percebe-se esse caráter de excitação simples bastante pronunciado no estado $1A_2$ e, justamente na transição $\pi_{a2}-10_{a1}(3s)$, com um peso de $\sim 90,4\%$. Comparando este valor com os pesos obtidos para as 36 $CSFs$ geradas a partir do espaço ativo utilizado, o qual foi condicionado às simetrias de spin singleto e da representação irredutível A_2 , pode-se observar o quão definido está esse estado, visto que as outras 35 $CSFs$ que compõem a função de onda na definição do estado $1A_2$, somam um total menor que $\sim 10\%$, sendo que os percentuais de cada uma delas são menores que $1,7\%$. A *tab. 4* mostra as $CSFs$ que contribuem com mais de 1% na construção destes dois estados.

Um fato peculiar na função de onda multiconfiguracional é que apesar de constituir-se por centenas de termos, às vezes milhares como veremos no capítulo 6, o que de certa forma tende a obscurecer as interpretações de fenômenos em termos mais fundamentais, ou seja, condicionar a uma análise em termos dos OMs . Porém, esta metodologia apresenta uma propriedade chamada peso configuracional, que dá a contribuição percentual de cada $CSFs$ na função de onda total e, assim, oferece uma saída para se ter, de forma aproximada, o entendimento da espectroscopia de absorção em termos de uma interação específica entre OMs .

Tabela 3: Descrição dos estados fundamental e primeiro estado excitado (R) do Pirrol via $SA-2-CASSCF(6,6)/d'-aug'-cc-pVDZ$.

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\langle r^2 \rangle$ (ua)	Composição
$1A_1 - F$	-208,87425		25,16	18,57	15,94	59,67	$\sim 0,932$ Camada Fechada
$1A_2 - R$	-208,71204	4,41	38,35	30,52	50,50	119,37	$\sim 0,904 \pi_{a2}-10_{a1}(3s)$

Uma outra propriedade teórica típica dos estados de R pode ser identificado no valor esperado do segundo momento cartesiano ($\langle x^2 \rangle$, $\langle y^2 \rangle$ e $\langle z^2 \rangle$), o qual permite caracterizar a natureza dos estados excitados a partir de sua extensão espacial. Os estados de R possuem uma extensão espacial bem maior se comparados aos estados de V (fundamental ou excitado) (MERCHÁN, 2000). O valor de $\langle r^2 \rangle$ (somatório das componentes) indica o quão difuso é esse estado $R - 3s$ se comparado ao estado fundamental (ver *tab.* 3). Essa propriedade é de certa forma plausível se analisada dentro do contexto do orbital *pseudo-hidrogenóide*, já que o estado de R pode ser entendido como resultado de excitar um elétron de um orbital ocupado da natureza molecular e situa-lo em um orbital de caráter puramente atômico, cuja natureza difusa faz com que o elétron “sinta” o restante da molécula como uma carga pontual, similar aos átomos hidrogenóides.

A última propriedade a ser analisada é justamente a energia de excitação vertical (ΔE). Neste cálculo, o valor obtido é inferior $\sim 0,8 eV$ se comparado ao valor experimental ($5,22 eV$ (BAVIA et al., 1976)). No entanto, esta parece ser uma situação comum nas estimativas das energias de excitação vertical dos estados de R obtidas através da metodologia *SA-CASSCF*, o que pode ser constatado nos trabalhos: Hashimoto, Nakano e Hirao (1998) que detalham a série de R do orbital HOMO do Benzeno e; Nakano et al. (1996) estudando as particularidades e semelhanças entre alguns anéis de cinco membros, Ciclopentadieno, Furano e Pirrol. Neste último trabalho, a energia do primeiro estado 1A_2 do Pirrol obtido pela metodologia *SA-CASSCF* é de $4,46 eV$ e, também corresponde a um estado de $R - 3s$. A diferença de $0,05$ pode estar associada ao largo conjunto de estados utilizado pelos autores, *SA-21-CASSCF* (espaço ativo: conjugação π e os de $R - 3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2}$). Contudo,

Tabela 4: Contribuição das *CSFs* maiores que 1% na definição dos estados fundamental ($1A_1$) e excitado ($1A_2$) de $R - 3s$. As notações: CF significa configuração de camada fechada, S - excitação simples e D - excitações duplas, T - triplas; quanto a numeração, 3 representa um orbital duplamente ocupado, 1 e 2 - apenas um elétron e 0 - nenhum elétron.

Estado	Tipo de <i>Exc.</i>	% das <i>CSFs</i>	Orbitais e Configurações					
			$\pi_{(b1)}$	$\pi_{(2b1)}$	$\pi_{(b1)}^*$	$\pi_{(a2)}$	$\pi_{(a2)}^*$	$3s(a1)$
$1A_1$	CF	93,2	3	3	0	3	0	0
	D	1,8	3	3	3	0	0	0
	D	1,6	3	1	2	1	2	0
$1A_2$	S	90,4	3	3	0	1	0	2
	T	1,7	3	0	0	3	2	1
	D	1,1	1	3	2	2	0	1
	D	1,0	2	3	1	2	0	1
	T	1,0	3	0	0	2	3	1

Tabela 5: Descrição dos estados fundamental (F) e primeiro estado excitado (R) da simetria B_2 via $SA-2-CASSCF(6,6)/d'-aug'-cc-pVDZ$.

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A ₁ - F	-208,87491		25,18	18,50	16,08	59,71		~0,932 Camada Fechada
1B ₂ - R	-208,68464	5,18	74,79	32,72	33,40	140,91	0,027	~0,908 $\pi_{a2-4b1}(3p_x)$

a correção definitiva para esta energia é obtida quando são incluídos os efeitos da correlação dinâmica (ver a *tab.* IV desta referência os resultados *MRMP* - *multireference Møller-Plesset perturbation theory*, no nosso caso o *MR-CISD*, como veremos mais adiante no capítulo 6).

Continuando com a descrição e caracterização de alguns estados de R do Pirrol, vamos agora construir e analisar as características particulares de um estado tipo $3p_x$. O estado que queremos estudar está associado a transição HOMO- $3p_x$. Os experimentalistas têm medido duas transições típicas caracterizadas como HOMO- $3p$, $\sim 5,86$ e $\sim 5,88$ eV (FLICKER; MOSHER; KUPPERMANN, 1976). Para os teóricos essas duas transição condicionado a simetria C_{2v} estão associadas as interações entre os orbitais $\pi_{a2-3p_x}(b1)$ e $\pi_{a2-3p_y}(b2)$, sendo portanto os primeiros estados singletos das simetrias B_2 e B_1 , respectivamente (a outra transição $3p_z(a1)$ é proibida pelo mesmo motivo que da transição $3s(a1)$).

A análise é similar a que foi feita para o estado $3s$ e os resultados obtidos para as propriedades estudadas estão colocados na *tab.* 5 (além das propriedades estudadas no caso anterior acrescentamos também a *FO*). Para esse cálculo específico fora utilizado um espaço ativo diferente do anterior, apesar de conter ainda os pares de orbitais moleculares de V tipo π , o orbital que representará após a otimização o orbital de R tipo $3p_x$ é de simetria diferente do $3s$. Assim, trocamos o orbital virtual de simetria A_1 por outro B_1 , porém, continuaremos com o mesmo espaço ativo representado por $SA-2-CASSCF(6,6)$.

De maneira geral, os resultados são bem similares aos obtidos na caracterização do estado $3s$ e, de forma similar, duas são as propriedades que definem bem o caráter $3p_x$ deste estado excitado: a extensão espacial e o peso da *CSF*. Quanto à extensão espacial é importante perceber que a componente $\langle x^2 \rangle$ associada a projeção x apresenta uma extensão acentuada quando comparada às outras projeções y e z . Todavia, tomando como referência os orbitais hidrogenóides, este resultado é de se esperar, pois, por exemplo, o *OA* p_x tem sua densidade eletrônica projetada ao longo do eixo x . Assim, o orbital pseudo-hidrogenóide $3p_x$ também terá. Esta relação pode ser generalizada para as outras direções dos estados $3p_i$, assim como para os orbitais $3d_j$.

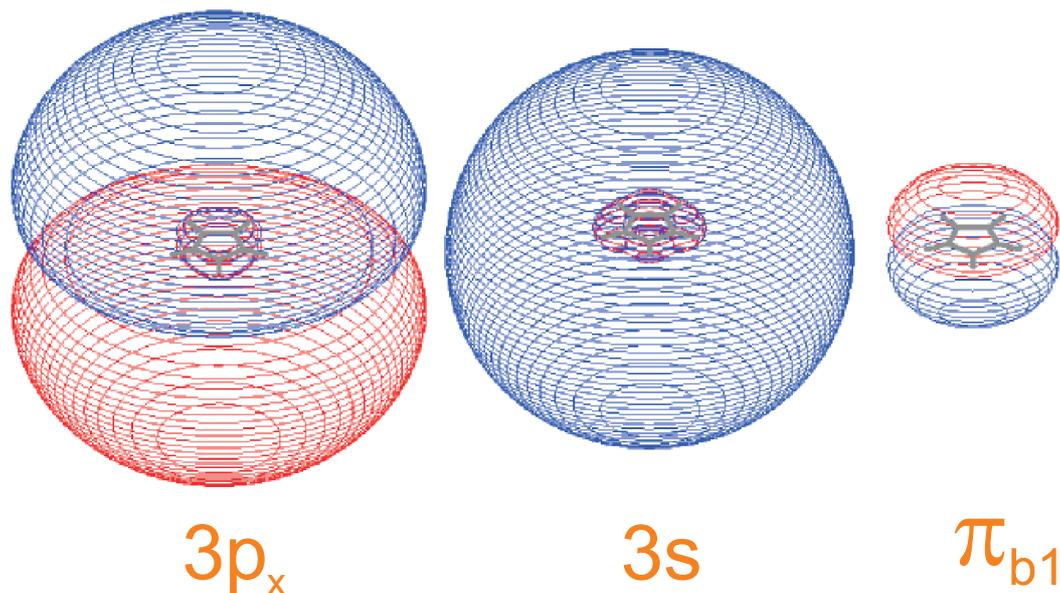


Figura 18: Mapas de contorno dos orbitais $3p_x$, $3s$ e π_{b1} obtidos nos cálculos *CASSCF* cujos os resultados estão nas *tab.s* 3 e 5. O programa *MOLDEN* foi utilizado na construção desses orbitais. Dois critérios são importantes na geração visual desses orbitais: o isovalor de contorno (contour value) = 0,0005 *ua* e a dimensão molecular em torno de um plano espacial de fundo pré-definido (edge) = 40 *ua*.

Para a outra propriedade peculiar dos estados de *R*, ou seja, o caráter monoconfiguracional, o mesmo é claramente evidenciado, visto que $\sim 90,8\%$ está associado à transição $\pi_{a2-4b1}(3p_x)$. Este percentual dentro do conjunto das 80 *CSFs* obtidas a partir do *SA-CASSCF* adaptadas às simetrias 1B_2 ganha a importância de definir o caráter do estado, visto que os outros percentuais das outras *CSFs* não são superiores a 1,6%.

As últimas propriedades que analisaremos são aquelas que podem ser indiretamente ou diretamente verificadas nos experimentos: ΔE e *FO*. O resultado obtido para a energia de excitação vertical é cerca de $\sim 0,7$ *eV* inferior se comparado ao valor experimental (5,86 *eV* (FLICKER; MOSHER; KUPPERMANN, 1976)). No entanto, a energia do primeiro 1B_2 do Pirrol obtido por Nakano et al. (1996) com a metodologia *SA-CASSCF* é de 5,48 *eV* e, representa também uma transição $\pi_{a2-3p_x}(b1)$. Com relação a *FO* o valor obtido 0,027 está muito próxima do resultado calculado por Nakano et al. (1996) de 0,024.

Para finalizar, analisaremos um aspecto que julgamos ser bastante importante e que geralmente não é explorado na literatura especializada: Os mapas de contornos dos orbitais de *R*. Como no nosso caso qualquer um dos orbitais virtuais é colocado na estrutura de otimização *CASSCF*, sendo que às vezes a única restrição na escolha do próprio é apenas na simetria, isso

se caso a molécula estiver adaptada a representação do grupo pontual, a análise portanto da forma espacial do orbital na solução obtida é um elemento importante tão quanto as outras propriedades. E para este nosso estudo didático representa a peça final do quebra cabeça de como caracterizar o orbital de R .

Na *fig. 18* mostramos os mapas de contorno dos orbitais de R gerados nos cálculos cujos resultados acabamos de discutir. Nesta figura é possível fazer uma comparação entre os orbitais de R e o de V tipo $\pi (B_1)$ em termos da dimensão e forma molecular. Um aspecto bastante interessante é com relação ao orbital de V que apresenta seus contornos em torno da dimensão molecular e forma bastante particular, ou seja, um típico OM de V . Enquanto que, analisando os orbitais de R encontramos justificativas para os termos difuso e pseudo-hidrogenóide. A segurança de que estamos obtendo algo coerente nestes mapas de contorno dos orbitais de R pode ser respaldada indiretamente pelos trabalhos: Kosugi (2005) que mostra os mapas de contorno de alguns orbitais de R para pequenas moléculas como: CH_4 , O_2 , CH_3F , CO_2 e N_2O ; e o de Sobolewski et al. (2002) que também mostra alguns mapas de contorno tipo $3s$ para o Pirrol, Fenol e Indol.

4.2 Restrições Adequadas Aplicadas ao Sub-Espaço de Interações de Configurações

Após toda esta análise minuciosa da importância dos OMs na construção do espaço ativo, outro ponto também bastante importante que diz respeito não mais aos orbitais, mas estando os mesmos escolhidos e caracterizados, como podemos (ou será que podemos) reduzir ao máximo o número de interações entre as configurações geradas por estes orbitais? Quer dizer, diminuir o número de $CSFs$ de forma adequada de modo que a função de onda agora restrita mantenha, ao menos qualitativamente, descrições razoáveis e similares se comparado a função de onda $CASSCF$.

A idéia desse estudo é baseada em um trabalho já realizado por Müller e Lischka (2001), no próprio, os autores apresentam um esquema geral e eficiente que permite tratar um largo número de estados excitados tanto de R como de V ao mesmo tempo nos níveis de teoria $MR-CISD$, $MR-CISD+Q$ e $MR-AQCC$. A base deste procedimento consiste na utilização de apenas uma fração das $CSFs$ da função de onda $CASSCF$, sendo que, para os níveis de teoria utilizados pelos autores, esta fração representa a função de onda de referência multiconfiguracional. Neste esquema, os orbitais do espaço ativo são divididos em dois grupos: os de V são colocados na

espaço CAS , enquanto que os quasi-hidrogenóides são agrupados no espaço AUX , sendo que apenas um elétron é excitado do espaço CAS para o AUX ($CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R)$). Segundo os criadores, o sucesso desta função de onda $RASSCF$ é reflexo do caráter essencialmente monoconfiguracional dos estados de R .

O esquema fora utilizado para calcular diversas propriedades: energia de excitação vertical, momento dipolar de transição, FO e vários cruzamentos evitados entre dez estados de R e cinco de V do Formaldeído. Esse mesmo protocolo fora mais tarde estendido com sucesso para a molécula do Trans-butadieno (MÜLLER; LISCHKA, 2004), no qual fora realizado uma descrição balanceada dos estados singletos mais baixos de caracteres V e R .

Baseando-se neste estudo, porém com mais variantes e utilizando apenas o método $SA-MCSCF$, para um espaço ativo e grupo de estados definidos, investigaremos o efeito da redução do conjunto de configurações na descrição das propriedades dos estados excitados e fundamental. O vínculo da restrição mais adequada e flexível está em se aproximar o máximo possível da descrição dada pela função de onda $SA-CASSCF$.

4.2.1 As Peculiaridades dos Estados Excitados Descritos pela Função de Onda $CASSCF$

Inicialmente realizamos para as duas moléculas cálculos $SA-CASSCF$ que servirão de base para as comparações. E para os dois casos moleculares foram escolhidos propositalmente um grupo de quatro estados com as características mais adversas possíveis, pois cremos que dessa maneira testaremos o quanto de flexibilidade é mantida no espaço de configurações restrito.

- i.* Pirrol - os estados escolhidos são: o estado fundamental, os dois de R já discutidos $\pi 3s$ e $\pi 3p_x$, e um estado excitado de V tipo $\pi\pi^*$. Adaptando todos estes estados a simetria do grupo pontual molecular C_{2v} são marcados como $1A_1$, $1A_2$, $1B_2$ e $2B_2$, respectivamente;
- ii.* 2H-Tetrazol - nesse caso todos os estados são de simetria A' (grupo pontual C_s) e multiplicidade singlete. Os estados estudados apresentam características similares ao caso do Pirrol, pois serão estudados os estados fundamental, $n3s$, $\pi 3p_z$ e $\pi\pi^*$.

Enquanto que para o Pirrol a escolha do grupo de estados tem suporte teórico e experimental, para o caso do 2H-Tetrazol a escolha é puramente baseada na solução dos quatro estados mais baixos obtidos na otimização $SA-4-CASSCF(10,12)/d'-aug'-cc-pVDZ$ condicionadas as simetrias $^1A'$. Como causa e conseqüência desses fatos: no Pirrol o espaço ativo compreende o

conjunto de orbitais π (três ocupados e dois desocupados), além obviamente dos dois orbitais virtuais de simetrias A_1 e B_1 , visando a descrição dos estados $3s$ e $3p_x$, ou seja, uma função de onda baseada no esquema $SA-4-CASSCF(7,6)/d'-aug'-cc-pVDZ$; para o 2H-Tetrazol o espaço ativo é um pouco maior, compreendendo o conjunto de cinco orbitais π , três orbitais n , e também dois orbitais virtuais de simetrias A' e A'' , que quando otimizados representaram os pseudo-hidrogenóides $3s$ e $3p_z$.

Os resultados estão listados nas *tab.s* 6 e 7. Como se percebe, continuamos com as mesmas propriedades já utilizadas na caracterização dos estados de R tipo $3s$ e $3p_x$ do Pirrol na secção anterior, a única diferença está na propriedades $\langle r^2 \rangle$, pois estamos utilizando a uma relação entre o estado fundamental e os estados excitados, $\Delta \langle r^2 \rangle$. Dentre as principais peculiaridades dos dois grupos de estados descritos para as duas moléculas destacamos:

i. Pirrol

1. Para os estados de R é interessante perceber as insignificantes modificações que ocorreram nas propriedades se comparamos as descrição $SA - 2$ e $SA - 4$, quer dizer, esses estados continuam ainda bem descritos, apesar do maior número de *CSFs* e estados na otimização da função de onda *CASSCF*;
2. Não temos dúvidas em afirmar que o estado $2B_2$ é um V tipo $\pi\pi^*$, pois a sua extensão espacial é muito menor que a dos de R , e $\sim 83\%$ desse estado está definido pela transição $\pi_{a2}-\pi_{b1}^*$. Além disso sua *FO* é uma ordem de grandeza maior que o de R , o que é comum para estes estados em moléculas orgânicas (MERCHÁN, 2000).

ii. 2H-Tetrazol

Tabela 6: Pirrol - resultados $SA-4-CASSCF(7,6)/d'-aug'-cc-pVDZ$ na descrição dos estados: $1^1A_1 - F$, $1^1A_2 - R$, $1^1B_2 - R$ e $2^1B_2 - V$. Em destaque na tabela temos o número total de *CSFs* (em subscrito para cada simetria) geradas a partir deste espaço ativo.

382 <i>CSFs</i> ($a_1=152$, $b_2=128$ e $a_2=102$)								
Estados	Energia (<i>ua</i>)	ΔE (<i>eV</i>)	$\langle x^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	$\langle y^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	$\langle z^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	<i>FO</i>	Composição
$1A_1 - F$	-208,86782		25,36	18,50	15,81			$\sim 0,934$ Camada Fechada
$1A_2 - R$	-208,70890	4,32	39,12	31,24	50,13	60,81	0,000	$\sim 0,913$ $\pi_{a2}-10_{a1}(3s)$
$1B_2 - R$	-208,68111	5,08	77,82	32,68	34,35	85,17	0,020	$\sim 0,914$ $\pi_{a2}-4_{b1}(3p_x)$
$2B_2 - V$	-208,58649	7,66	27,80	19,46	18,12	5,70	0,227	$\sim 0,827$ $\pi_{a2}-\pi_{b1}^*$

Tabela 7: 2H-Tetrazol - resultados $SA-4-CASSCF(12,10)/d'-aug'-cc-pVDZ$ para os estados mais baixos energeticamente de simetrias $^1A'$. Em destaque na tabela temos o número total de $CSFs$ geradas a partir deste espaço ativo.

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	6980 $CSFs$				FO	Composição
			$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)		
1A' - F	-256,847269		24,56	15,39	21,14			~0,898 Camada Fechada
2A' - V	-256,603166	6,64	25,13	16,06	21,43	1,53	0,043	~0,373 $\pi_3-\pi_4^*$ \ \sim 0,149 $\pi_2-\pi_4^*$
3A' - R	-256,560230	7,81	31,99	39,81	36,54	47,25	0,024	~0,824 $n_3-16a'(3s)$
4A' - R	-256,552675	8,02	33,63	28,23	55,87	56,63	0,065	~0,815 $\pi_3-6a''(3p_z)$

1. As propriedades $\Delta \langle r^2 \rangle$ e as $CSFs$ asseguram as classificações V ou R atribuída a cada estado descrito, no entanto, é peculiar o maior caráter perturbativo das configurações complementares, pois a configuração de camada fechada define $\sim 90\%$ do estado fundamental;
2. O estado $\pi\pi^*$ mostra propriedades bem diferente, pois é altamente multiconfiguracional sendo que as suas três maiores $CSFs$ definem apenas $\sim 65\%$ do caráter ($CSF_3 = \sim 0,112 \pi_2-\pi_5^*$, as outras duas estão indicadas na tabela). A sua FO é bem baixa para um típico $\pi\pi^*$ sendo do patamar dos de R .

Dentre os comentários realizados sobre as peculiaridades dos estados descritos para as duas moléculas, alguns aspectos merecem ainda um adendo: sendo essencialmente sobre o estado $\pi\pi^*$ do azol mais nitrogenado, visto que é bastante multiconfiguracional e mostra FO fraca.

Esta característica atípica dos peso das $CSFs$ na definição deste estado em questão não é privilégio apenas do 2H-Tetrazol. Na verdade, isso é comum aparecer em alguns estados $\pi\pi^*$ já identificado em algumas moléculas orgânicas: o Benzeno (HASHIMOTO; NAKANO; HIRAO, 1998); Furano e Ciclopentadieno (NAKANO et al., 1996) e até moléculas maiores como Bifenil (RUBIO et al., 1995) e Indol (SERRANO-ANDRÉS; ROOS, 1996).

Para explicarmos essa situação vamos utilizar como exemplo a molécula do Benzeno, a qual apresenta seu sistema de orbitais π distribuídos de forma simétrica: três π ocupados e três π^* desocupados. Nesse grupo os orbitais, os pares π_i, π_i^* são denominados de conjugados, consequência da relação entre as energias dos mesmo serem: $\epsilon_i = -\epsilon_i^* + constante$. Então, neste caso podemos pensar que a energia de uma excitação simples (configuração) resultado de uma transição $i-j^*$ é igual àquela obtida pela transição $j-i^*$. Assim, uma função de onda tipo $\pi\pi^*$ poderia ser escrita de forma aproximada por: $^1\chi = |(i-j^* \pm j-i^*)(\alpha\beta - \beta\alpha)|$. E

no caso Benzeno, a construção acontece realmente desta forma simétrica para alguns estados $\pi\pi^*$ (HASHIMOTO; NAKANO; HIRAO, 1998), por exemplo, $\sim 80\%$ do caráter do primeiro estado excitado 1^1B_{2u} (simetria D_{6h}) é dividido em 40% para cada transição $j-i^*$ e $i-j^*$. Logo, algum tipo de similaridade ocorre com o 2H-Tetrazol, pois quase $\sim 65\%$ envolve transições simples entre os orbitais HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1 do sistema π .

Quanto à *FO* é importante fazermos um adendo: Como conhecido e já destacado na 1ª secção do capítulo 3, o dipolo de transição ($|\langle\Psi_m|\hat{\mu}|\Psi_n\rangle|$) é extremamente importante pois dá conta da sobreposição das funções de onda dos estados fundamental e excitado (lembrar que estamos dentro do contexto da aproximação de *FC*), então quanto mais sobreposição maiores serão as intensidades de transição.

Tabela 8: 2H-Tetrazol e Pirrol - Contribuição de 93% das *CSF*s maiores que 1% na definição do estado de $V \pi\pi^*$. S - excitação simples e D - duplas; 3 - orbital duplamente ocupado, 1 e 2 - apenas um elétron e 0 - nenhum elétron.

2H-Tetrazol	$2A'(\pi - \pi^*)$	Orbitais de V e R									
Tipo de <i>Exc.</i>	% das <i>CSF</i>	n_1	n_2	n_3	π_1	π_2	π_3	π_4^*	π_5^*	$3s$	$3p_z$
S	37,3	3	3	3	3	3	1	2	0	0	0
S	14,9	3	3	3	3	1	3	2	0	0	0
S	11,1	3	3	3	3	1	3	0	2	0	0
D	4,6	3	3	3	3	3	0	1	2	0	0
S	4,4	3	3	3	3	3	1	0	2	0	0
D	4,0	3	3	3	3	0	3	1	2	0	0
S	3,3	3	3	3	3	1	3	0	0	0	2
D	2,6	3	3	3	3	1	2	0	3	0	0
D	2,3	3	3	3	3	1	2	1	2	0	0
D	2,3	3	3	3	1	2	3	3	0	0	0
S	2,2	3	3	3	1	3	3	2	0	0	0
D	1,6	3	3	3	3	3	0	3	0	0	0
D	1,5	3	3	3	3	1	2	3	0	0	0
D	1,4	3	3	3	1	3	2	1	2	0	0
Σ D	20,3										

Pirrol	$1B_2(\pi - \pi^*)$	Orbitais de V e R							
Tipo de <i>Exc.</i>	% das <i>CSF</i>	π_{b1}	π_{2b1}	π_{b1}^*	π_{a2}	π_{a2}^*	$3s$	$3p_x$	
S	82,7	3	3	1	2	0	0	0	
S	4,4	3	1	0	3	2	0	0	
S	3,8	1	3	3	0	2	0	0	
D	1,1	1	2	1	3	2	0	0	
S	1,0	3	3	0	1	0	0	2	
Σ D	1,1								

No contexto de uma função de onda *MCSCF*, os elementos de matriz que compoem a integral do dipolo de transição serão necessariamente interações entre as configurações e, duas são as principais configurações de excitação (com os pesos mais significativos) que compoem a construções dos estados excitados: simples e duplas. Esses dois tipos de configurações, quando em excesso na composição das *CSF*s mais relevantes, caracterizam dois tipos de estados excitados: os *iônicos* com alto percentual de excitação simples e os *covalentes* com rico caráter de excitações duplas. Portanto, alguns estados $\pi\pi^*$ apresentarem um número excessivo de configurações complementares de excitações duplas, o que geralmente implica em $|\langle CSF_m | \hat{\mu} | CSF_n \rangle|$ nulas e, assim podem apresentar *FO* em faixas próximas dos de *R* e $n\pi^*$. Já para os estados $\pi\pi^*$ *iônicos*, as *FO* geralmente são as maiores para os sistemas orgânicos em geral.

Na *tab. 8* mostramos os percentuais das *CSF*s maiores que 1% para o 2H-Tetrazol e Pirrol. Fazendo uma análise comparativa em relação aos percentuais já publicados para outras moléculas, como: o Furano, Ciclopentadieno Nakano et al. (1996) e Benzeno Hashimoto, Nakano e Hirao (1998). Analisando estes percentuais encontramos justificativas para caracterizar o estado $\pi\pi^*$ do 2H-Tetrazol como *covalente*, visto que seu percentual de excitações duplas é em torno de $\sim 20\%$ assim como no caso destas outras moléculas.

4.2.2 Condicionando os Orbitais de *R* e *V* no Espaço *RASSCF*

Depois desta análise detalhada da construção e caracterização via *CASSCF* de quatro estados excitados do Pirrol e 2H-Tetrazol, ou seja, depois de entender bem a solução *SA-CASSCF* resultante, vamos agora realizar as restrições no espaço das *CSF*s. Em síntese podemos distribuir as diversas restrições realizadas neste estudo em dois grupos principais:

- i.* Orbitais de *V* ocupados no espaço *RAS* (π - Pirrol; π e n - 2H-Tetrazol) e os desocupados de *V* (π^*) e de *R* ($3s$ e $3p_i$, $i = x$ - Pirrol e $i = z$ - 2H-Tetrazol) estão colocados no espaço auxiliar *AUX*. Assim, as configurações são obtidas a partir do esquema $RAS \xrightarrow{ne^-} AUX$, com $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ e e^- - elétrons;
- ii.* Similar ao que fora feito por Müller e Lischka (2001), colocando os orbitais de *V* ocupados e desocupados no espaço *CAS*, enquanto que os pseudo-hidrogenóides foram incluídos no espaço *AUX*. Assim, na construção da função de onda, as *CSF*s foram obtidas a partir do esquema $CAS(V) \xrightarrow{ne^-} AUX(R)$, com $n = 1, 2, 3$ e e^- - elétrons;

Os resultados obtidos estão colocados nas *tab.*'s 9 e 10 para o Pirrol e 11 e 12 para o 2H-Tetrazol, no final deste capítulo. Estas tabelas estão divididas de acordo com os dois grupos principais definidos acima.

Aesar de parecer óbvio que a *SA-CASSCF* represente a melhor estrutura possível de construção da função de onda multiconfiguracional, é sensato pensar que o vínculo para o melhor conjunto restrito está em se aproximar o máximo possível da descrição *SA-CASSCF*. Portanto, com o intuito de imitar a descrição da função de onda *SA-CASSCF* é que se compara cada grupo restrito:

- i. *tab.* 9 - Nesse espaço restrito no qual não se diferencia o tratamento dos orbitais desocupados de V e R , de uma maneira geral as descrições não são satisfatórias quando comparadas as *SA-CASSCF*. As expansões geradas pelos pares de buracos-elétrons 5, 4 ou 3 descrevem bem a maioria das propriedades, no entanto, o que se percebe é que os pesos e os caracteres das *CSFs* são bastante alterados, isto é, as configurações que definem o caráter dos estados, sendo antes bem definidas, perdem todo o significado, pois por exemplo, o estado fundamental antes com $\sim 94\%$ de camada fechada na função de onda *CASSCF* passar a ser descrito por uma configuração $\sim 0,382 \pi_{2b1} - \pi_{b1}^*$ nesta função de onda restrita, o que é absurdo! (não conseguimos uma explicação para tal fato). Todas as propriedades obtidas pelas expansões $n = 2$ e 1 não se assemelham àquelas obtidas pelo espaço completo. A modificação mais forte está no espaço $RAS \xrightarrow{1e^-} AUX$ pois não conseguimos mais caracterizar o estado $\pi\pi^*$, ao invés disso outro estado de R tipo $3d_{xz}$ aparece. Na verdade, o acontecido foi que o orbital virtual de V tipo π^* se transformou, no processo de otimização, no orbital de R tipo $3d_{xz}$;
- ii. *tab.* 10 - Já para esse conjunto de *SA-RASSCF* as descrições de uma maneira geral são bem similares ao conjunto completo. A situação mais interessante é que podemos diminuir ao máximo as excitações para o espaço que contém os orbitais quasi-hidrogenóides, quer dizer, o número total de 382 *CSFs* no *SA-CASSCF* é reduzido para 161 na construção *SA-RASSCF* - $CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R)$;
- iii. *tab.* 11 - no espaço $RAS \xrightarrow{ne^-} AUX$ as descrições são bastante similares quando $n > 3$ e bastante ruins quando $n \leq 3$. Para a situação limite de $n = 3$ apesar de a maioria das propriedades como ΔE , $\Delta \langle r^2 \rangle$, e FO apresentarem valores aceitáveis, no entanto a propriedade que define o caráter do estado perde em definição, quer dizer, os estados aumentam consideravelmente o peso multiconfiguracional. Quando n é reduzido para 2

as perturbações são bem consideráveis nas propriedades ΔE e FO , sendo que a situação mais brusca é que não conseguimos mais definir o estado de R tipo $3p_z$, ao invés disso, um outro estado $\pi\pi^*$ é obtido. Por fim, para $n = 1$, apesar de manter os estados bem definidos, duas propriedades ΔE e FO sofrem modificados consideráveis, o que também compromete esse espaço restrito;

iv. tab. 12 - Para esse espaço restrito que separa a estrutura de V dos pseudo-hidrogenóides, os resultados obtidos são muito bons novamente, pois para todos os valores de n estudados as descrições são em geral equivalentes. No caso mais notável, em que há uma máxima redução, $n = 1$, o número $CSFs$ se reduz de 6980 para 1184, ou seja, quase 6 vezes menor.

Para finalizar essa discussão sobre qual estrutura $SA-RASSCF$ demonstra a melhor relação custo benefício vamos observar o comportamento de duas das quatro propriedades estudadas, ΔE e FO . A *fig. 19* mostra como essas propriedades são alteradas à medida que diminuimos o número de $CSFs$. A idéia é ter uma visão conjunta (Pirrol e 2H-Tetrazol) de que tipo de

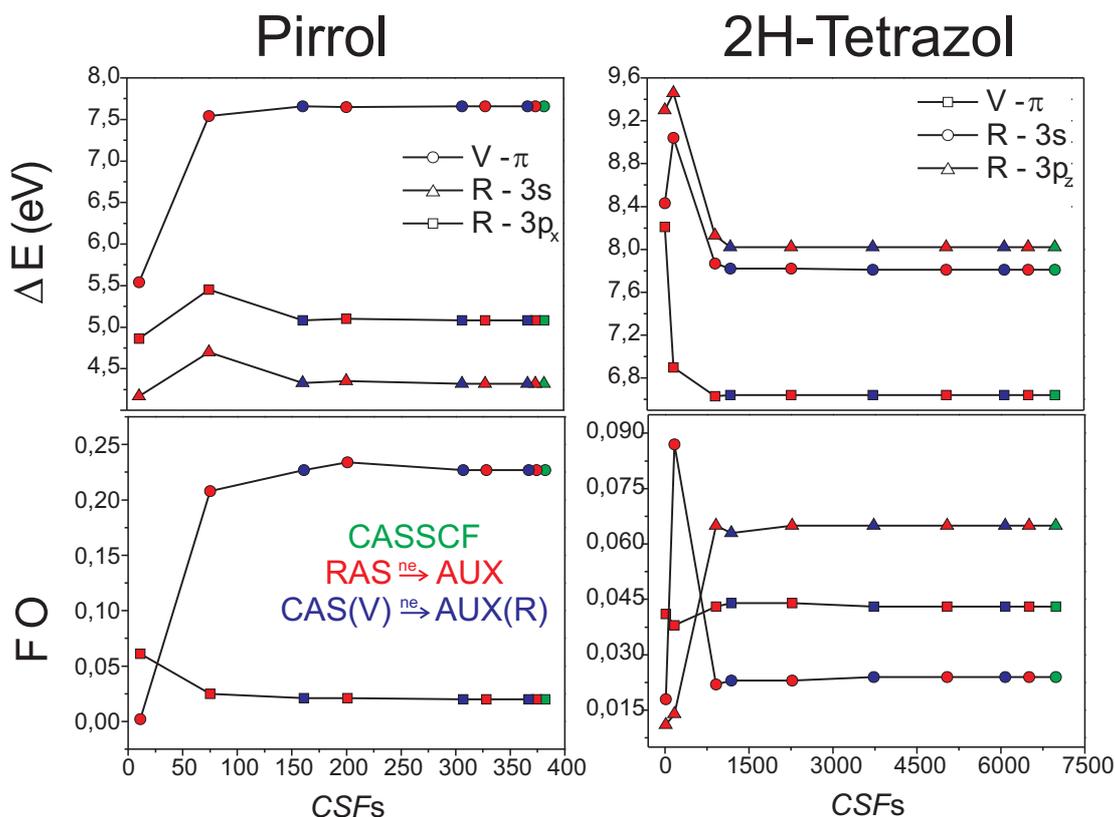


Figura 19: Comportamento das propriedades ΔE e FO em função do número total de $CSFs$ para as moléculas em estudo, Pirrol e 2H-Tetrazol, os dados são obtidas a partir das *tab.s* 6, 7, 9, 10, 11 e 12.

reduções podemos realizar no espaço de configurações sem que comprometamos a descrição de referência *SA-CASSCF*. É importante também fazer a ressalva que devemos não apenas se basear nestas propriedades, mas os valores de $\Delta\langle r^2 \rangle$ e os pesos e caracteres das *CSFs* são tão essenciais quanto.

Nesta *fig. 19* não resta dúvidas que a expansão resultante do esquema $CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R)$ representa um espécie de limite (ou quase próximo do limite, não dá para precisar!) do número máximo de reduções que podemos fazer no sub-espço completo sem necessariamente perder na descrição das propriedades relativas ΔE (ver figura) e $\Delta\langle r^2 \rangle$ (ver tabelas) ou da absoluta *FO* (ver figura), ou até mesmo das *CSFs* que definem o estado (ver tabelas).

Como Müller e Lischka (2001) sugerem, essa proposta de separar os orbitais de *V* e *R* em espaços diferentes parece ser uma boa receita. É justamente esse tipo de construção das funções $CAS(V) \xrightarrow{ne^-} AUX(R)$ que manteremos daqui por diante, por exemplo na definição da função de referência para a expansão *MR-CISD* no capítulo 6.

Tabela 9: Pirrol - resultados $SA-4-RASSCF(7,6)(RAS \xrightarrow{ne^-} AUX)/d'$ -aug'-cc-pVDZ para os estados: $1A_1$, $1A_2$, $1B_2$ e $2B_2$. Em destaque na tabela temos o número total de $CSFs$ (em subscrito para cada simetria) geradas a partir desse espaço ativo.

$RAS \xrightarrow{5e^-} AUX - 374 CSFs$ ($a_1=147, b_2=126$ e $a_2=101$)								
Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
$1A_1 - F$	-208,86782		25,36	18,50	15,81			$\sim 0,382 \pi_{2b_1} - \pi_{b_1}^*$
$1A_2 - R$	-208,70890	4,32	39,12	31,24	50,13	60,81	0,000	$\sim 0,341 \pi_{2b_1}, \pi_{a_2} - \pi_{b_1}^*, 10_{a_1} (3s)$
$1B_2 - R$	-208,68111	5,08	77,82	32,68	34,35	85,17	0,020	$\sim 0,343 \pi_{a_2} - 4_{b_1} (3p_x)$
$2B_2 - V$	-208,58649	7,66	27,80	19,46	18,12	5,70	0,227	$\sim 0,376 \pi_{a_2} - \pi_{b_1}^*$

$RAS \xrightarrow{4e^-} AUX - 328 CSFs$ ($a_1=130, b_2=110$ e $a_2=88$)								
Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
$1A_1 - F$	-208,86782		25,36	18,50	15,81			$\sim 0,382 \pi_{2b_1} - \pi_{b_1}^*$
$1A_2 - R$	-208,70890	4,32	39,12	31,24	50,13	60,81	0,000	$\sim 0,341 \pi_{2b_1}, \pi_{a_2} - \pi_{b_1}^*, 10_{a_1} (3s)$
$1B_2 - R$	-208,68111	5,08	77,82	32,68	34,35	85,17	0,020	$\sim 0,343 \pi_{a_2} - 4_{b_1} (3p_x)$
$2B_2 - V$	-208,58649	7,66	27,80	19,46	18,12	5,70	0,227	$\sim 0,376 \pi_{a_2} - \pi_{b_1}^*$

$RAS \xrightarrow{3e^-} AUX - 201 CSFs$ ($a_1=80, b_2=70$ e $a_2=51$)								
Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
$1A_1 - F$	-208,86758		25,36	18,50	15,81			$\sim 0,375 \pi_{2b_1} - \pi_{b_1}^*$
$1A_2 - R$	-208,70776	4,35	39,25	31,43	50,05	61,07	0,000	$\sim 0,346 \pi_{2b_1}, \pi_{a_2} - \pi_{b_1}^*, 10_{a_1} (3s)$
$1B_2 - R$	-208,68019	5,10	78,10	32,79	34,40	85,62	0,021	$\sim 0,341 \pi_{2b_1}, \pi_{a_2} - \pi_{b_1}^*, 4_{b_1} (3p_x)$
$2B_2 - V$	-208,58629	7,65	27,87	19,47	18,17	5,84	0,234	$\sim 0,394 \pi_{a_2} - \pi_{b_1}^*$

$RAS \xrightarrow{2e^-} AUX - 75 CSFs$ ($a_1=35, b_2=26$ e $a_2=14$)								
Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
$1A_1 - F$	-208,86103		25,47	18,46	15,79			$\sim 0,816$ Camada Fechada
$1A_2 - R$	-208,68847	4,70	39,33	31,43	49,94	60,99	0,000	$\sim 0,765 \pi_{a_2} - 10_{a_1} (3s)$
$1B_2 - R$	-208,66075	5,45	78,77	32,98	34,56	86,60	0,025	$\sim 0,799 \pi_{a_2} - 4_{b_1} (3p_x)$
$2B_2 - V$	-208,58410	7,54	28,64	19,56	18,69	7,18	0,208	$\sim 0,664 \pi_{a_2} - \pi_{b_1}^*$

$RAS \xrightarrow{1e^-} AUX - 11 CSFs$ ($a_1=6, b_2=4$ e $a_2=1$)								
Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
$1A_1 - F$	-208,82112		26,34	18,64	15,45			$\sim 0,960$ Camada Fechada
$1A_2 - R$	-208,66780	4,17	41,15	33,65	47,70	62,07	0,000	$\sim 1,000 \pi_{a_2} - 10_{a_1} (3s)$
$1B_2 - R$	-208,64259	4,86	77,85	32,66	33,07	83,15	0,061	$\sim 0,944 \pi_{a_2} - 3_{b_1} (3p_x)$
$2B_2 - R$	-208,61764	5,54	87,05	33,95	75,85	136,41	0,002	$\sim 0,945 \pi_{a_2} - 4_{b_1} (3d_{xz})$

Tabela 10: Pirrol - resultados $SA\text{-}4\text{-}RASSCF(7,6)(CAS(V) \xrightarrow{ne^-} AUX(R))/d'\text{-}aug'\text{-}cc\text{-}pVDZ$ para os estados: 1^1A_1 , 1^1A_2 , 1^1B_2 e 2^1B_2 . Em destaque na tabela temos o número total de $CSFs$ (em subscrito para cada simetria) geradas a partir desse espaço ativo.

$CAS(V) \xrightarrow{3e^-} AUX(R) - 367 CSFs_{(a1=143, b2=122 e a2=102)}$								
Estados	Energia (<i>ua</i>)	ΔE (<i>eV</i>)	$\langle x^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	$\langle y^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	$\langle z^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	<i>FO</i>	Composição
1A ₁ - F	-208,86782		25,36	18,50	15,81			~0,932 Camada Fechada
1A ₂ - R	-208,70891	4,32	39,12	31,25	50,13	60,82	0,000	~0,913 $\pi_{a2}\text{-}10_{a1}(3s)$
1B ₂ - R	-208,68111	5,08	77,82	32,68	34,35	85,18	0,020	~0,906 $\pi_{a2}\text{-}4_{b1}(3p_x)$
2B ₂ - V	-208,58649	7,66	27,80	19,46	18,12	5,71	0,227	~0,819 $\pi_{a2}\text{-}\pi_{b1}^*$

$CAS(V) \xrightarrow{2e^-} AUX(R) - 307 CSFs_{(a1=123, b2=102 e a2=82)}$								
Estados	Energia (<i>ua</i>)	ΔE (<i>eV</i>)	$\langle x^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	$\langle y^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	$\langle z^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	<i>FO</i>	Composição
1A ₁ - F	-208,86782		25,36	18,50	15,81			~0,932 Camada Fechada
1A ₂ - R	-208,70890	4,32	39,12	31,25	50,13	60,82	0,000	~0,913 $\pi_{a2}\text{-}10_{a1}(3s)$
1B ₂ - R	-208,68111	5,08	77,83	32,69	34,35	85,19	0,020	~0,906 $\pi_{a2}\text{-}4_{b1}(3p_x)$
2B ₂ - V	-208,58649	7,66	27,80	19,46	18,12	5,71	0,227	~0,820 $\pi_{a2}\text{-}\pi_{b1}^*$

$CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R) - 161 CSFs_{(a1=67, b2=58 e a2=36)}$								
Estados	Energia (<i>ua</i>)	ΔE (<i>eV</i>)	$\langle x^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	$\langle y^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	$\langle z^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (<i>ua</i>)	<i>FO</i>	Composição
1A ₁ - F	-208,86781		25,36	18,50	15,81			~0,932 Camada Fechada
1A ₂ - R	-208,70870	4,33	39,05	31,28	50,27	60,93	0,000	~0,913 $\pi_{a2}\text{-}10_{a1}(3s)$
1B ₂ - R	-208,68107	5,08	78,25	32,88	34,43	85,89	0,021	~0,907 $\pi_{a2}\text{-}4_{b1}(3p_x)$
2B ₂ - V	-208,58649	7,66	27,80	19,46	18,12	5,71	0,227	~0,820 $\pi_{a2}\text{-}\pi_{b1}^*$

Tabela 11: 2H-Tetrazol - resultados $SA-4-RASSCF(12,10)(RAS \xrightarrow{ne^-} AUX)/d'-aug'-cc-pVDZ$ para os estados de simetrias $^1A'$. Em destaque temos o número total de $CSFs$.

$RAS \xrightarrow{6e^-} AUX - 6503 CSFs$								
Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A' - F	-256,84727		24,56	15,39	21,14			~0,898 Camada Fechada
2A' - V	-256,60317	6,64	25,13	16,06	21,43	1,53	0,043	~0,373 $\pi_3-\pi_4^* \setminus \sim 0,149 \pi_2-\pi_4^*$
3A' - R	-256,56023	7,81	31,99	39,81	36,54	47,25	0,024	~0,824 $n_3-16a'(3s)$
4A' - R	-256,55268	8,02	33,63	28,23	55,87	56,63	0,065	~0,815 $\pi_3-6a''(3p_z)$

$RAS \xrightarrow{5e^-} AUX - 5043 CSFs$								
Estados	Energia	ΔE	$\langle x^2 \rangle$	$\langle y^2 \rangle$	$\langle z^2 \rangle$	$\Delta \langle r^2 \rangle$	FO	Composição
1A' - F	-256,84727		24,56	15,39	21,14			~0,898 Camada Fechada
2A' - V	-256,60317	6,64	25,13	16,06	21,43	1,53	0,043	~0,373 $\pi_3-\pi_4^* \setminus \sim 0,149 \pi_2-\pi_4^*$
3A' - R	-256,56023	7,81	31,99	39,81	36,54	47,25	0,024	~0,824 $n_3-16a'(3s)$
4A' - R	-256,55268	8,02	33,63	28,23	55,87	56,63	0,065	~0,815 $\pi_3-6a''(3p_z)$

$RAS \xrightarrow{4e^-} AUX - 2275 CSFs$								
Estados	Energia	ΔE	$\langle x^2 \rangle$	$\langle y^2 \rangle$	$\langle z^2 \rangle$	$\Delta \langle r^2 \rangle$	FO	Composição
1A' - F	-256,84724		24,56	15,39	21,14			~0,706 Camada Fechada
2A' - V	-256,60316	6,64	25,12	16,06	21,41	1,51	0,044	~0,221 $\pi_3-\pi_4^* \setminus \sim 0,133 \pi_2-\pi_4^*$
3A' - R	-256,55985	7,82	32,02	39,81	36,55	47,29	0,023	~0,660 $n_3-16a'(3s)$
4A' - R	-256,55243	8,02	33,66	28,23	55,94	56,75	0,065	~0,519 $\pi_3-6a''(3p_z)$

$RAS \xrightarrow{3e^-} AUX - 909 CSFs$								
Estados	Energia	ΔE	$\langle x^2 \rangle$	$\langle y^2 \rangle$	$\langle z^2 \rangle$	$\Delta \langle r^2 \rangle$	FO	Composição
1A' - F	-256,84545		24,57	15,36	21,15			~0,841 Camada Fechada
2A' - V	-256,60188	6,63	25,10	15,95	21,30	1,27	0,043	~0,342 $\pi_3-\pi_4^* \setminus \sim 0,160 \pi_2-\pi_4^*$
3A' - R	-256,55611	7,87	32,74	39,11	37,52	48,30	0,022	~0,869 $n_3-16a'(3s)$
4A' - R	-256,54656	8,13	33,90	28,27	56,66	57,76	0,065	~0,786 $\pi_3-6a''(3p_z)$

$RAS \xrightarrow{2e^-} AUX - 169 CSFs$								
Estados	Energia	ΔE	$\langle x^2 \rangle$	$\langle y^2 \rangle$	$\langle z^2 \rangle$	$\Delta \langle r^2 \rangle$	FO	Composição
1A' - F	-256,85035		25,11	15,91	21,49			~0,853 Camada Fechada
2A' - V	-256,59686	6,90	25,66	16,44	21,29	0,87	0,038	~0,330 $\pi_3-\pi_4^* \setminus \sim 0,122 \pi_2-\pi_5^*$
3A' - V	-256,51795	9,04	25,94	16,71	21,73	1,87	0,087	~0,408 $\pi_2-\pi_4^* \setminus \sim 0,137 \pi_3-\pi_5^*$
4A' - R	-256,50267	9,46	32,57	39,80	36,37	46,23	0,014	~0,729 $n_3-16a'(3s)$

$RAS \xrightarrow{1e^-} AUX - 13 CSFs$								
Estados	Energia	ΔE	$\langle x^2 \rangle$	$\langle y^2 \rangle$	$\langle z^2 \rangle$	$\Delta \langle r^2 \rangle$	FO	Composição
1A' - F	-256,79173		24,63	15,12	21,50			~0,805 Camada Fechada
2A' - V	-256,49000	8,21	26,35	15,89	22,61	3,60	0,041	~0,713 $\pi_3-\pi_4^*$
3A' - R	-256,48179	8,43	33,44	39,61	38,29	50,10	0,018	~0,986 $n_3-16a'(3s)$
4A' - R	-256,45006	9,30	37,63	29,94	65,43	71,75	0,011	~0,847 $\pi_3-6a''(3p_z)$

Tabela 12: 2H-Tetrazol - resultados $SA\text{-}4\text{-}RASSCF(12,10)(CAS(V) \xrightarrow{ne^-} AUX(R))/d'\text{-}aug'\text{-}cc\text{-}pVDZ$ para os estados de simetrias $^1A'$. Em destaque temos o número total de $CSFs$.

$CAS(V) \xrightarrow{3e^-} AUX(R) - 6080 CSFs$								
Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\langle \Delta r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A' - F	-256,84727		24,56	15,39	21,14			$\sim 0,889$ Camada Fechada
2A' - V	-256,60317	6,64	25,13	16,06	21,43	1,53	0,043	$\sim 0,367 \pi_3\text{-}\pi_4^* \setminus \sim 0,151 \pi_2\text{-}\pi_4^*$
3A' - R	-256,56023	7,81	31,99	39,80	36,54	47,24	0,024	$\sim 0,821 n_3\text{-}16a'(3s)$
4A' - R	-256,55267	8,02	33,63	28,23	55,87	56,63	0,065	$\sim 0,792 \pi_3\text{-}6a''(3p_z)$

$CAS(V) \xrightarrow{2e^-} AUX(R) - 3728 CSFs$								
Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\langle \Delta r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A' - F	-256,84727		24,56	15,39	21,14			$\sim 0,889$ Camada Fechada
2A' - V	-256,60316	6,64	25,13	16,06	21,43	1,53	0,043	$\sim 0,367 \pi_3\text{-}\pi_4^* \setminus \sim 0,151 \pi_2\text{-}\pi_4^*$
3A' - R	-256,56023	7,81	32,00	39,81	36,54	47,26	0,024	$\sim 0,820 n_3\text{-}16a'(3s)$
4A' - R	-256,55267	8,02	33,63	28,23	55,88	56,65	0,065	$\sim 0,792 \pi_3\text{-}6a''(3p_z)$

$CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R) - 1184 CSFs$								
Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\langle \Delta r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A' - F	-256,84710		24,56	15,38	21,13			$\sim 0,896$ Camada Fechada
2A' - V	-256,60293	6,64	25,11	16,02	21,39	1,46	0,044	$\sim 0,372 \pi_3\text{-}\pi_4^* \setminus \sim 0,151 \pi_2\text{-}\pi_4^*$
3A' - R	-256,55978	7,82	32,24	40,16	36,82	48,16	0,023	$\sim 0,828 n_3\text{-}16a'(3s)$
4A' - R	-256,55237	8,02	33,84	28,43	56,63	57,84	0,063	$\sim 0,795 \pi_3\text{-}6a''(3p_z)$

5 *A Influência da Base Atômica na Descrição dos Estados Excitados*

Nesse capítulo será apresentado um estudo sistemático sobre a influência de diferentes tipos de funções de base atômica na construção de uma função de onda multiconfiguracional (*MCSCF*) que tenha por finalidade descrever adequadamente vários tipos de estados eletrônicos fundamental e excitados.

Para alguns especialistas na área como: Roos (2005), Schmidt e Gordon (1998), e Celani e Werner (2003) a caracterização de um grupo de estados fundamental e excitados que contenham elementos com propriedades distintas (*R* e *V*) é bastante complicado, não apenas no que diz respeito a escolha e autenticação do espaço ativo como mostramos no capítulo 4, mas também com relação ao número de estados incluídos no procedimento *SA-CASSCF* (ou *SA-RASSCF*) e aos tipos de funções de base atômica escolhidas para tal caracterização.

Um exemplo interessante é na própria molécula do pirrol, pois como já comentamos na introdução, a caracterização das bandas de absorção do espectro desta molécula é ainda um questão não resolvida. De um ponto de vista teórico, o problema essencialmente está no cálculo da transição π - π^* de simetria 1B_2 . O resultado *CASPT2* calcula essa transição dentro da faixa de 5,8-6,0 eV. Por outro lado, a grande variedade de outros métodos teóricos *ab initio*, dentre os quais incluímos o *MRCI*, *EOM-CC*, *SAC-CI*, *CC3* e *TD-DFT* têm predito essa mesma transição na faixa 6,5-6,8 eV, o trabalho de Barbatti et al. (2006) reúne estes resultados.

Para Celani e Werner (2003) o principal problema está numa suposta mistura de caráter *V-R* na função de referência *MCSCF*, consequência de uma acidental degenerescência entre os estados de *R* e *V*.

Este tipo de problema não é apenas uma peculiaridade do Pirrol, na verdade levou-se bastante tempo para ser entendido e resolvido em polienos básicos como Eteno e Butadieno. Desde os primeiros trabalhos teóricos de cálculos *ab initio* com a finalidade de estudar os estados

excitados desses políenos, por exemplo no trabalho de Dunning, Hunt e Goddard (1969), esse caráter já era evidenciado em alguns estados $\pi\pi^*$. Contudo, alguns trabalhos no final da década passada diagnosticaram esta mistura como artificialidade computacional, (MÜLLER; DALLOS; LISCHKA, 1999) e (MÜLLER; LISCHKA, 2004) para Eteno e Butadieno, respectivamente.

A prática tem mostrado como de certa forma resolver ou evitar esse tipo de situação, por exemplo, os autores Celani e Werner (2003) sugerem duas formas que, quando bem conduzidas, podem fornecer bons resultados:

- i.* A primeira delas é construir a função de referência *CASSCF* (ou *RASSCF*) que contemple os dois tipos de estados, com o máximo de cuidado possível. Nesse caso, cuidado significa: largo espaço ativo, funções de base atômica com número adequado de difusas e um grande número de estados no procedimento *SA*. Além disso, é indispensável uma criteriosa e cuidadosa análise das várias propriedades que possam servir para caracterizar um estado excitado teoricamente (todas aquelas que utilizamos no capítulo 4);
- ii.* Uma outra alternativa é calcular separadamente os estados de *V* dos de *R*. Nessa situação, devem-se utilizar construções do espaço ativo e funções de bases condicionadas as características de cada grupo. Por exemplo, para o grupo *V* devem ser excluídos os expoentes atômicos que aumentam os aspectos de extensão espacial dos orbitais, pois assim os estados de *R* se encontraram mais altos em energia, inibindo portanto as possíveis mesclas (esse tipo de construção foi utilizado por Fulscher, Andersson e Roos (1992) para o cálculo dos estados excitados dos Azobenzenos - Piridina, Pirazina e outras). Já no caso de *R* a receita é inversa, ou seja, deve-se incluir um adequado conjunto de expoentes para aumentar a extensão espacial ao máximo.

Nesse capítulo vamos utilizar o primeiro procedimento, isto é, encontrar uma única função de onda de multiconfiguracional, otimizada no nosso caso com a estrutura *SA-RASSCF*(*CAS*(*V*) $\xrightarrow{1e^-}$ *AUX*(*R*)), que descreva de forma balanceada os diversos tipos de estados fundamental e excitados. A função de onda *RASSCF* que construiremos contempla o requisito largo espaço ativo e, além disso, estudaremos um conjunto extenso de estados eletrônicos, por exemplo, para o 2H-Tetrazol utilizaremos um espaço ativo contendo doze orbitais e doze elétrons e estudaremos quinze estados fundamental e excitados. Logo, o estudo será baseado na influência da função de base atômica na descrição dos estados.

O que procuramos na base atômica portanto pode ser resumida em duas características principais: (*i*) ser suficientemente flexível e adequada para englobar as características dos es-

tados numa única função de onda e, que evite as misturas de comportamento V - R ; (ii) ser construída pelo menor número de expoentes possíveis, devido a demanda computacional.

As discussões e resultados serão desenvolvidas separadamente para cada sistema molecular e apresentadas nas secções a seguir. Mas, inicialmente é essencial entendermos basicamente as principais diferenças das bases utilizadas.

5.1 Bases Atômicas Utilizadas

O estudo é centralizado nas variante obtidas a partir da base atômica clássica de *Dunning*, *cc-pVDZ* (*correlation consistent polarized Valence Double Zeta*): *aug'-cc-pVDZ*, *aug-cc-pVDZ*, *d'-aug'-cc-pVDZ*, *d'-aug-cc-pVDZ* e *d-aug-cc-pVDZ*, além de uma comparação inicial com a base de *Pople 6-31++G*** somente para o Pirrol.

A base de *Pople* e a *cc-pVDZ* de *Dunning* apresentam suas estruturas construtiva já bem difundida na literatura, com seu grupo de primitivas e contrações bem definidos (JENSEN, 2007). Apesar disso, as variações dessa última merecem uma descrição um pouco mais detalhada.

O prefixo *aug* representa a adição de funções difusas da seguinte forma: Para o átomo H representa a adição de difusas com caráter s e p ; já para os átomos de segundo período (C e N) significa a inclusão de funções difusas tipo s , p e d .

A função *d-aug-cc-pVDZ* significa duplicar todas as difusas da estrutura *aug*, ou seja, $2s$,

Tabela 13: As construções padrões para os átomos C , N e H do grupo de primitivas, das contrações e do grupo de difusas para as bases *cc-pVDZ* e *6-31G***.

Grupo (Elemento)	Primitivas	Contração	Difusas	Tipo
<i>cc-pVDZ</i> (H) <i>cc-pVDZ</i> (N e C)	(4s1p) (9s4p1d)	[2s1p] [3s2p1d]	<i>aug'</i> (H)	(1s)
			<i>aug'</i> (N e C)	(1s1p)
			<i>aug</i> (H)	(1s1p)
			<i>aug</i> (N e C)	(1s1p1d)
			<i>d'-aug'</i> (H)	(2s)
			<i>d'-aug'</i> (N e C)	(2s2p)
			<i>d'-aug</i> (H)	(2s1p)
			<i>d'-aug</i> (N e C)	(2s2p1d)
			<i>d-aug</i> (H)	(2s2p)
			<i>d-aug</i> (N e C)	(2s2p2d)
<i>6-31G**</i> (H)	(4s1p)	[2s1p]	+ (H)	(1s)
<i>6-31G**</i> (N e C)	(10s4p1d)	[3s2p1d]	+ (N e C)	(1s1p)

$2p$ e $2d$ para C e N , e $2s$ e $2p$ para o H (WOON; DUNNING, 1994);

As modificações que construímos são a partir das estruturas de base *aug-cc-pVDZ* e *d-aug-cc-pVDZ*, e as variantes são construídas excluindo algumas função difusas, isso é denominado pelo termo \prime . A *tab. 13* reúne as informações mais importantes na construção dessas bases atômicas seguido de alguns comentários abaixo:

- i.* *aug'-cc-pVDZ* - exclui a função de onda d do grupo *aug* para os átomos C e N e p para os átomos H ;
- ii.* *d'-aug'-cc-pVDZ* - exclui as duas funções difusas tipo d do grupo *d-aug* para os átomos C e N e p para os átomos H ;
- iii.* *d'-aug-cc-pVDZ* - exclui apenas uma função difusa tipo d do grupo *d-aug* para os átomos C e N e p para os átomos H .

5.2 MCSCF - Pirrol

Para esse estudo foram incluídos, no caso do Pirrol onze estados singletos (fundamental e excitados): três de simetria A_1 , três B_1 , três A_2 e dois B_2 , os mais baixos em energia respectivo

Tabela 14: Dados da estrutura de entrada de cálculos do software *COLUMBUS* para a molécula do Pirrol na simetria C_{2v} relacionado com as diversas bases utilizadas no estudo.

Pirrol					
<i>RASSCF</i>	A_1	B_1	B_2	A_2	Total
<i>DOOC</i>	9	0	6	0	15
<i>CAS</i>	0	3	0	2	5
<i>AUX</i>	2	1	1	0	4
N° de Orb.	A_1	B_1	B_2	A_2	Total
6-31++G**	49	17	41	13	120
aug'-cc-pVDZ	49	17	41	13	120
aug-cc-pVDZ	62	25	53	20	160
d'-aug'-cc-pVDZ	60	20	50	15	145
d'-aug-cc-pVDZ	73	28	62	22	185
d-aug-cc-pVDZ	86	36	74	29	225

a cada simetria. Se tomamos com base as diversas referências já citadas anteriormente para essa molécula, esse grupo de estados representa a inclusão de um estado fundamental, dois excitados de V tipo $\pi\pi^*$ e os $3s$ e $3p_i$ ($i = x, y, z$) associada a série de R para os orbitais $HOMO$ e $HOMO-1$. É importante fazer uma ressalva, pois essa seqüência de estados é baseada em estudos que necessariamente incluem a energia de correlação dinâmica ($MRCI$ e $CASPTn$). No entanto, a função de referência $MCSCF$, na nossa opinião, já deve mostrar um esboço bem otimizado, em termos das diversas propriedades na caracterização dos estados, para de certa forma potencializar a inclusão da correlação dinâmica (isso ficará bem evidente no capítulo 6).

O número de OMs gerados para cada tipo de função de base atômica assim como a estrutura da entrada para o cálculo $SA-RASSCF(9,6)(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))$ para esse sistema é mostrado na *tab.* 14. Nessa tabela o conjunto de orbitais $DOOC$ representa os duplamente ocupados, enquanto que os conjuntos CAS e AUX representam os espaços utilizados para a construção da função de onda $RASSCF$ (estas nomenclaturas já foram discutidos no capítulo 3).

Os resultados para cada base utilizada na descrição dos onze primeiros estados estão colocados nas *tab.s* 15 a 20 no final desta secção. Vamos inicialmente discutir os aspectos para cada grupo atômico relacionada a sua respectiva tabela e depois seguiremos com as comparações pertinentes nas sub-secções a seguir.

5.2.1 $SA-11-RASSCF(9,6)(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/6-31++G^{**}$

Para essa estrutura metodológica de calculo (base atômica e espaço de configurações), os sete primeiros estados excitados obtidos são todos caracterizados como de R , sendo que os dois primeiros são transições do tipo $\pi-3s$ e os cinco restantes $\pi-3p_i$. Dois aspectos são essenciais para garantir essa classificação: os valores de $\Delta\langle r^2 \rangle$ (acentuada extensão espacial) e os percentuais das $CSFs$ (alto caráter monoconfiguracional).

De uma maneira geral, os valores de $\Delta\langle r^2 \rangle$ obtidos pelos estados de R demonstram um certo padrão descritivo, pois encontramos duas faixas de valores típicos: uma que caracteriza os estados $3s$ em torno de $37,5 ua$ (média); e outra para os $3p_i$ s mediando $46,5 ua$. Porém, essa singularidade descritiva não é reproduzida pelo quinto estado excitado, $\pi_{a2-4b1}(3p_x)$, pois apesar do mesmo estar bem definido em caráter (acentuada excitação simples), o que pode ser verificado relacionando os dois maiores pesos configuracionais $CFS_1 \equiv \sim 0,792 \pi_{a2-4b1}(3p_x)$ e $CFS_2 \equiv \sim 0,088 \pi_{a2-\pi_{b1}^*}$, apresenta pequena extensão espacial se comparado aos outros $3p_i$ s.

O último estado obtido é um V tipo $\pi\pi^*$. O valor de $\Delta\langle r^2 \rangle$ demonstra a pequena extensão espacial, além disso, a composição percentual das $CSFs$ estão associados a várias transições $\pi_i-\pi_j^*$, com $\sim 64\%$ associado a transição $\pi_{a2}-\pi_{b1}^*$ (o caráter bastante multiconfiguracional de alguns estados $\pi\pi^*$ já fora comentado no capítulo 4).

Os outros dois estados excitados ainda não analisados apresentam características bem atípicas. O 8° ($2A_1$) e 9° ($3A_1$) apresentam configurações misturadas, o que resulta em uma impossibilidade de definir o caráter dos estados. Analisemos as composições percentuais das duas $CSFs$ maiores: 8° ($2A_1$) $\Rightarrow CFS_1 \equiv \sim 0,345 \pi_{2b1-4b1}(3p_x)$ e $CFS_2 \equiv \sim 0,259 \pi_{2b1}-\pi_{b1}^*$; 9° ($3A_1$) $\Rightarrow CFS_1 \equiv \sim 0,511 \pi_{2b1-4b1}(3p_x)$ e $CFS_2 \equiv \sim 0,194 \pi_{2b1}-\pi_{b1}^*$, com essas composições estes estados não podem ser definidos nem como R nem tão pouco como V , mas sim, como um estado misto $V-R$. Além disso, outra característica que justifica esta denominação é o valor $\Delta\langle r^2 \rangle$ ser intermediário comparado aos estados de R e V “puros”.

Por fim, numa análise geral os resultados obtidos por esta base em questão não são muito satisfatórios e, essa não adequação se dá essencialmente por três motivos:

- i.* A construção só consegue reproduzir a série de R do orbital $HOMO$ (π_{a2}), enquanto que a série do orbital $HOMO-1$ (π_{2b1}) não é obtida por completo, na verdade o único estado não caracterizado está associado a transição $\pi_{2b1}-3p_x$;
- ii.* Apenas um estado de V do tipo $\pi\pi^*$ foi obtido, o que é algo inconsistente uma vez que são esperados dois;
- iii.* O quinto estado excitado $\pi_{a2}-4b1(3p_x)$ apresenta uma irregular descrição se comparado aos outros estados $3p_x$ s.

Contudo, analisando de maneira mais minuciosa cremos que as duas inconsistências descritivas possam estar associadas aos dois estados misturados obtidos, pois os mesmos são compostos por pesos significativos envolvendo transições para os orbitais $3p_x$ e π^* . Isso é a tal contaminação $V-R$ comentada na introdução deste capítulo. No entanto, apesar de aparentemente ter sido encontrado a irregularidade dos resultados, uma pergunta persiste: O que ocasiona a mistura dos estados? Será que esse fato e a situação atípica na descrição que envolve 5° estado de $R - 3p_x$ estão ligados, quer dizer, uma descrição não adequada das propriedades do estado $3p_x$ é a resposta? É o que tentaremos ver nas próximas sub-seções.

5.2.2 SA-11-RASSCF(9,6)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/aug'-cc-pVDZ

Inicialmente vamos analisar os resultados obtidos conseqüência da utilização desse conjunto de base atômico (similar ao caso anterior) e, após isso discutiremos algumas comparações que se fazem pertinentes.

Os sete primeiros estados obtidos são todos de caráter R , os dois primeiros são transições do tipo π - $3s$ e os cinco restantes π - $3p_i$. Podemos utilizar dos mesmos argumentos da sub-seção anterior para garantir essa caracterização, pois os valores $\Delta\langle r^2 \rangle$ assim como os percentuais das CFS s que compõem os estados estão bem indicativos.

Quanto aos valores de $\Delta\langle r^2 \rangle$, encontramos duas faixas de valores típicos na caracterização dos dois tipos de R : $3s$ em torno de 55,0 ua ; e $3p_i$ s próximo de 66,5 ua . No entanto, o estado $1B_2$, $\pi_{a_2-4b_1}(3p_x)$, é uma exceção a esse padrão, pois apesar de estar bem definido ($CFS_1 \equiv \sim 0,827 \pi_{a_2-4b_1}(3p_x)$ e $CFS_2 \equiv \sim 0,066 \pi_{a_2-\pi_{b_1}^*}$), apresenta um valor $\Delta\langle r^2 \rangle$ demonstrando pequena extensão espacial, ou seja, algo inconsistente se comparado aos outros estados $3p_i$ s.

O último estado obtido é um V do tipo $\pi\pi^*$, que apresenta pequena extensão espacial, se comparado ao estado fundamental e, o a composição demonstra um acentuado número de CFS s com pesos significativos envolvendo os orbitais $HOMO$ -1, $HOMO$ e $LUMO$ do sistema π .

Os 8º e 9º estados estão ou são misturados em configurações. Esta mistura fica evidente quando analisamos as composições percentuais das duas maiores CFS s: 8º ($2A_1$) $\Rightarrow CFS_1 \equiv \sim 0,595 \pi_{2b_1-4b_1}(3p_x)$ e $CFS_2 \equiv \sim 0,129 \pi_{2b_1-\pi_{b_1}^*}$; 9º ($3A_1$) $\Rightarrow CFS_1 \equiv \sim 0,326 \pi_{2b_1-\pi_{b_1}^*}$ e $CFS_2 \equiv \sim 0,268 \pi_{2b_1-4b_1}(3p_x)$, assim como, o valor de $\Delta\langle r^2 \rangle$.

Enfim, já deve ter ficado bastante evidente que as características do conjunto de estados descritos pela base aug' -cc-pVDZ é bastante similar ao obtido pela de *Pople* (sub-seção anterior). Porém, essa similaridade é apenas restrita a seqüência, pois quando comparamos as peculiaridades de cada estado caracterizado pelas base atômicas aug' -cc-pVDZ e 6-31++G** percebemos que ocorreram mudança em quase todas as propriedades. Dentre as mudanças que ocorreram destacaremos as seguintes:

- i. Na energia total, o que percebemos é uma diminuição para todos os estados quando passamos a descrever com a base aug' -cc-pVDZ. As diferenças mais acentuadas ocorrem nos estados de R (o 5º estado excitado não segue este comportamento). O estado fundamental é o que apresenta a menor redução, e o reflexo disso está na energia de excitação vertical,

ΔE , que para todos os casos diminuiu;

- ii. Destacamos também uma maior diferença nos valores de $\Delta\langle r^2 \rangle$, relativo aos estados de R , pois enquanto para a base de 6-31++G** os valores que caracterizam os estados $3s$ e $3p_i$ s são 37,5 e 46,5 *ua* (em média), respectivamente, já os valores correspondentes na base *aug'-cc-pVDZ* os valores são maiores 55,0 e 66,5 *ua* (em média);
- iii. Os 8° ($2A_1$) e 9° ($3A_1$) estados continuam ainda com denominações de misturados em configurações. No entanto, quando comparamos os resultados de *aug'-cc-pVDZ* e 6-31++G** nota-se que para o estado $2A_1$ o percentual da transição $\pi_{2b_1}-4_{b_1}(3p_x)$ aumentou de $\sim 0,345$ para $\sim 0,595$, em detrimento do percentual da transição $\pi_{2b_1}-\pi_{b_1}^*$ que diminuiu de $\sim 0,259$ para $\sim 0,149$, respectivamente. A mesma situação ocorre com o estado $3A_1$, porém de maneira contrária, pois com a base de 6-31++G** os percentuais relacionados direciona o estado para um caráter de R , enquanto que, os valores agora obtidos com a base *aug'-cc-pVDZ* direciona o mesmo para um caráter de V .

Dois aspectos julgamos serem importantes para justificar as diferenças tão acentuadas entre essas duas bases:

- i. Baseando-se na idéia da estrutura do princípio variacional (capítulo 1) podemos dizer que a base *aug'-cc-pVDZ* representa uma função tentativa melhor, do que aquela com a 6-31++G**, pois resulta em energias totais mais baixas para todos os estados descritos. Uma explicação provável para tal melhora está nos tipos de contrações utilizadas por cada tipo de base, pois a de 6-31++G** é construída no esquema segmentada, enquanto a base *aug'-cc-pVDZ* é um exemplo de uma contração geral (comentamos esses tipos de construção no capítulo 2).
- ii. Com relação as mudanças ocorridas com as outras propriedades é notório a altíssima sensibilidade dos estados de R comparados aos de V (quase constantes). Nesse caso, condicionar essas modificações descritivas ao tipo de contração não é suficiente, logo o conjunto de expoentes para descrever aspectos de extensão espacial parecem ser também importantes. A maior constatação é que os expoentes da *aug'-cc-pVDZ* são mais adequados para os estados de R do que a de *Pople*.

Contudo, mesmo que os expoentes da *aug'-cc-pVDZ* aumentem a extensão espacial dos estados de R , o que parece resultar na diminuição da energia de excitação vertical, essa suposta melhora não é suficiente para evitar a mistura artificial $R-V$.

Por fim, numa análise geral, os resultados obtidos pela base *aug'-cc-pVDZ* (grupo de difusas 1s1p *C,N* e 1s *H*) não são satisfatórios e, novamente, pelos mesmos motivos anteriores: (i) essa base não reproduz a série do orbital *HOMO-1* por completo; (ii) apenas é obtido um estado de $\pi\pi^*$; (iii) mostra uma irregular descrição do estado $\pi_{a_2-4b_1}(3p_x)$, não reproduzindo propriedades similares que a dos outros $3p_i$ s. O que ocorre novamente é a obtenção de dois estados misturados com transições envolvendo os orbitais $3p_x$ e π^* .

5.2.3 SA-11-RASSCF(9,6)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/aug-cc-pVDZ

Inicialmente vamos discutir os resultados obtidos com a base *aug-cc-pVDZ* e em seguida discutiremos algumas comparações que se fazem necessárias. Mas, podemos adiantar um dado que destaca e diferencia essa estrutura das anteriores, já que são obtidos dois conjuntos razoavelmente bem definidos de estados de *V* e *R*.

Para esse esquema de calculo são obtidos os seguintes conjuntos de estados: os oito primeiros são de *R*, sendo dois associados a transições para o orbital $3s$ e os seis restantes são transições do tipo $\pi-3p_i$. Os outros dois estados, de energia mais altas, apresentam caracteres direcionados para *V*. É interessante fazermos um adendo aqui sobre as séries de *R* associados aos orbitais *HOMO* e *HOMO-1*, pois é a primeira vez que aparecerem por completo na função de referência.

Apesar da série de *R* estar definida em caráter configuracional (ver as *CSFs* na tabela respectiva), todavia os valores de $\Delta\langle r^2 \rangle$ denunciam alguma inconsistência, pois agora dois são os estados, $1B_2$ e $2A_1$, que mostram valores distantes dos patamares obtidos pelos outros de *R*, (perceba que os dois estados são associados a transição para o orbital $3p_x$). Contudo obtemos, excluindo as exceções, duas faixas de valores típicos caracterizando os estados $3s$ e $3p_i$ s, 55,0 e 67,5 *ua* (em média), respectivamente.

Se por um lado, para o estado de *V* - $2B_2$ as modificações são irrisórias para todas as propriedades se compararmos com os resultados obtidos com todas as bases utilizadas até o momento. Por outro, surge uma novidade na descrição desta sub-seção, com relação ao estado $3A_1$, cujo caráter está se definindo mais próximo a de *V*. Vejamos uma comparação por si só explicativa da alteração das *CSFs* associado a transição $\pi_{2b_1-4b_1}(3p_x)$ e da propriedade $\Delta\langle r^2 \rangle$ deste estado à medida que mudamos as bases atômicas:

$$i. 6-31^{++}G^{**} \Rightarrow CSF = \sim 51,1\% \text{ e } \Delta\langle r^2 \rangle = 18,58 \text{ ua};$$

$$ii. \text{aug}'\text{-cc-pVDZ} \Rightarrow CSF = \sim 26,8\% \text{ e } \Delta\langle r^2 \rangle = 10,85 \text{ ua};$$

iii. $aug\text{-}cc\text{-}pVDZ \Rightarrow CSF = \sim 15,0\%$ e $\Delta\langle r^2 \rangle = 7,69 \text{ ua}$.

Entretanto, apesar do caráter misturado diminuir, ainda não temos garantia se a função de onda *MCSCF* construída com a base *aug-cc-pVDZ* está suficientemente adequada, quer dizer, se o percentual $\sim 15,0\%$ é apenas complementar na definição deste estado $\pi\pi^*$.

Contudo, em termos comparativos, já deve ter ficado bastante evidente que as características deste conjunto de onze estados (*V* e *R*) descritos pela base *aug-cc-pVDZ* mostra para muitas propriedades valores próximos dos resultados obtidos com a base *aug'-cc-pVDZ*. Dentre as semelhanças entre estas duas bases destacamos:

- i. Na energia total, o que percebemos é uma diminuição para todos os estados quando passamos a descrever com a base *aug-cc-pVDZ*. Porém, diferentemente da comparação anterior, $6\text{-}31\text{++G}^{**}$ versus *aug'-cc-pVDZ*, os resultados obtidos mostram uma constância na diminuição absoluta, o reflexo disso é que as variações da energias de excitação vertical diminuíram numa faixa bem insignificante, entre $0,03\text{-}0,07 \text{ eV}$;
- ii. Para as outras propriedades $\Delta\langle r^2 \rangle$ e *FO*, as mudanças são também muito pequenas na sua grande maioria. Com relação a extensão espacial, $\Delta\langle r^2 \rangle$, exceto para os estados $1B_2$, $2A_1$ e $3A_1$, as diferenças variaram entre $0,16\text{-}1,2 \text{ ua}$.

Baseando-se na estrutura simples do princípio variacional (capítulo 1) podemos justificar que a base *aug-cc-pVDZ* representa a melhor função tentativa comparado as outras bases até aqui utilizadas, pois obtêm-se energias totais mais baixas para todos os estados descritos. Se na comparação da sub-seção anterior utilizamos o argumento do esquema de contração para justificar as diferenças, neste caso (*aug-cc-pVDZ* versus *aug'-cc-pVDZ*), a diferença está apenas no maior número de orbitais adicionados, expoentes difusos *d* para *C* e *N* e *p* para *H*, respectivamente.

Por fim, em um contexto geral, se por um lado a dúvida que plantamos no final das discussões da primeira sub-seção: se a mistura estaria ligado a uma má descrição do estado $3p_x$? Cremos que as pequenas modificações ocorridas principalmente na propriedade de extensão espacial para estes estados, refletindo na possibilidade de reproduzir a série de *R* dos orbitais *HOMO* e *HOMO-1* por completo e na obtenção dos dois estados $\pi\pi^*$ (mesmo que um deles esteja até certo ponto perturbado), são indícios intuitivos. Por outro lado, ainda persiste uma certa inconsistência na descrição dos estados de *R* - $3p_x$, pois novamente não reproduz as propriedade de maneira similar aos outros $3p_i$ s. Logo, a base *aug-cc-pVDZ* (grupo de difusas

1s1p1d C,N e 1s1p H) ainda não consegue construir uma função de onda multiconfiguracional de maneira adequada, apesar de ser a melhor até o momento.

5.2.4 SA-11-RASSCF(9,6)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/d'-aug'-cc-pVDZ

Nessa estrutura de calculo, a base caracteriza-se por um grupo de expoentes difusos bem peculiar, pois nesse caso são acrescentado expoentes bem mais flexíveis e específicos, ou seja, além das difusas da base *aug'-cc-pVDZ* são adicionadas expoentes com a funcionalidade de “difusão” bem mais acentuada: outro s e p para C,N e s para H , isto é, grupo de difusas $2s2p$ e $2s$, respectivamente.

Estaremos tomando a mesma seqüência de discussões das realizadas até o momento: comentando pontualmente os resultados encontrados e após isso discutiremos algumas comparações que se fazem indispensáveis.

Similar ao que fora obtido com a base anterior, nesse caso também são obtidos dois conjuntos estados: V (dois) e R (oito). Novamente, uma série completa de R é encontrada, respectivo aos orbitais π_{a2} e π_{2b1} e os dois estados $\pi\pi^*$ são caracterizados.

Com relação aos estados de R algo bastante surpreendente ocorre com os valores de $\Delta\langle r^2 \rangle$. Comparado aos valores obtidos com a base anterior foram encontrados outros patamares, ainda maiores, relativos as faixas que caracterizam os estados com transições para o orbital $3s$, em torno de 65,0 *ua*, e para os orbitais $3p_i$ s em torno de 90,0 *ua*. Um fato interessante é que deve ser destacado diz respeito aos estados formados a partir de transições para o orbital $3p_x$, que apresentavam uma extensão espacial bem menor com as bases anteriores, entretanto com esta base em questão os estados $1B_2$ ($\pi_{a2-4b1}(3p_x)$) e $2A_1$ ($\pi_{2b1-4b1}(3p_x)$) não apresentam mais esta inconsistência.

Analisando os estados de energia mais altas $3A_1$ e $2B_2$, os de V tipo $\pi\pi^*$, percebe-se que a extensão espacial para estes estados encontram-se bem mais próximos. A principal modificação é para o $3A_1$ variando de 7,69 com *aug-cc-pVDZ* para 1,54 *ua* com *d'-aug'-cc-pVDZ*. Uma explicação possível para tal aspecto pode estar associada a diminuição do percentual da transição $\pi_{2b1-4b1}(3p_x)$, que diminui de 15% em *aug-cc-pVDZ* para 0,15% em *d'-aug'-cc-pVDZ*.

Os estados de V , agora bem descritos com a base atômica desta secção, apresentam propriedades bem diferentes. Primeiro, relativo a composição das principais *CSFs*, pois enquanto o $3A_1$ compõe-se por várias excitações simples com pesos consideráveis, já o estado $2B_2$ pode

ser associado a uma transição bem mais localizada, específico par orbital-orbital. Segundo, relativo a diferença mais interessante do ponto de vista experimental, FO , pois $2B_2$ apresenta o maior valor quando comparado a todos os outros estados descritos, já o $3A_1$ apresentam FO no patamar dos R . Contudo, baseado nos comentários do capítulo 4 sobre as peculiaridades dos estados $\pi\pi^*$, podemos classificar $2B_2$ (%D = 1,1) como *iônico* e $3A_1$ (%D = 20,7) como *covalente*.

Por fim, vamos comparar os resultados obtidos com as bases utilizadas até o momento para que possamos complementar as discussões e assegurar possíveis certezas. Na *fig. 20* reunimos os valores das propriedades para todos os estados divididos em quatro gráficos: **A** - energia de excitação vertical, ΔE em eV ; **B** - extensão espacial, $\langle \Delta r^2 \rangle$ em ua ; **C** - energia total em ua , porém, estamos fazendo isso de forma indireta comparando não os valores absolutos e sim as diferenças relativas, para isso tomamos a energia da base *aug-cc-pVDZ* como referência pois apresenta os menores valores para a maioria dos estados; e **D** - FO .

Apesar de algumas das informação já terem sido discutidas anteriormente é importante termos uma visão global das modificações. Primeiro, comentaremos sobre os aspectos de cada propriedade específica, e em seguida buscaremos algumas correlações entre as propriedades dando ênfase àqueles estados excitados que vêm qualificando todas as bases anteriores como inadequadas, ou seja, as misturas $R-V$ ($2A_1$ e $3A_1$) e as inconsistentes descrições dos $3p_x$ s.

- C. Como já comentamos no capítulo 1 o procedimento variacional apresenta dependências bastante interessante com a função tentativa construída a partir de combinação linear, pois o vínculo para o melhor resultado geralmente representa: (i) incluir o maior número de funções na expansão e, (ii) utilizar grupos adequados de expoentes. Esses argumentos, apesar de simples servem por analogia para justificar os menores e maiores resultados obtidos pelas bases *aug-cc-pVDZ* e $6-31++G^{**}$, respectivamente. Porém, para dois estados específicos $1B_2$ e $2A_1$ a descrição muda completamente e estranhamente, a energia total é bem menor para a estrutura atômica da base *d'-aug'-cc-pVDZ*. O que, portanto, está acontecendo com esses estados? Contudo, analisar apenas a energia total não é suficiente para responder o que possivelmente está ocorrendo com esses dois estados, serve apenas chamar nossa atenção;
- A. Para essa propriedade as modificações ocorridas com o advento da mudança de base são bem diferentes para os dois tipos de estados, no entanto, é importante verificarmos duas situações: a passagem $6-31++G^{**} \rightarrow \text{aug}'\text{-cc-pVDZ}$ mostra variações mais acentuadas para os de R do que para os de V , além disso, para a maioria dos estados, a energia de

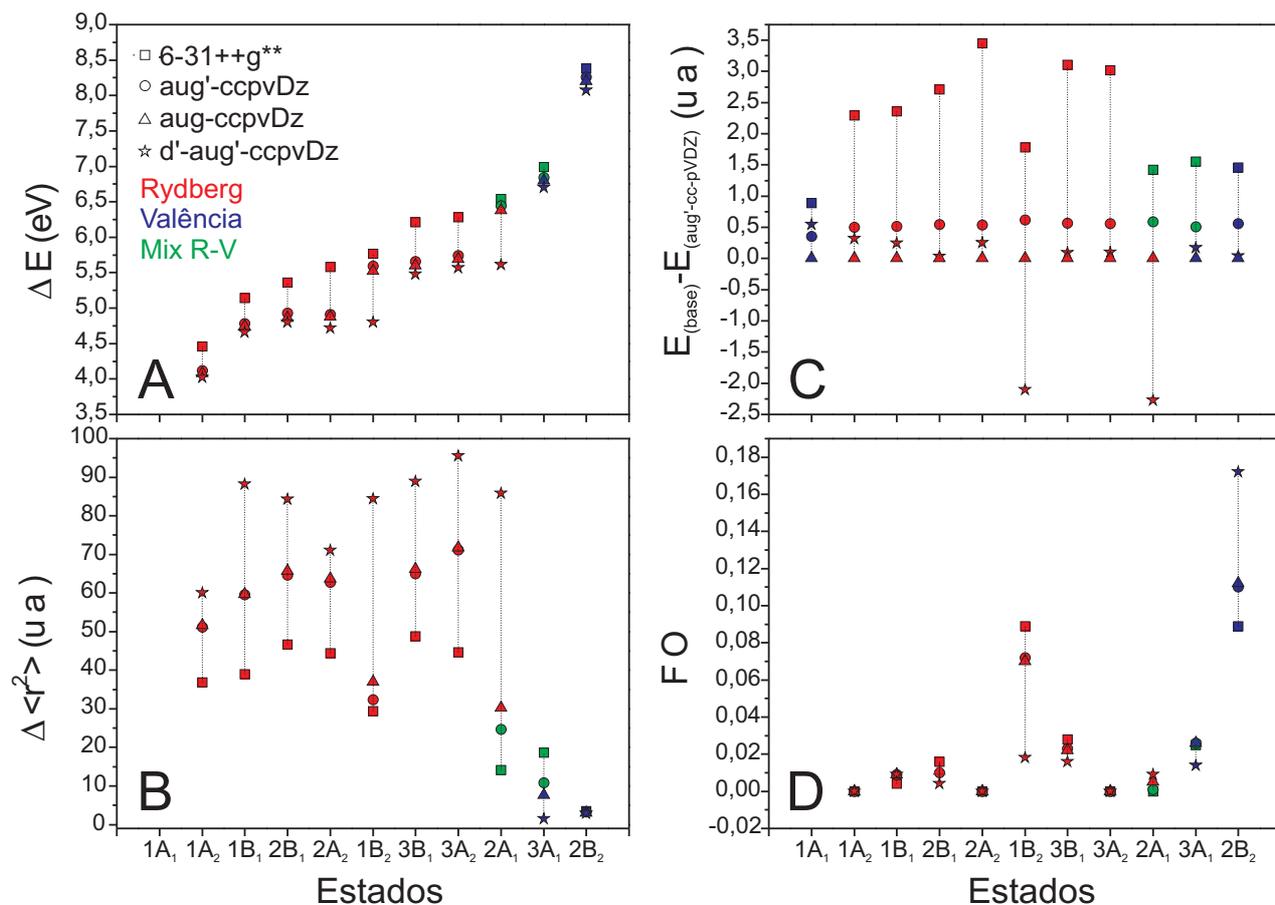


Figura 20: Comparação das propriedades: ΔE em eV , ΔE em ua , $\Delta\langle r^2 \rangle$ em ua e FO em função das bases $6-31++G^{**}$, $aug'-cc-pVDZ$, $aug-cc-pVDZ$ e $d'-aug'-cc-pVDZ$ para todos os estados fundamental e excitados. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R , V e mistura (M) $R-V$.

excitação vertical é levemente menor para a base $d'-aug'-cc-pVDZ$ do que para as outras de Dunning. Contudo, novamente os estados $2A_1$ e $1B_2$ se excluem dessas observações, visto que a energia de excitação vertical é muito menor para a base $d'-aug'-cc-pVDZ$ comparado as outras bases, isto é, a modificação brusca não ocorreu com a passagem $6-31++G^{**} \rightarrow aug'-cc-pVDZ$ e sim $aug-cc-pVDZ \rightarrow d'-aug'-cc-pVDZ$;

- B. Primeiramente é interessante notar três faixas de valores típicos considerando apenas os estados de R de simetria B_1 e A_2 : as menores extensões espaciais dada por $6-31++G^{**}$, as intermediárias pelas bases $aug'-cc-pVDZ$ e $aug-cc-pVDZ$, e as maiores obtida por $d'-aug'-cc-pVDZ$. Já para os estados de V , as variações são pequenas. Contudo, novamente ocorrem excessões para essas variações. Os estados $2A_1$ e $1B_2$ mostram comportamento diferente dos outros estados de R , pois o crescimento em vez de gradual com a mudança

de base é brusco quando trocamos qualquer grupo atômico pelo conjunto atômico com as difusas $2s2p$ C,N e $2s$ H ;

- D. Essa última propriedade, FO , não apresenta aparentemente uma dependência com a modificação das bases, se compararmos com as outras propriedades, as variações são bem pequenas. Porém, os dois estados de simetria B_2 mostram alta sensibilidade com a mudança de base. Nesse caso, a base d' -aug'-cc-pVDZ quando comparado as outras descreve o $\pi\pi^*$ como a transição mais intenso e de $R - 3p_x$ como o mais fraco.

A questão ainda não resolvida diz respeito a mistura observada na descrição dos estados excitados de simetria A_1 , ou seja, se essa mistura estaria ligado a uma má descrição do estado $3p_x$? A experiência adquirida até o momento aponta algumas diretrizes que devem ser observadas: (i) reproduzir a série de R dos orbitais $HOMO$ e $HOMO-1$ por completo; (ii) manter uma coerência descritiva de todas as propriedades independente do caráter do estado de R seja $3s$ ou $3p_i$ (fica mais evidente nas propriedades $\Delta\langle r^2 \rangle$ e FO , ver figura); (iii) diminuir consideravelmente os pesos das $CSFs$ associadas a transições para orbitais de R nos estados de V e vice-versa. Estes aspectos encaixam-se de maneira complementar resultando em uma completa separação do que seja R e do que é caráter V na definição dos estados, conseqüentemente nos induz a pensar que descrever de maneira adequada os estados de R representa a saída para evitar as misturas $R-V$.

Por fim, numa análise geral, os resultados obtidos pela base d' -aug'-cc-pVDZ (grupo de difusas $2s2p$ C,N e $2s$ H) são os mais satisfatórios possíveis, pois é construída por um conjunto de expoentes, especialmente os que representam extensão espacial, suficientemente flexível.

5.2.5 SA-11-RASSCF(9,6)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/d'-aug-cc-pVDZ (a) e d-aug-cc-pVDZ (b)

As bases (a) e (b) apresentam resultados bem semelhantes. Por isso agrupamos os resultados destas bases numa mesma sub-seção.

Foram encontrados os oito estados excitados de mais baixa energia caracterizados todos como de R , sendo dois tipo $\pi-3s$ e os seis restantes com caráter $\pi-3p_i$, ou seja, a série de R dos orbitais $HOMO$ e $HOMO-1$ é descrita por completo. Os últimos dois estados obtidos são de V tipo $\pi\pi^*$.

Os dois estados de V apresentam as características típicas nas propriedades: pequena

extensão espacial, $\Delta\langle r^2 \rangle$, além composição percentual das *CSF*s bem localizados em transições π - π^* . Novamente essa última propriedade pode justificar as diferenças de *FO* desses estados, isto é, o *covalente* $3A_1$: bastante multiconfiguracional e com as excitações duplas com peso alto; e o *iônico* $2B_2$: com o caráter mais acentuado de monoconfiguracional e com peso bastante pequeno das configurações de excitações duplas.

Para a série de *R* dos orbitais π_{a2} e π_{2b1} , as propriedades também mostraram-se bem definidas e com coerência: alta extensão espacial, transições para o orbital $3s$ com $\Delta\langle r^2 \rangle$ em torno de 65,0 *ua* e para os orbitais $3p_i$ s - 90,0 *ua*, conjuntamente com uma porcentagem de composição monoconfiguracional altíssima.

É bastante interessante notar as semelhanças descritivas obtidas por esses grupos de expoentes difusas $2s2p1d$ e $2s2p2d$, com o anterior $2s2p$. A principal diferença está na energia total, porém a diminuição dessa propriedade à medida que se adiciona os expoentes d - C, N e p - H é quase que constante para todos os estados: por isso na energia de excitação vertical as variações não foram superiores a 0,05 *eV*; para a extensão espacial, $\Delta\langle r^2 \rangle$, as modificações são sempre menores que 0,96 *ua*; e por fim, a *FO* apresentando alterações não maiores que 0,001.

Logo no contexto geral, os resultados obtidos por essas bases também são satisfatórios.

5.2.6 Considerações Finais

Nessa parte final é essencial adicionarmos um outro elemento na discussão, e que na maioria das vezes não é explorado, porém na nossa opinião representa uma peça chave na construção das características dos estados de *R* - estamos falando do orbital de *R*. A *fig.* 21 mostra os mapas de contorno de todos os orbitais de *R*, $3s$ e $3p_i$, caracterizados nas diversas bases utilizadas.

Primeiramente, é importante ressaltar que, no contexto do modelo orbital pseudo-hidrogenóide, podemos afirmar com convicção que os orbitais de *R* estão caracterizados para qualquer base atômica. Contudo, os aspectos mais importantes dessa figura são: o orbital fica mais difuso à medida que são incluído mais expoentes difusos; e a saturação máxima (ou muito próximo disso) é obtido quando no mínimo incluímos dois expoentes difusos s e p para os átomos pesados e s para o hidrogênio, ou seja, a partir da base d' -*aug'*-*cc-pVDZ*.

Contudo, cremos ter encontramos a peça final para justificar a mistura *R-V* de alguns estados com específicas bases atômicas. A suposição é: se o orbital de *R* não é descrito de maneira adequada, essencialmente na sua extensão espacial, os estados ficam suscetíveis a interações artificiais (misturas *R-V*). Esse tipo de interação artificial fora encontrado para os

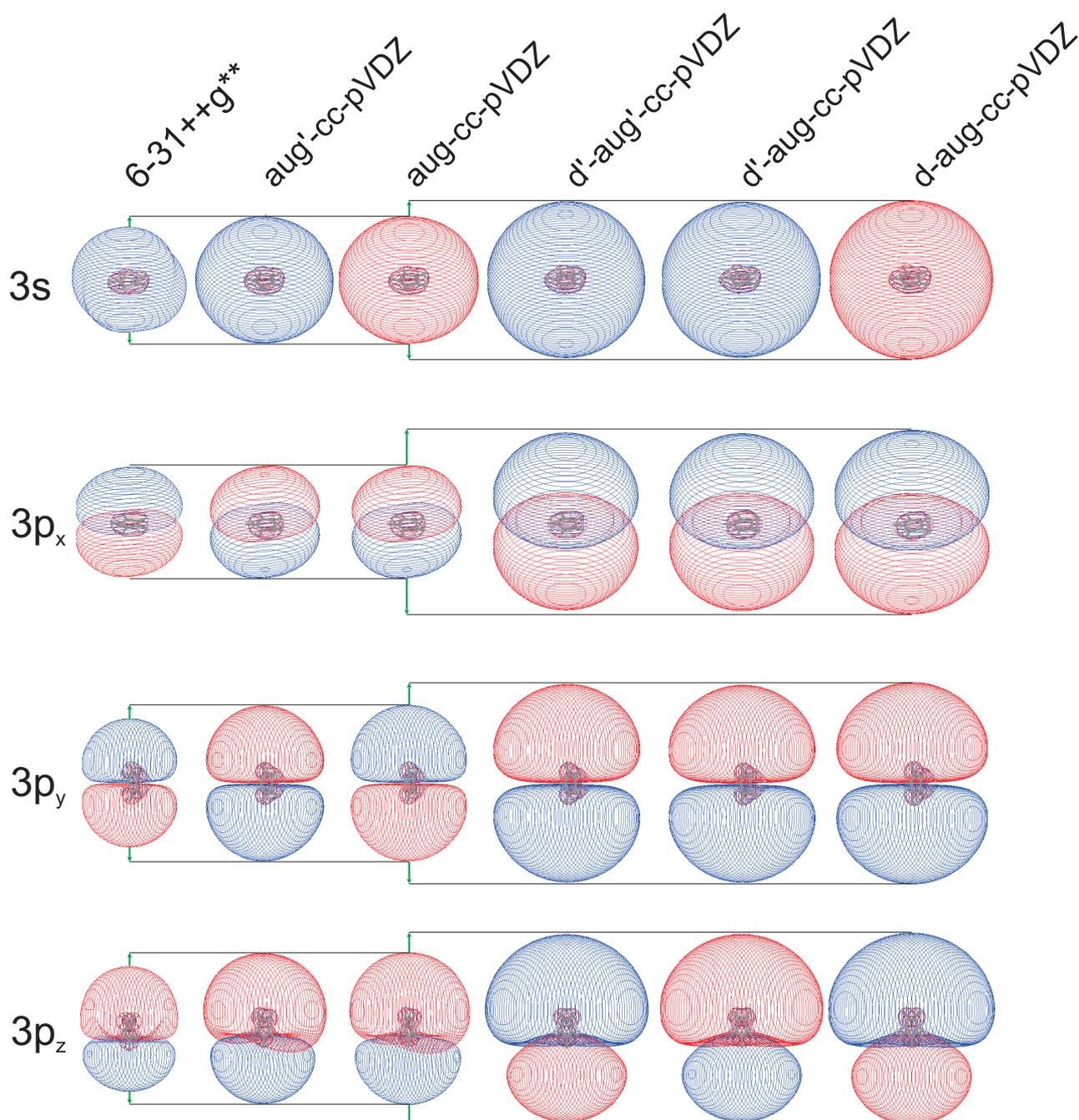


Figura 21: Formas dos orbitais de R obtidos com bases diferentes. O programa *MOLDEN* foi utilizado na construção desses orbitais. Dois critérios são importantes na geração visual desses orbitais, o isovalor de contorno (contour value) = 0,0005 $u.a$ e a dimensão molecular em torno de um plano espacial de fundo pré-definido (edge) = 40 $u.a$.

estados $2A_1$ e $3A_1$, sendo de maneira mais acentuada quando utilizamos as bases 6-31++G** e *aug'-cc-pVDZ*, que foi sumindo quando utilizamos a *aug-cc-pVDZ*, porém é só a partir da função *d'-aug'-cc-pVDZ* é que a mistura de *CSFs*, R e V , tornam-se irrelevantes.

E por fim, quanto ao objetivo desse estudo, já deve ter ficado claro que o conjunto eleito é a d' -aug'-cc- $pVDZ$, representando, portanto, a melhor relação custo benefício, quer dizer, descrição adequada com o menor número de expoentes.

Tabela 15: Resultados SA-11-RASSCF(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/6-31++G**. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter **R**, **V** e mistura (**M**) **R**-**V**.

*Pirrol - 6-31++G***

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A ₁ - F	-208,85881		25,25	17,60	15,29			$\sim 0,923$ Camada Fechada
1A ₂ - R	-208,69490	4,46	31,60	25,63	37,70	36,79	0,000	$\sim 0,871$ $\pi_{a_2-10_{a_1}}(3s) \setminus \sim 0,022$ $\pi_{a_2-11_{a_1}}(3p_z)$
1B ₁ - R	-208,66992	5,14	31,36	31,14	34,59	38,95	0,004	$\sim 0,699$ $\pi_{2b_1-10_{a_1}}(3s) \setminus \sim 0,150$ $\pi_{a_2-7_{b_2}}(3p_y)$
2B ₁ - R	-208,66214	5,35	30,00	43,84	30,92	46,63	0,016	$\sim 0,746$ $\pi_{a_2-7_{b_2}}(3p_y) \setminus \sim 0,128$ $\pi_{2b_1-10_{a_1}}(3s)$
2A ₂ - R	-208,65394	5,57	29,67	29,03	43,81	44,38	0,000	$\sim 0,876$ $\pi_{a_2-11_{a_1}}(3p_z) \setminus \sim 0,020$ $\pi_{a_2-10_{a_1}}(3s)$
1B ₂ - R	-208,64694	5,77	43,62	24,75	19,10	29,34	0,089	$\sim 0,792$ $\pi_{a_2-4_{b_1}}(3p_x) \setminus \sim 0,088$ $\pi_{a_2-\pi_{b_1}^*}$
3A ₂ - R	-208,63077	6,21	29,86	49,37	27,68	48,77	0,000	$\sim 0,837$ $\pi_{2b_1-7_{b_2}}(3p_y) \setminus \sim 0,051$ $\pi_{2b_1,\pi_{a_2}-\pi_{a_2}^*}$ $7_{b_2}(3p_y)$
3B ₁ - R	-208,62848	6,27	29,88	31,50	41,47	44,71	0,028	$\sim 0,865$ $\pi_{2b_1-11_{a_1}}(3p_z) \setminus \sim 0,030$ $\pi_{2b_1-10_{a_1}}(3s)$
2A ₁ - M	-208,61902	6,53	33,41	22,42	16,41	14,11	0,000	$\sim 0,345$ $\pi_{2b_1-4_{b_1}}(3p_x) \setminus \sim 0,259$ $\pi_{2b_1-\pi_{b_1}^*}$
3A ₁ - M	-208,60228	6,98	36,75	23,01	16,96	18,58	0,025	$\sim 0,511$ $\pi_{2b_1-4_{b_1}}(3p_x) \setminus \sim 0,194$ $\pi_{2b_1-\pi_{b_1}^*}$
2B ₂ - V	-208,55157	8,36	26,93	18,27	16,49	3,55	0,089	$\sim 0,637$ $\pi_{a_2-\pi_{b_1}^*} \setminus \sim 0,118$ $\pi_{2b_1-\pi_{a_2}^*}$

Tabela 16: Resultados SA-11-RASSCF(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/aug'-cc-pVDZ. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter **R**, **V** e mistura (**M**) **R**-**V**.

Pirrol - aug'-cc-pVDZ

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A ₁ - F	-208,86413		25,12	17,66	15,31			$\sim 0,919$ Camada Fechada
1A ₂ - R	-208,71280	4,12	34,96	28,54	45,76	51,17	0,000	$\sim 0,801$ $\pi_{a_2-10_{a_1}}$ (3s) $\setminus \sim 0,091$ $\pi_{a_2-11_{a_1}}$ (3p _z)
1B ₁ - R	-208,68837	4,78	35,38	44,28	37,94	59,52	0,009	$\sim 0,556$ $\pi_{2b_1-10_{a_1}}$ (3s) $\setminus \sim 0,279$ $\pi_{a_2-7_{b_2}}$ (3p _y)
2A ₂ - R	-208,68384	4,91	36,93	35,28	50,49	64,62	0,000	$\sim 0,799$ $\pi_{a_2-11_{a_1}}$ (3p _z) $\setminus \sim 0,091$ $\pi_{a_2-10_{a_1}}$ (3s)
2B ₁ - R	-208,68305	4,93	35,06	48,13	37,58	62,69	0,010	$\sim 0,618$ $\pi_{a_2-7_{b_2}}$ (3p _y) $\setminus \sim 0,178$ $\pi_{2b_1-10_{a_1}}$ (3s)
1B ₂ - R	-208,65853	5,59	45,42	25,24	19,76	32,33	0,072	$\sim 0,827$ $\pi_{a_2-4_{b_1}}$ (3p _x) $\setminus \sim 0,066$ $\pi_{a_2-\pi_{b_1}^*}$
3B ₁ - R	-208,65615	5,66	37,42	38,79	46,90	65,01	0,023	$\sim 0,740$ $\pi_{2b_1-11_{a_1}}$ (3p _z) $\setminus \sim 0,130$ $\pi_{2b_1-10_{a_1}}$ (3s)
3A ₂ - R	-208,65308	5,74	35,88	64,91	28,39	71,09	0,000	$\sim 0,856$ $\pi_{2b_1-7_{b_2}}$ (3p _y) $\setminus \sim 0,045$ $\pi_{2b_1-\pi_{a_2}^*}$
2A ₁ - M	-208,62739	6,44	40,18	25,34	17,21	24,63	0,001	$\sim 0,595$ $\pi_{2b_1-4_{b_1}}$ (3p _x) $\setminus \sim 0,129$ $\pi_{2b_1-\pi_{b_1}^*}$
3A ₁ - M	-208,61274	6,84	31,43	20,63	16,88	10,85	0,026	$\sim 0,326$ $\pi_{2b_1-\pi_{b_1}^*}$ $\setminus \sim 0,268$ $\pi_{2b_1-4_{b_1}}$ (3p _x)
2B ₂ - V	-208,56058	8,26	26,57	18,22	16,60	3,30	0,110	$\sim 0,687$ $\pi_{a_2-\pi_{b_1}^*}$ $\setminus \sim 0,110$ $\pi_{2b_1-\pi_{a_2}^*}$

Tabela 17: Resultados SA-11-RASSCF(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/aug-cc-pVDZ. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter **R**, **V** e mistura (**M**) **R**-**V**.

Pirrol - aug-cc-pVDZ

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A ₁ - F	-208,86769		25,09	17,56	15,26			$\sim 0,920$ Camada Fechada
1A ₂ - R	-208,71781	4,08	34,91	28,74	45,93	51,67	0,000	$\sim 0,802$ $\pi_{a2-10_{a1}}(3s) \setminus \sim 0,091$ $\pi_{a2-11_{a1}}(3p_z)$
1B ₁ - R	-208,69351	4,74	35,37	43,69	38,53	59,68	0,009	$\sim 0,472$ $\pi_{2b1-10_{a1}}(3s) \setminus \sim 0,359$ $\pi_{a2-7_{b2}}(3p_y)$
2A ₂ - R	-208,68925	4,86	37,24	35,40	51,03	65,76	0,000	$\sim 0,800$ $\pi_{a2-11_{a1}}(3p_z) \setminus \sim 0,090$ $\pi_{a2-10_{a1}}(3s)$
2B ₁ - R	-208,68841	4,88	35,08	48,91	37,59	63,68	0,011	$\sim 0,538$ $\pi_{a2-7_{b2}}(3p_y) \setminus \sim 0,263$ $\pi_{2b1-10_{a1}}(3s)$
1B ₂ - R	-208,66473	5,52	46,94	26,90	21,07	37,00	0,070	$\sim 0,840$ $\pi_{a2-4_{b1}}(3p_x) \setminus \sim 0,057$ $\pi_{a2-\pi_{b1}^*}$
3B ₁ - R	-208,66182	5,60	37,76	38,93	47,43	66,21	0,022	$\sim 0,741$ $\pi_{2b1-11_{a1}}(3p_z) \setminus \sim 0,128$ $\pi_{2b1-10_{a1}}(3s)$
3A ₂ - R	-208,65864	5,69	35,98	64,92	28,80	71,79	0,000	$\sim 0,856$ $\pi_{2b1-7_{b2}}(3p_y) \setminus \sim 0,043$ $\pi_{2b1}, \pi_{a2-\pi_{a2}^*}, 7_{b2}(3p_y)$
2A ₁ - R	-208,63324	6,38	43,41	27,04	17,72	30,27	0,005	$\sim 0,712$ $\pi_{2b1-4_{b1}}(3p_x) \setminus \sim 0,071$ $\pi_{2b1-\pi_{b1}^*}$
3A ₁ - V	-208,61785	6,80	28,50	20,49	16,60	7,69	0,026	$\sim 0,387$ $\pi_{2b1-\pi_{b1}^*} \setminus \sim 0,218$ $\pi_{a2-\pi_{a2}^*}$
2B ₂ - V	-208,56619	8,20	26,36	18,12	16,51	3,08	0,112	$\sim 0,700$ $\pi_{a2-\pi_{b1}^*} \setminus \sim 0,106$ $\pi_{2b1-\pi_{a2}^*}$

Tabela 18: Resultados SA-11-RASSCF(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/d'-aug'-cc-pVDZ. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter **R**, **V** e mistura (**M**) R-V.

Pirrol - d'-aug'-cc-pvDz

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A ₁ - F	-208,86225		25,00	17,52	15,19			$\sim 0,923$ Camada Fechada
1A ₂ - R	-208,71462	4,02	38,42	30,72	48,65	60,08	0,000	$\sim 0,811$ $\pi_{a2-10_{a1}}(3s) \setminus \sim 0,084$ $\pi_{a2-11_{a1}}(3p_z)$
1B ₁ - R	-208,69107	4,66	40,45	61,72	39,79	84,25	0,010	$\sim 0,621$ $\pi_{a2-7_{b2}}(3p_y) \setminus \sim 0,256$ $\pi_{2b1-10_{a1}}(3s)$
2A ₂ - R	-208,68891	4,72	45,88	40,86	59,17	88,21	0,000	$\sim 0,811$ $\pi_{a2-11_{a1}}(3p_z) \setminus \sim 0,085$ $\pi_{a2-10_{a1}}(3s)$
2B ₁ - R	-208,68591	4,80	38,35	44,75	45,57	70,97	0,004	$\sim 0,489$ $\pi_{2b1-10_{a1}}(3s) \setminus \sim 0,279$ $\pi_{a2-7_{b2}}(3p_y)$
1B ₂ - R	-208,68581	4,80	76,77	31,43	33,90	84,40	0,015	$\sim 0,891$ $\pi_{a2-4_{b1}}(3p_x) \setminus \sim 0,020$ $\pi_{1b1}, \pi_{a2-7_{b1}}^*, 4_{b1}(3p_x)$
3B ₁ - R	-208,66091	5,48	46,75	44,41	55,40	88,85	0,017	$\sim 0,753$ $\pi_{2b1-11_{a1}}(3p_z) \setminus \sim 0,119$ $\pi_{2b1-10_{a1}}(3s)$
3A ₂ - R	-208,65763	5,57	41,16	76,82	35,17	95,45	0,000	$\sim 0,861$ $\pi_{2b1-7_{b2}}(3p_y) \setminus \sim 0,043$ $\pi_{2b1}, \pi_{a2-7_{a2}}^*, 7_{b2}(3p_y)$
2A ₁ - R	-208,65596	5,61	77,50	33,98	32,06	85,83	0,006	$\sim 0,867$ $\pi_{2b1-4_{b1}}(3p_x) \setminus \sim 0,042$ $\pi_{2b1}, \pi_{a2-7_{a2}}^*, 4_{b1}(3p_x)$
3A ₁ - V	-208,61616	6,70	24,95	18,29	16,00	1,54	0,014	$\sim 0,461$ $\pi_{2b1-7_{b1}}^* \setminus \sim 0,274$ $\pi_{a2-7_{a2}}^*$
2B ₂ - V	-208,56582	8,07	26,02	18,13	16,52	2,96	0,178	$\sim 0,775$ $\pi_{a2-7_{b1}}^* \setminus \sim 0,080$ $\pi_{2b1-7_{a2}}^*$

Tabela 19: Resultados SA-11-RASSCF(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AU X(R))/d'-aug-cc-pVDZ. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter **R**, **V** e mistura (**M**) R-V.

Pirrol - d'-aug-cc-p VDZ

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A ₁ - F	-208,86595		24,98	17,43	15,15			$\sim 0,923$ Camada Fechada
1A ₂ - R	-208,71943	3,99	38,29	30,61	48,68	60,03	0,000	$\sim 0,811$ $\pi_{a2-10_{a1}}(3s) \setminus \sim 0,084$ $\pi_{a2-11_{a1}}(3p_z)$
1B ₁ - R	-208,69593	4,63	40,32	60,55	40,00	83,31	0,009	$\sim 0,598$ $\pi_{a2-7_{b2}}(3p_y) \setminus \sim 0,276$ $\pi_{2b1-10_{a1}}(3s)$
2A ₂ - R	-208,69382	4,68	45,77	40,72	59,11	88,05	0,000	$\sim 0,811$ $\pi_{a2-11_{a1}}(3p_z) \setminus \sim 0,085$ $\pi_{a2-10_{a1}}(3s)$
2B ₁ - R	-208,69108	4,76	38,33	45,71	45,32	71,81	0,004	$\sim 0,470$ $\pi_{2b1-10_{a1}}(3s) \setminus \sim 0,302$ $\pi_{a2-7_{b2}}(3p_y)$
1B ₂ - R	-208,69088	4,76	75,96	31,31	33,82	83,54	0,018	$\sim 0,891$ $\pi_{a2-4_{b1}}(3p_x) \setminus \sim 0,020$ $\pi_{1b1}, \pi_{a2-7_{b1}}^*, 4_{b1}(3p_x)$
3B ₁ - R	-208,66613	5,44	46,63	44,27	55,34	88,69	0,017	$\sim 0,752$ $\pi_{2b1-11_{a1}}(3p_z) \setminus \sim 0,119$ $\pi_{2b1-10_{a1}}(3s)$
3A ₂ - R	-208,66285	5,53	41,14	76,72	35,09	95,39	0,000	$\sim 0,861$ $\pi_{2b1-7_{b2}}(3p_y) \setminus \sim 0,043$ $\pi_{2b1}, \pi_{a2-7_{a2}}^*, 7_{b2}(3p_y)$
2A ₁ - R	-208,66147	5,56	76,66	33,84	31,98	84,92	0,008	$\sim 0,867$ $\pi_{2b1-4_{b1}}(3p_x) \setminus \sim 0,041$ $\pi_{2b1}, \pi_{a2-7_{a2}}^*, 4_{b1}(3p_x)$
3A ₁ - V	-208,61936	6,71	24,93	18,19	15,94	1,50	0,014	$\sim 0,463$ $\pi_{2b1-7_{b1}}^* \setminus \sim 0,275$ $\pi_{a2-7_{a2}}^*$
2B ₂ - V	-208,57059	8,04	25,95	18,02	16,44	2,86	0,171	$\sim 0,774$ $\pi_{a2-7_{b1}}^* \setminus \sim 0,080$ $\pi_{2b1-7_{a2}}^*$

Tabela 20: Resultados SA-11-RASSCF(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/d-aug-cc-pVDZ. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter **R**, **V** e mistura (**M**) R-V.

Pirrol - d-aug-cc-pVDZ

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A ₁ - F	-208,86670		24,93	17,45	15,16			$\sim 0,923$ Camada Fechada
1A ₂ - R	-208,72045	3,98	38,16	30,63	48,78	60,02	0,000	$\sim 0,811$ $\pi_{a_2-10_{a_1}}(3s) \setminus \sim 0,084$ $\pi_{a_2-11_{a_1}}(3p_z)$
1B ₁ - R	-208,69691	4,62	40,18	60,46	40,20	83,29	0,009	$\sim 0,596$ $\pi_{a_2-7_{b_2}}(3p_y) \setminus \sim 0,277$ $\pi_{2b_1-10_{a_1}}(3s)$
2A ₂ - R	-208,69484	4,68	45,69	40,77	59,08	88,00	0,000	$\sim 0,811$ $\pi_{a_2-11_{a_1}}(3p_z) \setminus \sim 0,085$ $\pi_{a_2-10_{a_1}}(3s)$
2B ₁ - R	-208,69209	4,75	38,18	45,82	45,47	71,91	0,004	$\sim 0,468$ $\pi_{2b_1-10_{a_1}}(3s) \setminus \sim 0,304$ $\pi_{a_2-7_{b_2}}(3p_y)$
1B ₂ - R	-208,69223	4,75	74,24	32,34	35,06	84,09	0,018	$\sim 0,891$ $\pi_{a_2-4_{b_1}}(3p_x) \setminus \sim 0,020$ $\pi_{1b_1}, \pi_{a_2-7_{b_1}}^*, 4_{b_1}(3p_x)$
3B ₁ - R	-208,66712	5,43	46,57	44,32	55,29	88,62	0,016	$\sim 0,752$ $\pi_{2b_1-11_{a_1}}(3p_z) \setminus \sim 0,119$ $\pi_{2b_1-10_{a_1}}(3s)$
3A ₂ - R	-208,66383	5,52	40,99	76,72	35,32	95,48	0,000	$\sim 0,861$ $\pi_{2b_1-7_{b_2}}(3p_y) \setminus \sim 0,043$ $\pi_{2b_1}, \pi_{a_2-7_{a_2}}^*, 7_{b_2}(3p_y)$
2A ₁ - R	-208,66291	5,55	74,88	34,90	33,23	85,46	0,009	$\sim 0,867$ $\pi_{2b_1-4_{b_1}}(3p_x) \setminus \sim 0,042$ $\pi_{2b_1}, \pi_{a_2-7_{a_2}}^*, 4_{b_1}(3p_x)$
3A ₁ - V	-208,62022	6,71	24,86	18,22	15,95	1,48	0,014	$\sim 0,463$ $\pi_{2b_1-7_{b_1}}^* \setminus \sim 0,275$ $\pi_{a_2-7_{a_2}}^*$
2B ₂ - V	-208,57135	8,04	25,83	18,06	16,45	2,80	0,172	$\sim 0,775$ $\pi_{a_2-7_{b_1}}^* \setminus \sim 0,080$ $\pi_{2b_1-7_{a_2}}^*$

5.3 MCSCF - 2H-Tetrazol

Para o 2H-Tetrazol o estudo baseou-se na caracterização dos estados $\pi\pi^*$ e $n\pi^*$. De certa forma, esse grupo de estados é esperado aparecerem como os primeiros estados de V , visto que são transições típicas das moléculas orgânicas que apresentam conjugação π e pares solitários, por exemplo, Tetrazina (PALMER et al., 1997). Para a série de $R - 3s$ e $3p_i$ ($i = x, y, z$) o limite do número de estados fora relacionado com a otimização $SA-RASSCF(12,12)(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))$ dos quatro orbitais pseudo-hidrogenóides para todas as bases estudadas. Ao todo foram inclusos um grupo de quinze estados, que adaptados a simetria do grupo pontual C_s são $7A'$ e $8A''$.

O número de OMs médios gerados para cada tipo de função de base, assim como a estrutura de estrada para os cálculos $RASSCF$ é mostrado na *tab. 21*.

Nas secções a seguir discutiremos os principais aspectos relevantes aos grupos de bases atômicas utilizados. Os resultados obtidos por cada grupo atômico estão colocados nas *tab.s 22 a 26*. Seguiremos uma seqüência diferente da adotada para a molécula do Pirrol, pois começaremos com a base escolhida como a mais adequada anteriormente, d' -aug'-cc-pVDZ, detalhando os todos os aspectos das propriedades estudadas para esse sistema. A principal questão aqui é se esta base será adequada para descrever as propriedades calculadas. Nesse

Tabela 21: Dados de entrada para os cálculos $SA-15-RASSCF(12,12)(CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R))/base$, usando o programa *COLUMBUS*, para a molécula do 2H-Tetrazol (grupo pontual C_s) relacionado com as diversas bases utilizadas no estudo.

2H-Tetrazol			
<i>RASSCF</i>	A'	A''	Total
<i>DOOC</i>	12	0	12
<i>CAS</i>	3	5	8
<i>AUX</i>	3	1	4
Nº de Orb.	A'	A''	Total
aug'-cc-pVDZ	75	27	102
aug-cc-pVDZ	94	39	133
d' -aug'-cc-pVDz	92	32	124
d' -aug-cc-pVDz	111	44	155
d-aug-cc-pVDZ	130	56	186

caso, o objetivo é observar o quanto a diminuição e o incremento de funções difusas compromete (muda) a descrição das propriedades e o conseqüente ordenamento e caráter dos estados excitados.

5.3.1 **SA-15-RASSCF(12,12)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/d'-aug'-cc-pVDZ**

Dos quatorze estados excitados descritos nessa estrutura metodológica de calculo (base e espaço de configurações) apenas três apresentam propriedades de V , enquanto os outros restantes caracterizam-se com propriedades de R . Esta classificação é resultado da junção de duas propriedades mostradas na *tab.* 24: $\Delta\langle r^2 \rangle$ e a composição das duas principais *CSFs*.

Dentre os três estados excitados de V , dois são de transições $n-\pi^*$, com os percentuais 79,5% $n_3-\pi_4^*$ e 77,8% $n_2-\pi_4^*$, similaridade acontece com os estados $n\pi^*$ do Pirazol apresentam percentuais de 81,0% e 77,4% (PALMER; GUEST, 2003). Já a propriedade medida pelo $\Delta\langle r^2 \rangle$ mostra um aspecto bem peculiar, pois esses estados apresentam valores ligeiramente menores que o estado fundamental. No entanto, o que poderia parecer algo atípico, na verdade essa leve diminuição da extensão espacial parece ser peculiar em outras transições $n-\pi^*$ em molécula bastante similares, como no caso do Imidazol (SERRANO-ANDRÉS et al., 1996), Oxazol (PALMER; GANZENMÜLLER; WALKER, 2007) e Isoxazol (WALKER et al., 2004). Quanto a FO os valores obtidos mostram-se bem próximas as dos outros grupos aromáticos nitrogenados como Imidazol com $FO = 0,011$ (SERRANO-ANDRÉS et al., 1996), 0,008 para o Pirazol (PALMER; GUEST, 2003) e 0,012 na Tetrazina (PALMER et al., 1997).

O outro estado excitado de V encontrado, caracteriza por transições $\pi-\pi^*$, as duas maiores *CSFs* estão associadas as transições *HOMO-LUMO* (30,3%) e *HOMO-1 – LUMO* (20,2%). Este estado continua com o mesmo caráter já definido no capítulo 4, de *covalente*, ou seja, alto caráter de excitações duplas e uma conseqüente baixa FO (apesar do maior espaço ativo a porcentagem de excitações duplas é cerca de 19,0%, seguindo o mesmo critério da *tab.* 8 de somar as *CSFs* maiores que 1%). E por fim o valor de $\Delta\langle r^2 \rangle$ continua mostrando uma pequena extensão espacial.

Para o grupo de estados de R são obtidos as primeiras transições dos *OMs* *HOMO HOMO-1*, *HOMO-2* e *HOMO-3* para o pseudo-hidrogenóide $3s$. Além disso, foi possível obter a série π_3-3p_i completa, com os estados $3p_y$ e $3p_z$ apresentando transições com alto caráter de excitações simples, 77,9% e 70,6%, respectivamente (o estado $3p_x$ está um pouco misturado com outra

transição simples n_3-3p_z de R na definição do estado $8A''$). Além destes, também são obtidos outros $3p_i$ s associados a interações com os OMs n_3 , n_2 e π_2 .

Em termos gerais, destacamos duas propriedades que marcam quase todos os estados de R obtidos: o caráter bastante acentuado de monoconfiguração e a alta extensão espacial quando comparada ao estado fundamental. Para esta última propriedade, os resultados obtidos apresentam valores bem peculiares para dois tipos de transições: 45,0 ua para os orbitais $3s$, e cerca de 60,0 ua quando os orbitais $3p_i$ s são os de destino;

Por fim, analisando dentro do contexto geral, os resultados obtidos para essa base (grupo de expoentes difusos $2s2p$ C,N e $2s$ H) são satisfatórios, já que do ponto de vista de uma função de onda multiconfiguracional adequada, o que implica em: evitar as misturas artificiais $R-V$ na definição de um estado e descrever com similaridade qualquer tipo de transição de R ($3s$ ou $3p_i$) esses critérios são encontrados na descrição desse extenso grupo de quinze estados.

5.3.2 ***SA-15-RASSCF(12,12)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/d'-aug-cc-pVDZ (a) e d'-aug'-cc-pVDZ (b)***

As bases (a) e (b) apresentam resultados semelhantes, as quais serão analisados conjuntamente nesta sub-seção.

Dos quatorze estados excitados descritos por esta metodologia de cálculo três continuam apresentam propriedades de V (dois $n\pi^*$ e um $\pi\pi^*$), enquanto os restantes ainda demonstram propriedades de R (ver $CSFs$ e $\Delta\langle r^2 \rangle$ para justificar a classificação).

De uma maneira geral, todas as propriedades estudadas por essas duas bases mostram valores muito próximos, por exemplo as variações na energia de excitação vertical não são superiores a 0,03 eV , com relação a extensão espacial $\Delta\langle r^2 \rangle$ as modificações foram insignificantes não maiores que 1,50 e 0,13 ua para os de R e V , respectivamente.

Contudo, o mais interessante é quando comparamos os resultados destas duas bases com o conjunto atômico anterior, d' -aug'-cc-pVDZ e, o que encontramos é algo similar ao que fora visto com a molécula do Pirrol, quer dizer, as modificações são bem pequenas. Por exemplo: as variações ocorridas na energia de excitação (ΔE) não ultrapassa 0,15 eV ; para a extensão espacial as modificações não são maiores que 4,0 e 0,7 ua para os de R e V , respectivamente; a FO também mostra modificações bem pequenas, não superior a 0,01; e por fim, as $CSFs$ que também variaram de maneira insignificante.

Finalizando, chegamos a mesma conclusão que a para o conjunto de base d' -aug'-cc-pVDZ, os resultados obtidos por essas duas bases são satisfatórios, já que descrevem todos os tipos de estados de maneira satisfatória, evitando as misturas de comportamento R e V e, descrevendo apropriadamente qualquer estado de R , $3s$ ou $3p_i$.

5.3.3 SA-15-RASSCF(12,12)(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/aug-cc-pVDZ e aug'-cc-pVDZ

Para a metodológica de calculo adotada aqui foram encontrados descrições diferente dos obtidos até o momento, isto é, para essas duas bases (conjunto de expoentes difusos 1s1p e 1s1p1d C,N e 1s e 1s1p H , respectivamente) surgem os estados caracterizados por configurações misturadas associados a transições R e V .

Dos quatorze estados excitados descritos, três ainda continuam apresentando propriedades de V , dois $n\pi^*$ e um $\pi\pi^*$, além disso as propriedades descritas apresentam mudanças muito pequenas comparado as três bases anteriores do tipo d -aug.

No entanto, os outros estados restantes não são apenas caracterizados como R , na verdade, 5 estados para a base aug'-cc-pVDZ e 4 na aug-cc-pVDZ apresentam composições percentuais de misturadas artificiais. Tomando como referência as descrições obtidas com as bases anteriores, torna-se evidente que os estados artificiais estão associados a transições para os orbitais $3p_i$ s. É bom que se comente que apesar de se obter os orbitais de R tipo $3p_i$ com formas adequadas, ainda sim os seus respectivos estados sofrem contaminação. Já as transições dos orbitais moleculares $HOMO$ $HOMO-1$, $HOMO-2$ e $HOMO-3$ para o pseudo-hidrogenóide $3s$ ainda são obtidas com certo grau de coerência, as modificações mais relevantes ficaram por conta apenas da extensão espacial que, comparado a d' -aug'-cc-pVDZ, ocorreu uma diminuição entre 4,43-8,85 ua .

Como no caso dos estados da molécula do Pirrol, o reflexo das misturas nas $CSFs$ de R e V são percebido também nas outras propriedades, destacamos duas que marcam esses aspectos: extensão espacial e FO :

- i. Os resultados para $\Delta\langle r^2 \rangle$ apresentam valores bem peculiares para dois tipos de misturas $V-R$: os próximos do comportamento de V , por exemplo o sexto estado de simetria A'' com $\Delta\langle r^2 \rangle = 6,85$, o que de certa forma está concordando com o maior caráter de V desse estado (ver as $CSFs$ na tabela); os próximos do comportamento de R , como pode ser percebido no quinto estado de simetria A' com $\Delta\langle r^2 \rangle = 28,20$ o que também é justificado

com o maior percentual de R na definição do caráter desse estado (esses valores foram retirados da *tab. 25 - aug-cc-pVDZ*);

- ii. A FO também apresenta variações bruscas, o que de certa forma aponta para certas irregularidades na descrição. Vejamos o último estado de simetria A' , o valor obtido é muito alto se levarmos em consideração os resultados das bases anteriores, $FO = 0,114$ e $0,120$, para as bases *aug'-cc-pVDZ* e *aug-cc-pVDZ*, respectivamente, enquanto que para as referências anteriores o valor é $0,002$ (d -aug e d' -aug') ou $0,001$ (d' -aug).

Por fim, numa análise geral, os resultados obtidos por estas duas bases (grupos de difusas $1s1p$ e $1s1p1d$ C,N e $1s$ e $1s1p$ H) não são satisfatórios e, os motivos já devem estar claros: estas bases não caracterizam de maneira equilibrada as propriedades dos estados R , e o reflexo disso é a contaminação das $CSFs$ de V nestes estados de R mal descritos.

5.3.4 Considerações Finais

Nessa parte final exploraremos o elemento orbital de R , que para a molécula do Pirrol fora utilizado como peça importante para suportar os comportamentos adversos obtidos pelas bases com um número insuficientes de expoentes difusos. O que percebemos é algo bastante similar, o qual pode ser verificado na *fig. 22*, que mostra os mapas de contorno de todos os orbitais de R , $3s$ e $3p_i$ s, em função das bases utilizadas.

O aspecto mais importante dessa figura é a diferença de característica descritiva quando utilizamos os grupos de difusas $1s1p$ e $1s1p1d$ relativo aos conjuntos $2s2p$, $2s2p1d$ e $2s2p2d$. Logo, a implicação que encontramos novamente é que se o orbital não é descrito de maneira adequada (formas obtidas pelas bases *aug-cc-pVDZ* e *aug'-cc-pVDZ*) os estados que deveriam ser caracterizados como R ficam suscetíveis a interações artificiais com as $CSFs$ de V , porém essas mesmas artificialidades somem quando conseguimos melhorar o caráter do orbital essencialmente de sua extensão espacial (formas obtidas por *d-aug-cc-pVDZ*, *d'-aug-cc-pVDZ* e *d'-aug'-cc-pVDZ*).

A *fig. 23* apresenta um resumo dos resultados e discussões mais importante. Em síntese, na descrição de seis específicos estados excitados, temos: dois associados a V ($1A'' - n\pi^*$ e $2A' - \pi\pi^*$) - ressaltando a quase independência das propriedades com a base; dois de R ($4A'' - 3s$ e $6A' - 3p_y$) - cuja a descrição tende a melhorar a medida que utilizamos o conjunto adequado de funções difusas; e os últimos dois ($8A''$ e $7A'$) - que mudam brutalmente de um comportamento $R-V$ (mistura) para R com a mudança de base, representando o desaparecimento das misturas

de configuração quando se utiliza um conjunto de expoentes difusos suficientemente flexível e adequados, ou seja, a partir de d' -aug'-cc-pVDZ.

Por fim, considerando todas as peculiaridades deste sistema, a base d' -aug'-cc-pVDZ representar a melhor relação custo benefício, ou seja, descrição adequada com o menor número de expoentes.

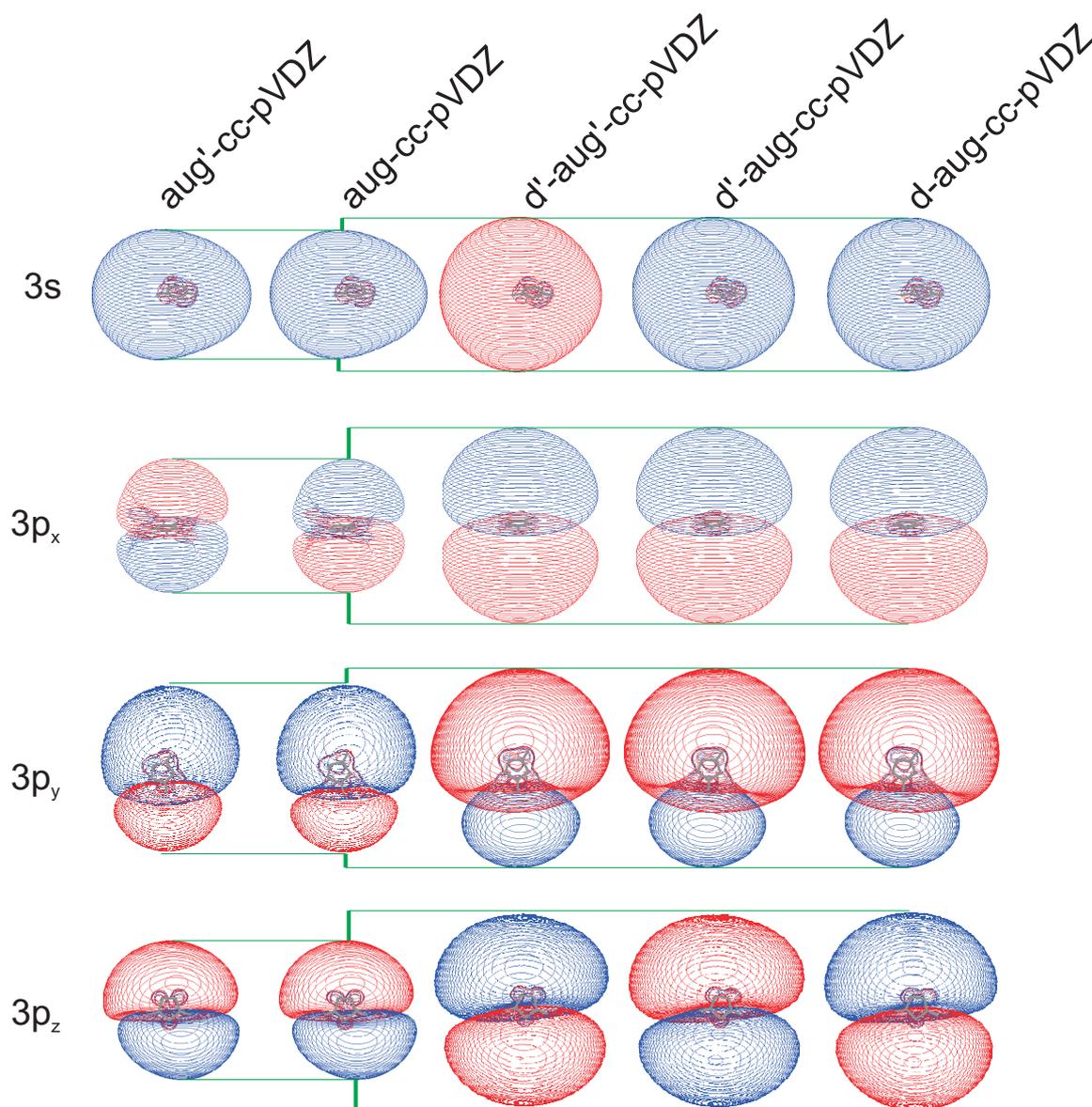


Figura 22: Formas dos orbitais de R descritos pelas diversas bases utilizadas. O programa *MOLDEN* foi utilizado na construção desses orbitais. Dois critérios são importantes na geração visual desses orbitais, o isovalor de contorno (contour value) = 0,0005 ua e a dimensão molecular em torno de um plano espacial de fundo pré-definido (edge) = 40 ua .

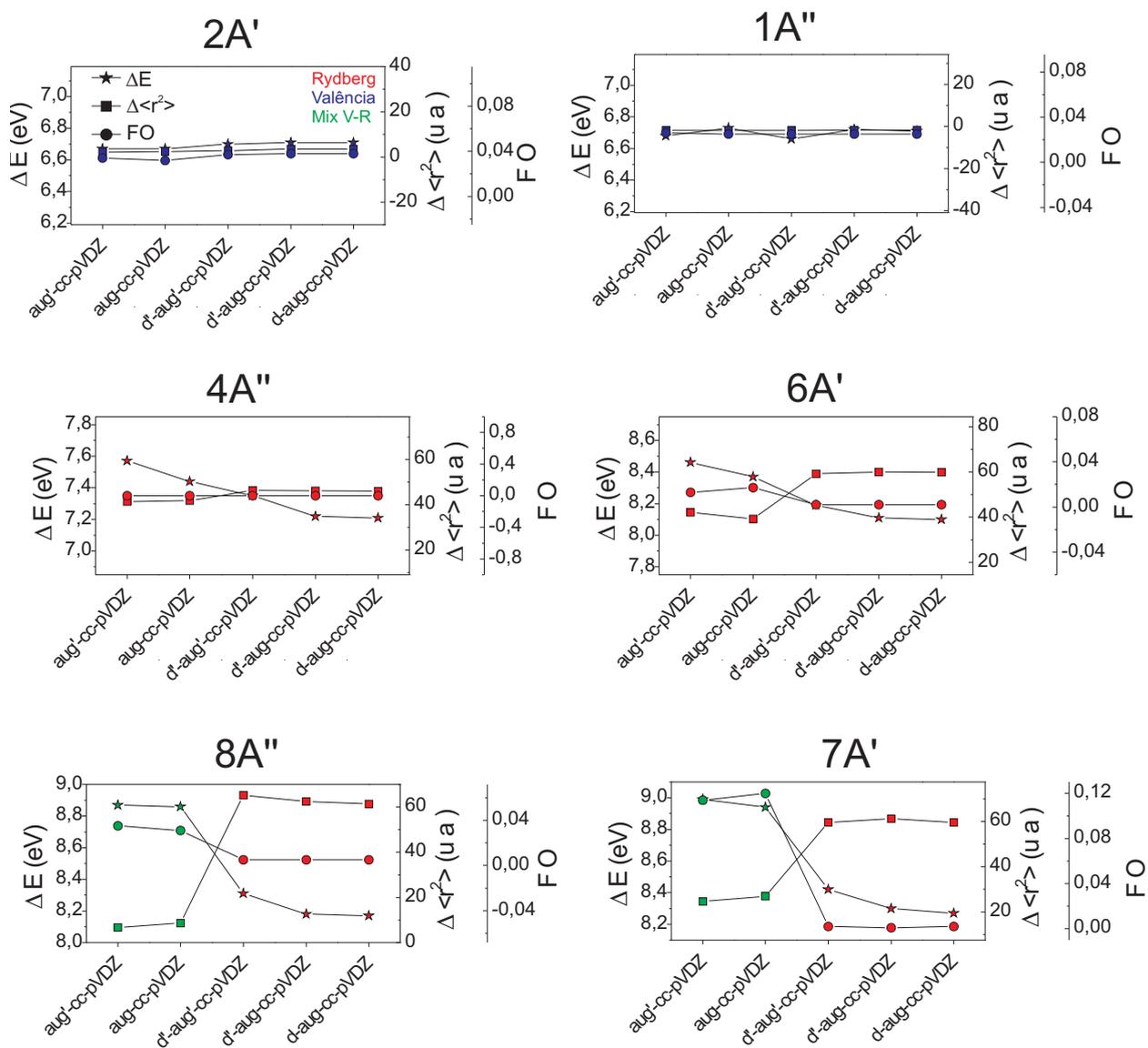


Figura 23: Resumo das informações relevantes para seis estados excitados comparando as variações das propriedades ΔE , $\Delta \langle r^2 \rangle$ e FO em função de todas as bases estudadas. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo associado aos estados está de acordo com a notação das tabelas.

Tabela 22: Resultados SA-15-RASSCF(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/d-aug-cc-pVDZ. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter **R**, **V** e mistura (**M**) **R**-**V**.

2H-Tetrazol - d-aug-cc-pVDZ

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A' - F	-256,85082		24,34	14,86	21,19			$\sim 0,883$ Camada Fechada
2A' - V	-256,60425	6,71	25,25	16,30	22,35	3,51	0,038	$\sim 0,313$ π_3 - π_4^* $\sim 0,189$ π_2 - π_4^*
1A'' - V	-256,60411	6,71	23,26	13,39	22,02	-1,72	0,025	$\sim 0,795$ n_3 - π_4^* $\sim 0,032$ n_3, π_2 - π_4^*
2A'' - R	-256,60183	6,78	31,88	43,00	32,04	46,52	0,000	$\sim 0,822$ π_3 -16a'(3s) $\sim 0,026$ π_2, π_3 -16a'(3s), π_5^*
3A'' - V	-256,58840	7,14	20,96	15,96	22,24	-1,24	0,002	$\sim 0,769$ n_2 - π_4^* $\sim 0,028$ n_1, π_3 - π_4^*
4A'' - R	-256,58601	7,21	31,46	43,41	31,65	46,13	0,000	$\sim 0,805$ π_2 -16a'(3s) $\sim 0,026$ π_1, π_3 -16a'(3s), π_4^*
3A' - R	-256,57493	7,51	31,86	36,66	36,63	44,76	0,064	$\sim 0,775$ n_3 -16a'(3s) $\sim 0,046$ n_3 -17a'(3p _y)
5A'' - R	-256,57183	7,59	43,06	43,38	39,23	65,29	0,016	$\sim 0,783$ π_3 -17a'(3p _y) $\sim 0,052$ π_3 -18a'(3p _x)
4A' - R	-256,57000	7,64	33,47	29,16	56,50	58,74	0,074	$\sim 0,748$ π_3 -6a''(3p _z) $\sim 0,026$ n_2 -16a'(3s)
5A' - R	-256,56056	7,90	30,05	40,23	33,64	43,54	0,061	$\sim 0,646$ n_2 -16a'(3s) $\sim 0,045$ n_3 -18a'(3p _x)
6A'' - R	-256,55419	8,07	37,52	35,59	43,46	56,18	0,000	$\sim 0,413$ π_2 -17a'(3p _y) $\sim 0,256$ n_3 -6a''(3p _z)
7A'' - R	-256,55305	8,10	46,66	30,00	39,44	55,72	0,000	$\sim 0,453$ π_3 -17a'(3p _x) $\sim 0,182$ n_3 -6a''(3p _z)
6A' - R	-256,55313	8,10	35,30	46,87	38,15	59,94	0,002	$\sim 0,763$ n_3 -17a'(3p _y) $\sim 0,038$ n_3 -16a'(3s)
8A'' - R	-256,55065	8,17	44,21	36,15	41,47	61,44	0,005	$\sim 0,345$ π_2 -17a'(3p _y) $\sim 0,269$ π_3 -17a'(3p _x)
7A' - R	-256,54682	8,27	33,57	29,54	56,91	59,62	0,002	$\sim 0,750$ π_2 -6a''(3p _z) $\sim 0,024$ π_3 -6a''(3p _z)

Tabela 23: Resultados SA-15-RASSCF(CAS(v) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/d'-aug-cc-pVDZ. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter **R**, **V** e mistura (**M**) **R**-**V**.

2H-Tetrazol - d'-aug-cc-pVDZ

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A' - F	-256,85010		24,34	14,84	21,23			$\sim 0,883$ Camada Fechada
2A' - V	-256,60341	6,71	25,25	16,25	22,38	3,47	0,038	$\sim 0,314 \pi_3-\pi_4^* \mid \sim 0,190 \pi_2-\pi_4^*$
1A'' - V	-256,60331	6,72	23,26	13,36	22,04	-1,74	0,025	$\sim 0,796 n_3-\pi_4^* \mid \sim 0,032 n_3, \pi_2-\pi_4^*$
2A'' - R	-256,60068	6,79	31,91	42,96	32,07	46,53	0,000	$\sim 0,823 \pi_3-16a'(3s) \mid \sim 0,026 \pi_2, \pi_3-16a'(3s), \pi_5^*$
3A'' - V	-256,58760	7,14	20,93	15,87	22,24	-1,37	0,002	$\sim 0,771 n_2-\pi_4^* \mid \sim 0,028 n_1, \pi_3-\pi_4^*$
4A'' - R	-256,58483	7,22	31,50	43,44	31,70	46,23	0,000	$\sim 0,807 \pi_2-16a'(3s) \mid \sim 0,026 \pi_1, \pi_3-16a'(3s), \pi_4^*$
3A' - R	-256,57378	7,52	31,89	36,65	36,68	44,82	0,064	$\sim 0,775 n_3-16a'(3s) \mid \sim 0,046 n_3-17a'(3p_y)$
5A'' - R	-256,57074	7,60	43,19	43,38	39,21	65,38	0,016	$\sim 0,784 \pi_3-17a'(3p_y) \mid \sim 0,050 \pi_3-18a'(3p_x)$
4A' - R	-256,56858	7,66	33,60	28,98	57,99	60,16	0,074	$\sim 0,746 \pi_3-6a''(3p_z) \mid \sim 0,026 n_2-16a'(3s)$
5A' - R	-256,55942	7,91	30,08	40,16	33,76	43,60	0,061	$\sim 0,645 n_2-16a'(3s) \mid \sim 0,046 n_3-18a'(3p_x)$
6A'' - R	-256,55312	8,08	36,50	35,02	44,05	55,16	0,000	$\sim 0,375 \pi_2-17a'(3p_y) \mid \sim 0,284 n_3-6a''(3p_z)$
7A'' - R	-256,55193	8,11	47,02	30,79	39,59	56,99	0,000	$\sim 0,450 \pi_3-17a'(3p_x) \mid \sim 0,156 n_3-6a''(3p_z)$
6A' - R	-256,55206	8,11	35,40	46,92	38,14	60,05	0,002	$\sim 0,762 n_3-17a'(3p_y) \mid \sim 0,038 n_3-16a'(3s)$
8A'' - R	-256,54946	8,18	45,18	36,28	41,36	62,42	0,005	$\sim 0,336 \pi_2-17a'(3p_y) \mid \sim 0,295 \pi_3-17a'(3p_x)$
7A' - R	-256,54525	8,30	33,69	29,40	58,50	61,18	0,001	$\sim 0,749 \pi_2-6a''(3p_z) \mid \sim 0,025 \pi_3-6a''(3p_z)$

Tabela 24: Resultados SA-15-RASSCF(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/d'-aug'-cc-pVDZ. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter **R**, **V** e mistura (**M**) **R**-**V**.

2H-Tetrazol - d'-aug'-cc-pVDZ

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A' - F	-256,84320		24,75	15,14	21,21		0,025	$\sim 0,882$ Camada Fechada
1A'' - V	-256,59852	6,66	23,70	13,62	22,00	-1,79	0,025	$\sim 0,795$ n_3 - π_4^* $\sim 0,031$ n_3, π_2 - π_4^*
2A' - V	-256,59692	6,70	25,58	16,34	22,07	2,88	0,037	$\sim 0,303$ π_3 - π_4^* $\sim 0,202$ π_2 - π_4^*
2A'' - R	-256,58896	6,92	32,30	42,81	32,28	46,29	0,000	$\sim 0,821$ π_3 -16a'(3s) $\sim 0,028$ π_2, π_3 -16a'(3s), π_5^*
3A'' - V	-256,58318	7,08	21,30	15,98	22,07	-1,76	0,002	$\sim 0,778$ n_2 - π_4^* $\sim 0,042$ n_1, π_3 - π_4^*
4A'' - R	-256,57301	7,35	31,99	43,38	32,01	46,28	0,000	$\sim 0,810$ π_2 -16a'(3s) $\sim 0,025$ π_1, π_3 -16a'(3s), π_4^*
3A' - R	-256,56390	7,60	32,21	36,45	36,91	44,47	0,061	$\sim 0,775$ n_3 -16a'(3s) $\sim 0,049$ n_3 -17a'(3p _y)
5A'' - R	-256,55912	7,73	42,94	43,58	39,05	64,47	0,016	$\sim 0,779$ π_3 -17a'(3p _y) $\sim 0,052$ π_3 -18a'(3p _x)
4A' - R	-256,55752	7,77	33,48	29,12	55,97	57,46	0,084	$\sim 0,706$ π_3 -6a''(3p _z) $\sim 0,060$ n_2 -16a'(3s)
5A' - R	-256,54981	7,98	30,53	39,48	34,82	43,73	0,056	$\sim 0,615$ n_2 -16a'(3s) $\sim 0,054$ π_3 -6a''(3p _z)
6A'' - R	-256,54450	8,13	36,00	35,02	43,55	54,16	0,000	$\sim 0,345$ π_2 -17a'(3p _y) $\sim 0,254$ n_3 -6a''(3p _z)
6A' - R	-256,54211	8,19	35,32	46,98	37,97	59,17	0,002	$\sim 0,759$ n_3 -17a'(3p _y) $\sim 0,040$ n_3 -16a'(3s)
7A'' - R	-256,54059	8,23	47,00	39,32	38,66	63,87	0,000	$\sim 0,527$ π_2 -17a'(3p _y) $\sim 0,290$ π_3 -17a'(3p _x)
8A'' - R	-256,53792	8,31	50,94	36,65	38,76	65,25	0,005	$\sim 0,491$ π_3 -17a'(3p _x) $\sim 0,244$ π_2 -17a'(3p _y)
7A' - R	-256,53376	8,42	33,75	29,40	57,58	59,63	0,002	$\sim 0,737$ π_2 -6a''(3p _z) $\sim 0,030$ n_2 -16a'(3s)

Tabela 25: Resultados SA-15-RASSCF(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/aug-cc-pVDZ. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter **R**, **V** e mistura (**M**) R-V.

2H-Tetrazol - aug-cc-pVDZ

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A' - F	-256,85500		24,57	15,09	21,30		0,032	$\sim 0,885$ Camada Fechada
2A' - V	-256,60987	6,67	25,25	16,17	21,92	2,39	0,032	$\sim 0,312$ π_3 - π_4^* \setminus $\sim 0,163$ π_2 - π_4^*
1A'' - V	-256,60751	6,73	23,45	13,53	22,05	-1,92	0,025	$\sim 0,782$ n_3 - π_4^* \setminus $\sim 0,037$ n_3, π_2 - π_4^*
2A'' - R	-256,59744	7,01	30,01	41,72	29,85	40,62	0,001	$\sim 0,806$ π_3 -16a'(3s) \setminus $\sim 0,024$ π_2, π_3 -16a'(3s), π_5^*
3A'' - V	-256,59525	7,07	21,32	16,70	22,42	-0,52	0,002	$\sim 0,731$ n_2 - π_4^* \setminus $\sim 0,042$ n_2 - π_5^*
4A'' - R	-256,58149	7,44	30,16	42,80	29,83	41,85	0,000	$\sim 0,813$ π_2 -16a'(3s) \setminus $\sim 0,025$ π_1, π_3 -16a'(3s), π_4^*
3A' - R	-256,56941	7,77	29,67	37,47	32,63	38,81	0,058	$\sim 0,777$ n_3 -16a'(3s) \setminus $\sim 0,043$ n_3 -17a'(3p _y)
5A'' - R	-256,56633	7,85	40,86	41,30	32,75	53,97	0,023	$\sim 0,832$ π_3 -17a'(3p _y) \setminus $\sim 0,020$ π_1, π_2 -17a'(3p _y), π_4^*
6A'' - M	-256,56234	7,96	24,48	16,48	26,83	6,85	0,001	$\sim 0,575$ n_3 - π_5^* \setminus $\sim 0,189$ n_3 -6a''(3p _z)
4A' - R	-256,55828	8,07	27,05	38,99	29,79	34,88	0,056	$\sim 0,664$ n_2 -16a'(3s) \setminus $\sim 0,047$ π_2 - π_4^*
5A' - M	-256,54771	8,36	29,04	28,23	31,87	28,20	0,126	$\sim 0,260$ π_3 -6a''(3p _z) \setminus $\sim 0,178$ π_3 - π_5^*
6A' - R	-256,54731	8,37	32,25	35,56	32,40	39,26	0,017	$\sim 0,515$ n_3 -17a'(3p _y) \setminus $\sim 0,134$ π_3 -6a''(3p _z)
7A'' - R	-256,54549	8,42	39,31	40,92	33,47	52,75	0,004	$\sim 0,825$ π_2 -17a'(3p _y) \setminus $\sim 0,025$ π_1, π_3 -17a'(3p _y), π_4^*
8A'' - M	-256,52954	8,86	23,52	18,93	27,12	8,62	0,031	$\sim 0,412$ n_2 - π_5^* \setminus $\sim 0,167$ n_2 -6a''(3p _z)
7A' - M	-256,52649	8,94	37,78	23,44	26,68	26,95	0,120	$\sim 0,333$ n_3 -18a'(3p _x) \setminus $\sim 0,211$ π_2 - π_4^*

Tabela 26: Resultados SA-15-RASSCF(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/aug'-cc-pVDZ. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter **R**, **V** e mistura (**M**) R-V.

2H-Tetrazol - aug'-cc-pVDZ

Estados	Energia (ua)	ΔE (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição
1A' - F	-256,84779		24,94	15,38	21,28		0,034	$\sim 0,887$ Camada Fechada
2A' - V	-256,60267	6,67	25,60	16,33	21,82	2,14	0,034	$\sim 0,300$ π_3 - π_4^* \setminus $\sim 0,181$ π_2 - π_4^*
1A'' - V	-256,60237	6,68	23,86	13,80	22,02	-1,92	0,026	$\sim 0,781$ n_3 - π_4^* \setminus $\sim 0,035$ n_3 , π_2 - π_4^*
2A'' - V	-256,59047	7,00	21,51	16,34	22,19	-1,57	0,002	$\sim 0,750$ n_2 - π_4^* \setminus $\sim 0,039$ n_2 - π_5^*
3A'' - R	-256,58552	7,14	30,53	42,31	30,21	41,45	0,000	$\sim 0,821$ π_3 -16a'(3s) \setminus $\sim 0,027$ π_2 , π_3 -16a'(3s), π_5^*
4A'' - R	-256,56947	7,57	30,51	42,77	30,04	41,72	0,000	$\sim 0,809$ π_2 -16a'(3s) \setminus $\sim 0,025$ π_1 , π_3 -16a'(3s), π_4^*
3A' - R	-256,55915	7,85	29,87	37,61	32,73	38,61	0,055	$\sim 0,782$ n_3 -16a'(3s) \setminus $\sim 0,037$ n_3 -17a'(3p _y)
5A'' - M	-256,55441	7,98	30,64	25,15	28,41	22,59	0,005	$\sim 0,386$ n_3 - π_5^* \setminus $\sim 0,284$ π_3 -17a'(3p _y)
6A'' - M	-256,55400	7,99	34,72	32,89	30,38	36,40	0,017	$\sim 0,545$ π_3 -17a'(3p _y) \setminus $\sim 0,209$ n_3 - π_5^*
4A' - R	-256,54843	8,15	27,27	39,39	29,81	34,88	0,068	$\sim 0,673$ n_2 -16a'(3s) \setminus $\sim 0,049$ π_2 - π_4^*
5A' - M	-256,53735	8,45	28,70	23,87	32,66	23,63	0,196	$\sim 0,366$ π_3 -6a''(3p _z) \setminus $\sim 0,253$ π_3 - π_5^*
6A' - R	-256,53674	8,46	32,81	39,15	31,81	42,17	0,013	$\sim 0,621$ n_3 -17a'(3p _y) \setminus $\sim 0,039$ π_3 - π_5^*
7A'' - R	-256,53332	8,56	39,20	41,28	33,13	52,01	0,004	$\sim 0,821$ π_2 -17a'(3p _y) \setminus $\sim 0,025$ π_1 , π_3 -17a'(3p _y), π_4^*
8A'' - M	-256,52172	8,87	22,96	18,59	26,73	6,68	0,035	$\sim 0,433$ n_2 - π_5^* \setminus $\sim 0,153$ n_2 -6a''(3p _z)
7A' - M	-256,51740	8,99	36,46	23,38	26,30	24,53	0,114	$\sim 0,271$ n_3 -18a'(3p _x) \setminus $\sim 0,227$ π_2 - π_4^*

6 *O Reflexo da Função de Referência e da Correção de Extensividade nos Resultados MR-CISD*

Neste capítulo apresentaremos alguns resultados *MR-CISD* (junto com suas correções de extensividade *MR-CISD+Q* e *MR-AQCC*, esse último para alguns estados específicos) levando a uma melhor definição e caracterização da seqüência e ordenamento dos primeiros estados excitados singleto das moléculas do Pirrol e 2H-Tetrazol.

Como comentamos no capítulo 3, o cálculo pós-*MCSCF* é muito importante para dar acurácia aos resultados, pois apesar de uma função *MCSCF* resgatar boa parte da energia de correlação eletrônica associada à degenerescência de configurações, ainda existe a necessidade de se incluir a energia de correlação relacionada ao potencial médio de *HF*.

Dois são os principais métodos *ab initio* na atualidade que têm por finalidade resgatar esta energia perdida e que utilizam a função de referência *MCSCF*: *MRCI* e *CASPT_n* (BORIN, 2002), largamente utilizados e com bastante sucesso em diversas aplicações (o método *MR coupled-cluster* ainda não se tornou uma prática comum (KRYLOV et al., 1998)). No tocante a dissertação o protocolo *MCSCF*¹/*MR-CISD* representa o procedimento utilizado nesse capítulo e executados com o programa *COLUMBUS*.

Para Roos (2005) o *COLUMBUS* tem provavelmente o código *MRCI* mais eficiente na atualidade. O trabalho promocional “High-level multireference methods in the quantum-chemistry program system *COLUMBUS*: Analytic *MR-CISD* and *MR-AQCC* gradients and *MR-AQCC-LRT* for excited states, *GUGA* spin-orbit *CI* and parallel *CI* density” (LISCHKA et al., 2001) faz uma sinopse deste programa, assinalando suas principais vantagens e, dentre elas, possuir a correção de extensividade mais eficiente para o *MR-CISD*, o *MR-AQCC*, representa o seu

¹Lembrar que *MCSCF* é um termo genérica para representar os métodos *CASSCF* e *RASSCF*.

“carro chefe”.

Mas, por que a correção de extensividade é algo que deva ser tão destacado no *MR-CISD*!? Para tentar entender esta questão vamos lembrar as principais vantagens e desvantagens da metodologia *MRCI* (destacamos algumas no capítulo 3):

- i.* Com relação aos aspectos favoráveis: temos um método baseado no princípio variacional aproximado por cima do valor exato² da energia do sistema e; a facilidade de entender como melhorar a acurácia, geralmente aumentando o número de expoentes da base atômica e o número e/ou a natureza de configurações no espaço ativo;
- ii.* Quanto às críticas: existe o fato de o mesmo não ser um método extensivo no tamanho e; a alta demanda computacional, mesmo sendo uma expansão de simples e duplas, o tamanho da expansão da função *MR-CISD* cresce muito rapidamente com o número de configurações de referência e a base atômica.

Comparando o método *CI* com as outras metodologias *ab-initio* clássicas, como as *perturbativas* e o *coupled-cluster* (não variacionais, porém extensivos), o problema da extensividade no tamanho tem demonstrado ser mais importante para o requisito acurácia do que o procedimento de aproximação ser baseada no princípio variacional. Estes aspectos estão destacados em artigos como: (RAGHAVACHARI; ANDERSON, 1996) dando um panorama geral em meados da década passada dos métodos *ab-initio* desenvolvidos para tratar os efeitos da correlação eletrônica em moléculas, destacando a versatilidade e acurácia da metodologia *coupled-cluster*; e (SERRANO-ANDRÉS; MERCHÁN, 2005) contribuindo com uma visão geral dos métodos químicos quânticos na atualidade para se trabalhar com estados excitados, dando grande ênfase à utilização da metodologia *CASPT2*.

Contudo, para minimizar estas limitações do *MR-CISD*, conseqüência da sua natureza truncada e alta demanda computacional (para situações de largo espaço ativo e funções de base com um número muito grande de termos) podem ser realizadas:

- i.* Correções com as metodologias *MRCI+Q* de *Davidson* (realizada a posteriori - é feita na energia e apenas no final do cálculo) ou *MR-AQCC* (realizada a priori - durante o processo iterativo), as quais têm por finalidade minimizar o problema da extensividade

²Valor exato significa resolver a equação de Schrödinger eletrônica não-relativística analiticamente ou um *FCI*.

(é importante fazer um adendo que tais correções deixam o *MR-CISD* não variacional) (MONTE, 2004);

- ii. Artifícios podem ser aplicados na construção das configurações de referência e modificações podem ser realizadas previamente na função de base. Os capítulos 4 (*RASSCF* em vez de *CASSCF*) e 5 (d'-aug'-cc-pVDZ em vez de d-aug-cc-pVDZ) mostram alguns exemplos de mudanças que visam diminuir a demanda computacional sem comprometer a qualidade do cálculo.

No entanto, mesmo utilizando-se dos artifícios descritos nos capítulos anteriores, o problema da demanda computacional ainda pode persistir. Porém, uma outra possibilidade de reduzir ainda mais a matriz *MR-CISD* é fragmentando a função de referência *MCSCF* obtida no procedimento descrito no capítulo anterior. Vale lembrar que utilizamos o procedimento *SA* para a descrição de todos os estados de *R* e *V* de qualquer simetria do grupo pontual. Para os cálculos *MR-CISD* que mostraremos nesse capítulo, as funções de referência são reduzidas e direcionadas ou para um grupo de estados de uma dada simetria ou para um estado apenas. Porém, o conjunto de *OMs* utilizados na construção desta função de referência são os obtidos nos cálculos *RASSCF* do capítulo anterior, isto é, não realizamos uma outra média *MCSCF* (vamos detalhar isso no decorrer do capítulo).

Contudo, apesar de se utilizar construções específicas das funções de referência para pequenos grupos de estados ou apenas um estado não significa perder em acurácia. A literatura está repleta de exemplos deste tipo (MERCHÁN, 2000). Um dos principais especialistas na área como Roos (2005) utilizou muitas vezes este tipo de procedimento.

A principal limitação nesse tipo de construção está no cálculo das propriedades de transição (*FO*), tornando-se bastante complicado, visto que os estados eletrônicos não são necessariamente ortogonais entre si. No entanto, vamos adaptar um procedimento bastante testado pelo próprio Björn O. Roos, que para o cálculo da *FO*, $f \simeq 2/3 |M_{if}|^2 \Delta E_{fi}$, utiliza-se o momento dipolar de transição ($M_{if} = \langle \Psi_i | \hat{\mu} | \Psi_f \rangle$) obtido do cálculo *MCSCF* e a diferença de energia obtida pelo *CASPT2* (no nosso caso o E_{fi} será do *MR-CISD*). Essa aproximação está baseada na constatação de que os efeitos de correlação dinâmica quase não afetam os valores do momento de transição quando a correlação não-dinâmica (*MCSCF*) é levada em consideração (MERCHÁN, 2000).

6.1 MR-CISD - Pirrol

Na primeira parte dessa secção (próxima subsecção) conduziremos uma comparação pertinente entre os resultados *RASSCF* e *MR-CISD*, averiguando as mudanças nas propriedades referentes à caracterização dos estados eletrônicos fundamental e excitados. O intuito principal é enfatizar a importância da energia de correlação dinâmica e o reflexo da função de referência nos resultados *MR-CISD*.

Em seguida, nas próximas duas secções, uma dedicada aos estados de *R* e outra aos de *V* tipo $\pi\pi^*$, enfatizaremos, além dos pontos acima, a importância da correção de extensividade no tamanho na caracterização dos estados excitados. Para isso é indispensável comparações com dados experimentais e teóricos (outras metodologias) disponíveis. Para os estados de *R* os resultados obtidos serão analisados dentro da premissa de que a energia de excitação vertical se adequa à fórmula de *Rydberg*.

Para este estudo utilizaremos dois conjuntos de bases atômicas e, propositalmente o critério para a escolha das mesmas está pautado na descrição de aspectos bem peculiares nas funções de referência: *aug'-cc-pVDZ* - construindo uma função de onda de referência que apresenta uma mistura artificial de configuração de *V* e *R*, além de uma inconsistência na descrição dos estados de *R*; *d'-aug'-cc-pVDZ* - é eleita como a mais adequada, pois apresentando a melhor relação custo benefício.

Para as duas bases utilizadas são calculados nove estados: três de simetria A_1 , dois B_1 , dois B_2 e dois A_2 . Os dados de entrada para o cálculo *MR-CISD* efetuado no *COLUMBUS* estão colocados na *tab. 27*. Para facilitar o entendimento do *input* dividimos essa tabela em três partes. O ponto crítico deste conjunto de informações se refere ao que comentamos na introdução desse capítulo, isto é, utilizar funções de referência fragmentadas para cada simetria e, a diferença essencial está nos orbitais auxiliares incluídos - a qual se refere a *parte C*. As *partes A* e *B* são similares para todos os cálculos realizados.

i. Na *parte A* estão indicados os orbitais utilizados, por simetria (todas estas notações já foram discutido no capítulo 3):

1. *FC* - representam os orbitais de caroço, e serão mantidos sempre duplamente ocupados na construção da função de onda de referência *RASSCF* e na expansão *CISD*;
2. *DOCC* - associados ao conjunto de *V*, que se referem geralmente as ligações σ_{C-C} , σ_{C-N} e σ_{C-H} . Estes orbitais são mantidos duplamente na construção da função de

Tabela 27: *Input* utilizado nos cálculos *MR-CISD* para a molécula do Pirrol, realizadas com o programa COLUMBUS.

<i>parte A</i>					
<i>MR-CISD</i>	A ₁	B ₁	B ₂	A ₂	Total
<i>FC</i>	3	0	2	0	5
<i>DOOC</i>	6	0	4	0	10
<i>CAS</i>	0	3	0	2	5
<i>AUX</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	

<i>parte B</i>					
Nº de Orb.	A ₁	B ₁	B ₂	A ₂	Total
<i>aug'-cc-pVDZ</i>	49	17	41	13	120
<i>d'-aug'-cc-pVDZ</i>	60	20	50	15	145

<i>parte C</i>					
<i>AUX</i>	A ₁	B ₁	B ₂	A ₂	Total
<i>I</i>	0	1	0	0	1
<i>II</i>	1	0	1	0	2
<i>III</i>	0	1	0	0	1
<i>IV</i>	2	0	0	0	2

onda de referência *RASSCF*, porém participam da expansão *CISD*;

3. *CAS* e *AUX* - são os orbitais do sistema π e orbitais de *R*, respectivamente. Representam os orbitais ativos utilizados na construção das configurações da função de onda de referência, além disso, participam da expansão *CISD*;

- ii. Na *parte B* estão indicados os números de orbitais moleculares para cada tipo de função de base atômica utilizadas, o que reflete no n° de *CSF*'s da expansão *MR-CISD*;
- iii. Na *parte C* estão indicados os orbitais adicionados no espaço auxiliar, nesse caso os de *R*, limitando o número de estados que será calculado para cada simetria. A escolha desses orbitais é baseada no conjunto otimizado *RASSCF* da secção anterior, por exemplo: para a simetria A_1 foram otimizados três estados, o fundamental, um $\pi\pi^*$ e o $3p_x$, portanto, apenas o orbital $3p_x$ (B_1) fora utilizado no espaço *AUX* (notação *I* na tabela) para gerar o conjunto mínimo de referência; para a simetria B_1 foram otimizados os estados de *R* $3s$ e $3p_y$, logo, fora utilizado um espaço *AUX* com os orbitais de *R* $3s$ (A_1) e $3p_y$ (B_2) para construir a função de referência (notação *II* na tabela); e assim sucessivamente.

Na representação usual esses cálculos são denominados por *MR-CISD/aug'-cc-pVDZ* e *MR-*

Tabela 28: Comparação entre o número de *CSFs* nas funções *MCSCF* e na expansão *MR-CISD*, por simetria.

número de <i>CSFs</i> para o Pirrol				
C_{2v}	A ₁	B ₁	B ₂	A ₂
<i>MCSCF</i>				
base	67	114	58	111
<i>MR-CISD</i>				
<i>aug'-cc-pVDZ</i>	$\sim 1,5 \times 10^7$	$\sim 2,7 \times 10^7$	$\sim 1,3 \times 10^7$	$\sim 2,7 \times 10^7$
<i>d'-aug'-cc-pVDZ</i>	$\sim 2,3 \times 10^7$	$\sim 4,3 \times 10^7$	$\sim 2,0 \times 10^7$	$\sim 4,2 \times 10^7$

CISD/d'-aug'-cc-pVDZ, a *tab.* 28 reúne os números de *CSFs* obtidos com as funções de onda *MCSCF* (capítulo anterior) e *MR-CISD*.

6.1.1 A Influência da Expansão *CISD* na Descrição dos Estados Excitados

Os resultados obtidos pelas duas bases *aug'-cc-pVDZ* e *d'-aug'-cc-pVDZ* estão mostrados na *tab.* 31 no final da secção. Para os dois níveis de cálculo *MR-CISD/base* são obtidos seis estados excitados de *R* e dois *V*: sendo dois tipo $\pi 3s$, quatro restantes com carácter $\pi 3p_i$ e dois tipo $\pi\pi^*$ (para a base *aug'-cc-pVDZ* estamos caracterizando o estado $2B_2$ como *V* apesar de verificada perturbação de configuração de *R*). Dois aspectos são essenciais para garantir essa classificação: os valores de $\Delta\langle r^2 \rangle$ e os percentuais das *CSFs*.

O que se percebe numa análise preliminar quando se compara os resultados *RASSCF* com os *MR-CISD* é que quase todas as propriedades variaram (verificar as *tab.s* 16, 18 e 31). De início vamos comentar as variações das propriedades referentes à maioria dos estados de *R*, visto que resultam de alterações similares, independentemente da base utilizada:

- i.* Os valores de $\Delta\langle r^2 \rangle$ são levemente menores quando se utiliza o método *MR-CISD*. As diferenças entre os resultados *RASSCF* e *MR-CISD* são no máximo de 7,45 e 8,37 *ua* para *aug'-cc-pVDZ* e *d'-aug'-cc-pVDZ*, respectivamente;
- ii.* As energias de excitação são bem maiores na descrição *MR-CISD*. As variações entre *RASSCF* e *MR-CISD* ficaram nas faixas 0,59 – 0,75 e 0,75 – 1,08 *eV*, para *aug'-cc-pVDZ* e *d'-aug'-cc-pVDZ*, respectivamente;

iii. As *CSFs* apresentam um caráter multiconfiguracional mais acentuado no nível *CI* (é bom que se perceba que esse maior peso das *CSFs* complementares não suficiente para indefinir o caráter do estado).

Dois destes comportamentos de certa forma se complementam: o maior caráter multiconfiguracional e a diminuição da propriedade $\Delta\langle r^2 \rangle$. Mas por que se complementam!? Uma comparação simples entre o número de *CSFs* obtidos por cada método pode justificar esse fato, visto que, enquanto o número de *CSFs* do *RASSCF* para tratar os estados da simetria A_2 é de 111 para qualquer base, para o *MR-CISD* os números crescem de forma absurda de uma centena para ~ 27 e ~ 42 milhões para as bases *aug'-cc-pVDZ* e *d'-aug'-cc-pVDZ*, respectivamente (a diferença de quase o dobro entre as duas bases é consequência do maior número de orbitais virtuais da última base).

Com relação à energia de excitação vertical a diminuição é consequência da maior influência da energia de correlação dinâmica no estado fundamental comparado aos estados de *R*. Esse aspecto também já fora visto em outros trabalhos, como no caso do Benzeno (*MRMP*) (HASHIMOTO; NAKANO; HIRAO, 1998); do Ciclopentadieno, do Furano (*MRMP*) (NAKANO et al., 1996) e do Cloro-Vinil (*MRCT*) (CHANG; CHEN, 2002). Essa maior sensibilidade na energia de excitação, consequência da inclusão da correlação dinâmica, não se restringe apenas ao estado fundamental, mas aos estados de *V* como um todo (nas referências supracitadas isso também é evidenciado). Por exemplo, para os nossos resultados, para a base *d'-aug'-cc-pVDZ*, as energias dos estados $\pi\pi^*$ de simetrias A_1 e B_2 diminuem 0,13 e 0,81 eV. Para estes autores o *MCSCF* representa uma função bem completa nas características da maioria dos estados de *R*, o que deve ser um reflexo do caráter essencialmente monoconfiguracional destes estados.

Por fim vamos analisar os estados $2A_1$, $3A_1$ e $2B_2$ descritos pela base *aug'-cc-pVDZ*, que merecem um certo destaque, pois dois deles mudam de caráter após a inclusão da energia de correlação dinâmica. Se por um lado, na função *MCSCF* os estados excitados de simetria A_1 demonstravam um caráter misturado bastante acentuado, envolvendo especificamente as transições $\pi-\pi^*$ e $\pi-3p_x$, por outro, após a inclusão de correlação dinâmica os mesmos assumem o caráter de *V* - $2A_1$ e *R* - $3A_1$ (é interessante verificar que os estados de *R* com transição para o orbital $3p_x$ continuam apresentando os aspectos de irregularidade descritiva se comparados aos outros $3p_x$ s). Por outro lado, o estado $2B_2$ que apresentava um caráter bem definido como *V* mostra uma certa interferência da transição $\pi_{2b1}-3p_x$ ($\sim 15\%$) nos resultados *MR-CISD*, o que de certa forma pode justificar o leve aumento da extensão espacial de estado neste nível de cálculo.

Uma conclusão preliminar que podemos retirar de todos esses resultados comparando as duas bases está diretamente ligada ao que detalhamos no capítulo anterior, pois como comentamos a função de referência (*MCSCF*) deve montar um esboço bem otimizado em termos das diversas propriedades na caracterização dos estados para de certa forma potencializar a inclusão da correlação dinâmica, quer dizer, o *MR-CISD* não faz mágica! Logo, se o ponto de partida não está adequado, como no caso *SA-11-RASSCF(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/aug'-cc-pVDZ*, a descrição tende a não equilibrar as propriedades dos estados *R* e, o maior reflexo disso é que os estados de *V* podem sofrer contaminação de transições envolvendo orbitais de *R* e vice-versa. Caso contrário acontece com a estrutura *SA-11-RASSCF(CAS(V) $\xrightarrow{1e^-}$ AUX(R))/d'-aug'-cc-pVDZ*, pois o *MR-CISD* confirma a boa construção da função de referência.

6.1.2 Séries de Rydberg

Apesar de uma comparação entre os resultados *MR-CISD/aug'-cc-pVDZ* e *MR-CISD/d'-aug'-cc-pVDZ* levar à conclusão de que do ponto de vista teórico este último deve ser o mais adequada, visto que não descrever os estados de *R* de forma inconsistente e não constrói estados com misturas artificiais de configurações de *V* e *R*. Porém, para justificar o melhor resultado é indispensável uma comparação com resultados experimentais. Além disso, também se faz necessário verificar a influência da correção de *Davidson* na energia de excitação vertical (*tab. 31*).

No entanto, nem sempre uma comparação simples pode ser realizada entre as energias de excitações obtidas e o espectro eletrônico de absorção. Por exemplo, o próprio Pirrol apresenta um número razoável de estados excitados muito próximos, além da estrutura roto-vibracional inerente a esse tipo de espectro, o que torna quase impossível garantir quantos estados realmente compõem as bandas de absorção.

Nesses casos quase sempre são necessárias técnicas especiais para detectar certas transições eletrônicas, como por exemplo: espectroscopia de perda de energia de elétrons (*electron energy-loss*) (FLICKER; MOSHER; KUPPERMANN, 1976), de ionização por multi-fótons (*resonantly enhanced multiphoton ionization spectroscopy*) (MC-DIARMID; XING, 1996) e de absorção com fontes limpas, lasers e luz síncrotron (COUTINHO et al., 2002). Por sinal, alguns resultados experimentais para os estados de *R* foram obtidos por tais técnicas, vamos então comentar sobre alguns obtidos relativos aos calculados nesse capítulo:

- i.* A grande maioria de trabalhos experimentais e teóricos têm identificado a primeira

- transição singleto-singleto do Pirrol numa região próxima de ~ 5 eV, sendo a mesma de caráter puramente vibrônico, e está associada a uma excitação do orbital HOMO- π_{a2} ao orbital de R do tipo $3s$ de simetria A_1 . Com relação ao resultado experimental, o valor mais citado é de 5,22 eV (BAVIA et al., 1976);
- ii. Para a série HOMO- $3p_i$ apenas as transições permitidas foram observadas, $3p_z$ e $3p_y$, e de uma maneira geral os resultados teoricamente e experimentais concordam que essas transições participam da definição da primeira banda de absorção eletrônica. Dentre os valores experimentais mais citados temos: 5,99 e 6,02 eV obtidos por Cooper et al. (1980) e 5,88 e 5,98 eV obtidos por Flicker, Mosher e Kuppermann (1976);
- iii. Quanto à série $3s$ e $3p_i$ s do orbital HOMO-1, os resultados são ainda escassos, especialmente para a transição $3s$. Porém, apenas uma transição $3p$ em torno de 6,78 eV é que tem sido predita por Flicker, Mosher e Kuppermann (1976);

Baseando-se neste resultados experimentais, fica evidente que a função de onda $MR-CISD+Q/d'-aug'-cc-pVDZ$ representa a melhor descrição. Porém, antes do parecer final, vamos analisar algumas peculiaridades da séries de R , que de certa forma podem validar algumas transições que não tenham sido ou sejam muito complicadas de se observar experimentalmente.

Tradicionalmente, os estados de R são definidos como estados que apresentam uma grande similaridade com os estados eletrônicos dos átomos hidrogenóides, não por acaso que seus orbitais apresentam formas típicas de orbitais hidrogenóides. O que se notou é que o espectro eletrônico de absorção dos estados de R contêm uma série convergente de linhas, cuja a energia se ajusta à equação dada pela fórmula $h\nu = \epsilon_i - \frac{r}{(n-\delta)^2}$, já mostrada no capítulo 3 (lembrar que: $h\nu$ é a energia de excitação vertical, ϵ_i é o PI , δ é o defeito quântico, $n = 3$ e r é a constante de *Rydberg* = 13,61 (OLALLA et al., 2002).

Valores típicos de δ para as séries, $3s$, $3p$ e $3d$ estão descritos na literatura. Por exemplo, para moléculas como Pirrol (PALMER; WALKER; GUEST, 1998), Pirazol (PALMER; GUEST, 2003; WALKER et al., 2003), Isoxazol (WALKER et al., 2004), Oxazol (PALMER; GANZENMÜLLER; WALKER, 2007), isômeros da Triazina (PALMER et al., 1995, 1998) e Tetrazina (PALMER et al., 1997), os valores de δ para as transições $3s$ e $3p$ variam entre 0,87-1,06 e 0,51-0,71, respectivamente.

Na *tab. 29* estão mostrados os valores estimados para o δ obtidos com os seguintes métodos/bases: $MR-CISD/d'-aug'-cc-pVDZ$, $MR-CISD/aug'-cc-pVDZ$, $MR-CISD+Q/d'-aug'-cc-pVDZ$, $MR-CISD/aug'-cc-pVDZ$, $RASSCF/d'-aug'-cc-pVDZ$ e $RASSCF/aug'-cc-pVDZ$. O PI é o mesmo utilizado no

Tabela 29: Defeitos Quânticos (δ s) para os estados de R estimados para o Pirrol, calculados para do três níveis $MR-CISD+Q^a$, $MR-CISD^b$ e $RASSCF^c$ e bases $d'-aug'-cc-pVDZ$ e $aug'-cc-pVDZ$.

Defeito Quântico Estados	$d'-aug'-cc-pVDZ$			$aug'-cc-pVDZ$		
	δ^a	δ^b	δ^c	δ^a	δ^b	δ^c
$1A_2 (\pi_{a2}-3s)$	0,91	1,01	1,20	0,95	1,01	1,18
$1B_1 (\pi_{a2}-3p_y)$	0,60	0,69	1,04	0,66	0,75	0,96
$2A_2 (\pi_{a2}-3p_z)$	0,59	0,73	1,03	0,64	0,72	0,97
$1B_2 (\pi_{a2}-3p_x)$	0,53	0,68	1,00	0,34	0,41	0,72
$2B_1 (\pi_{2b1}-3s)$	0,92	1,01	1,24	0,99	1,04	1,25
$3A_1 (\pi_{2b1}-3p_x)$	0,62	0,67	0,67	0,29	0,30	0,60

capítulo 4 (PALMER; BEVERIDGE, 1987) para os dois orbitais ocupados π_{a2} e π_{2b1} , $PI_1 = 8,33$ e $PI_2 = 9,22$ eV, respectivamente.

Comparando os valores de δ com os obtidos para as outras moléculas percebe-se facilmente que a função de onda $MCSCF$ descreve de maneira imprópria os defeitos quânticos e, de uma maneira geral, os deslocamentos são muito altos (para qualquer base atômica). No entanto, os resultados $MRCI$ ($MR-CISD$ ou $MR-CISD+Q$) obtidos com a base $d'-aug'-cc-pVDZ$ são os mais adequados, enquanto os resultados obtidos com a base $aug'-cc-pVDZ$ demonstram uma certa discrepância, pois os valores referentes às transições $3p_x$ estão muito baixos se comparado aos outros $3p_i$ s. O que é bastante interessante notar é que as limitações na descritivas destes estados discutidas no capítulo anterior sobre a função de referência se mantêm nesta fórmula empírica. O que representa mais uma evidência de que a utilização de uma referência inadequada não pode ser corrigida pelo $MRCI$.

Enfim, os dados experimentais das energias de excitação vertical, bem como os defeitos quânticos típicos obtidos pela fórmula empírica das transições de R reforçam que a metodologia $MR-CISD+Q/d'-aug'-cc-pVDZ$ representa uma descrição bastante adequada para caracterizar os estados de R .

6.1.3 A Descrição dos Estados $\pi\pi^*$

Como introduzimos na introdução da dissertação, a caracterização das bandas de absorção do espectro do Pirrol é ainda um questão não resolvida. Do ponto de vista teórico o problema está essencialmente no cálculo da transição $\pi-\pi^*$ de simetria B_2 . Enquanto os resultados $CASPT2/ANO$ indicam que esta transição está na faixa 5,8-6,0 eV, a grande variedade de out-

ros métodos teóricos *ab initio*, dentre os quais incluímos o *MRCI/cc-pVDZ*, *ACD2/cc-pCDZ*, *EOM-CC/cc-pVTZ*, *SAC-CI/aug-cc-pVDZ* e *CC3/ANO* têm predito essa mesma transição na faixa 6,5-6,8 eV.

Os dois trabalhos mais sofisticados realizados por Roos et al. (2002) e Trofimov e Schirmer (1997) predizem perfis bem diferentes para o espectro do Pirrol (sofisticação nesse caso está em acoplar o movimento roto-vibracional com as excitações verticais obtidas, ou seja, simulam boa parte do espectro eletrônico de absorção). A *fig. 24* mostra resultados de simulações da primeira banda de absorção do Pirrol para essa duas metodologias, comparadas ao espectro de absorção experimental (para maiores detalhes analisar os artigos).

Já deve ter ficado notório que a diferença mais acentuada está na caracterização dos estados $\pi\pi^*$, principalmente o de simetria B_2 , visto que, os resultados *CASPT2* mostram que o perfil da primeira banda é quase completamente definido por esta transição (a energia e a *FO* conduzem a

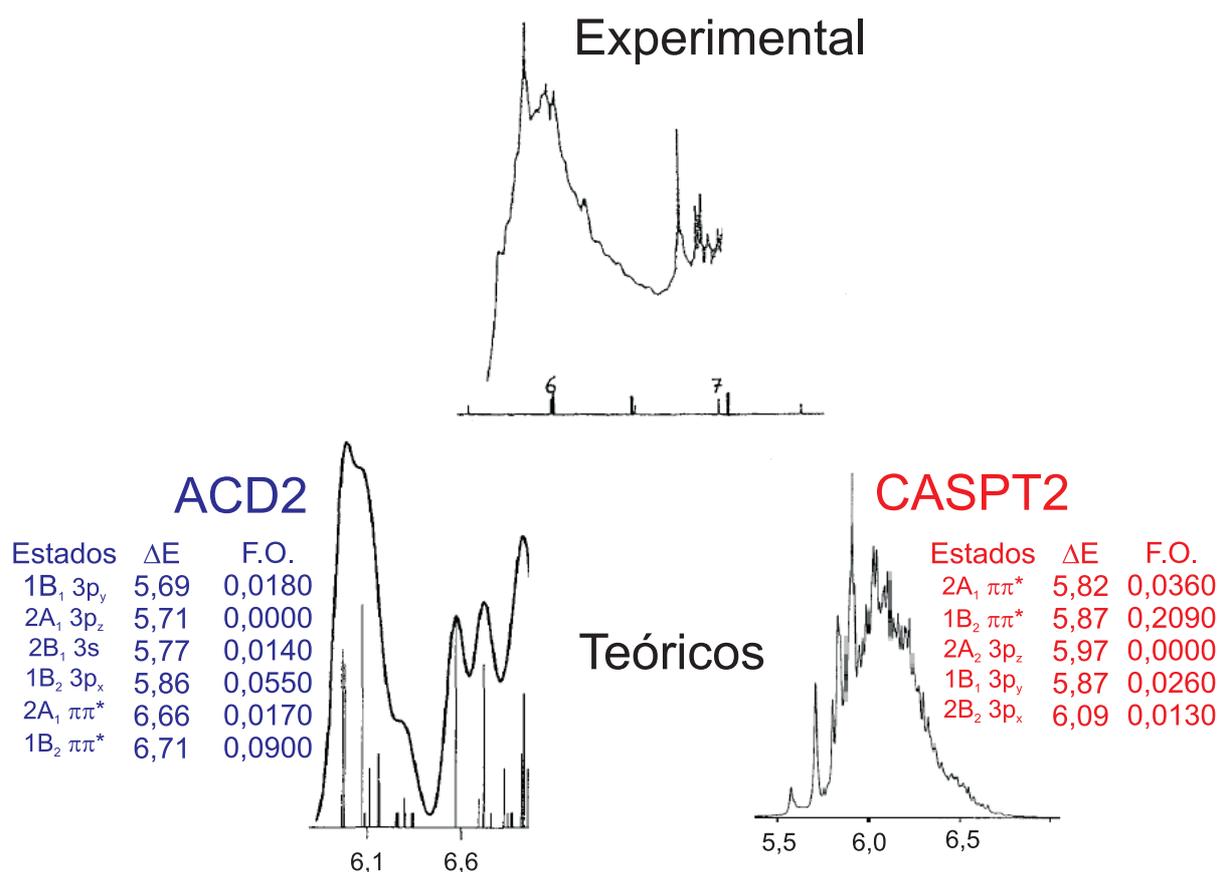


Figura 24: Comparação experimento versus teoria (Polarization Propagator *ACD2* - *second-order algebraic-diagrammatic construction* e *CASPT2*) da primeira banda do espectro eletrônico de absorção do Pirrol (figuras adaptadas dos artigos supracitados acima).

esta afirmação), enquanto os resultados *ACD2* mostram que a mesma é definida exclusivamente por transições para estados de *R* (o estado $\pi\pi^*$ é muito mais alto e tem *FO* comparável aos de *R*).

Enquanto que os autores Trofimov e Schirmer (1997) não conseguem justificar as importantes discrepâncias, para Roos et al. (2002) essa diferença é uma consequência da mistura *V-R*, tão discutida na secção anterior, que aumenta e diminui consideravelmente o ΔE e a *FO*, respectivamente. Essa crítica atribuída por estes não se resumiu a esse trabalho mas também a todos os outros publicados até o momento, com o intuito de descrever o espectro eletrônico de absorção do Pirrol.

A justificativa do grupo que utiliza *CASPT2* não é baseada apenas em aspectos teóricos, mas de certa forma alicerçada em fatos experimentais, mais precisamente quando são comparados os resultados dos espectros do Pirrol nas fases gasosa e condensada. Em fase gasosa o máximo da primeira banda fica em torno de $\sim 6,0$ eV (ver *fig. 24*), já em líquido a primeira banda de absorção aparece em 5,90 eV (BAVIA et al., 1976). A justificativa para que o $\pi\pi^*$ componha quase por completo essa banda está na constatação experimental da perturbação dos estados de *R* em fase condensada, diminuindo ou quase desaparecendo. Essa constatação experimental fora utilizada como idéia chave no estudo realizado por Besley e Hirst (1999), onde os autores estudam teoricamente (protocolo *CASSCF/CASPT2*) a influência do solvente água (colocado de maneira explícita, com poucas moléculas ao redor do soluto) no espectro eletrônico de absorção da Formamida, e concluem que os estados de *R* são desestabilizados, já que as energias de excitação são bem mais altas e as *FOs* bem mais baixas no meio solvente.

No tocante à metodologia *MRCI* temos apenas o trabalho de Palmer, Walker e Guest (1998), que utilizam o método *MR-CID* (as excitações simples só fazem parte da estrutura de referência *MCSCF*), e neste caso os resultados obtidos para esses dois estados $\pi\pi^*$ foram 6,67 (A_1) e 6,78 eV (B_2). Infelizmente os autores não realizaram um estudo criterioso e cuidadoso das propriedades da função de referência como fizemos no capítulo anterior. Na realidade, neste trabalho, apenas os resultados *MR-CID* são apresentados. Além disso, dentro do enorme conjunto de estados estudados, alguns $\pi\pi^*$ com energias maiores que 8,0 eV estão bastante misturados (identificamos também nestes resultados o que chamamos de inconsistência descritiva da série de *R*, em que os valores obtidos para $\langle r^2 \rangle$ são bem diferentes para as duas transições $\pi_{a2}-3p_x$ e $\pi_{2b1}-3p_x$: 196,3 e 119,6 *ua*, respectivamente).

Já deve ter ficado claro que o método *MR-CISD+Q/d'-aug'-cc-pVDZ* leva ao nosso melhor resultado para a transição $\pi\pi^*$ (B_20 , pois o mesmo se aproxima da faixa obtida com os outros

resultados teóricos 6,4-6,8 eV. No caso do resultado *MR-CISD+Q/aug'-cc-pVDZ* observa-se a transição para o orbital $3p_x$, no estado em questão. Isso parece ser o principal motivo para a obtenção de um resultado 0,64 eV maior que o obtido com a outra base.

Contudo, mesmo utilizando uma estrutura que apresenta uma função de referência adequada do ponto de vista de misturas artificiais *R-V*, os resultados ainda não são equiparáveis aos obtidos com *CASPT2/ANO*. Isso é algo que no momento não conseguimos explicar! Então começamos a especular baseando-se nos comentários dos especialistas dos artigos supracitados. Será que a resposta está na base atômica, pois Roos e colaboradores utilizam a base tipo *ANO* (*atomic natural orbital*), mais extensa e flexível do a de *Dunning*? Ou será que precisamos aumentar ainda mais o espaço de referência, incluindo orbitais σ , levando à correlação σ - π (MÜLLER; DALLOS; LISCHKA, 1999)? Ou necessitamos de uma melhor correção de extensividade, como *AQCC*? Ou simplesmente assumir que o nosso resultado condiz com todas as outras metodologias?

Dentre as opções acima, levando em consideração a demanda computacional, apostamos em dois pontos:

- i.* Aumentar a base atômica e adequar os seus expoentes, assim como o espaço ativo, aos estados de *V*;
- ii.* Utilizar a correção de extensividade mais eficiente para o *MR-CISD*, o *MR-AQCC*.

Esse primeiro procedimento relativo à base e ao espaço ativo fora proposto e testado por Celani e Werner (2003) (protocolo *CASSCF/CASPT2*), como já comentado na introdução do capítulo 5, e será testado por nós utilizando o esquema *CASSCF/MR-CISD*. No entanto, é bom que fique claro que o objetivo não é diminuir as misturas configuracionais, pois isso já é evitado com uma base adequada, como a *d'-aug'-cc-pVDZ*. A idéia é trabalhar com mais expoentes para descrever os estados $\pi\pi^*$.

Para isso nós inicialmente montamos a estrutura *MCSCF* com apenas três estados, sendo dois de simetria A_1 (fundamental e $\pi\pi^*$) e um B_2 ($\pi\pi^*$). O espaço ativo utilizado contém apenas o sistema π , e esta função é denominada de *SA-3-CASSCF(5,6)*. Foi utilizada a base *aug'-cc-pVTZ* para os átomos pesados e *cc-pVTZ* para o *H*. Essa base tem a estrutura de primitivas (10s5p2d1f) e contração [4s3p2d1f] para *C* e *N*; (6s2p1d) e [3s2p1d] para *H*. O grupo de difusas *aug'* para os átomos pesados representa a inclusão de *1s1p1d* (a difusa tipo *f* é excluída).

Tabela 30: Resultados *MR-CISD*, *MR-CISD+Q* e *MR-AQCC* para as energias de excitação em *eV* para os estados $\pi\pi^*$, utilizando as três bases *aug'-cc-pVDZ*, *d'-aug'-cc-pVDZ*, e *aug'-cc-pVTZ/cc-pVTZ* (Obs: retiramos a notação *MR*)

Estados	<i>aug'-cc-pVDZ</i>		<i>d'-aug'-cc-pVDZ</i>		<i>aug'-cc-pVTZ/cc-pVTZ</i>		
	<i>CISD</i>	<i>CISD+Q</i>	<i>CISD</i>	<i>CISD+Q</i>	<i>CISD</i>	<i>CISD+Q</i>	<i>AQCC</i>
A_1	6,54	6,44	6,57	6,44	6,39	6,33	6,24
B_2	7,62	7,48	7,52	6,84	6,95	6,67	6,33

Em seguida realizamos os cálculos *MR-CISD* com os dois tipos de correções *MR-CISD+Q* e *MR-AQCC*. Esse cálculo é novamente fragmentado para cada simetria, porém a função de referência representa o *CASSCF* e é igual para os dois cálculos. O número de *CSFs* na expansão *MR-CISD* para essa base e espaço ativo é de ~ 27 milhões para as duas simetrias (similar ao obtido com a base *d'-aug'-cc-pVDZ*, ver *tab. 28*).

Reunimos na *tab. 30* os resultados de todos os cálculos tipo *CI* para os dois estados $\pi\pi^*$ até o momento realizados:

É bastante surpreendente notar o que um espaço ativo e uma função de base construídas para descrever grupos específicos de estados, assim como a correção de extensividade, podem produzir. Os resultados *MR-AQCC/(aug'-cc-pVTZ/cc-pVTZ)* mostram as energias de excitação vertical dos $\pi\pi^*$ bem próximas do máximo da primeira banda de absorção eletrônica experimental e da metodologia *CASPT2* do que todas as outras metodologias.

Comparando as peculiaridades dos dois estados em questão, o estado de simetria B_2 demonstra uma sensibilidade muito grande com a base atômica e com a correção de extensividade, visto que a diferença é de 1,29 *eV* entre o maior (*MR-CISD/aug'-cc-pVDZ*) e o menor (*MR-AQCC/(aug'-cc-pVTZ/cc-pVTZ)*) resultados obtidos, já para o estado de simetria A_1 a diferença é de apenas 0,33 *eV*.

6.1.4 Considerações Finais

Por fim comparamos na *tab. 32* os nossos melhores resultados obtidos para a energia de excitação vertical e para a *FO* com os obtidos a partir de outras metodologias e com os resultados experimentais referentes à da primeira banda de absorção do Pirrol.

Nestes resultados dois são os pontos principais que destacaremos:

- *i.* Estados de *R*:

1. Os nossos melhores resultados são os obtidos utilizando-se a função de onda *MR-CISD+Q/d'-aug'-cc-pVDZ* e, as diferenças entre estes resultados e os experimentais não são maiores (em módulo) que 0,13 eV. Com relação aos outros resultado teóricos já publicados para essa molécula as diferenças não ultrapassaram (em módulo) 0,28 eV;
 2. No caso da *FO*, para as transições permitidas por simetria, o resultado que destacamos é o da transição $\pi_{a_2}-3p_x$, já que para a maioria das metodologias a mesma é a mais intensa do conjunto *R* e, no caso dos métodos *CC3* e *SAC-CI* a intensidade é maior que a dos estados $\pi\pi^*$;
- *ii.* Estados de *V*:
 1. Os nossos melhores resultados predizem energias de 6,24 e 6,33 eV para essas transições, utilizando-se o método *MR-AQCC/(aug'-cc-pVTZ/cc-pVTZ)*. Estes resultados são os que mais se aproximam da transição experimental (hipotética) $\pi\pi^*$ de $\sim 5,98$ eV. Essa energia de excitação vertical, justamente com a *FO* obtidas, de certa forma, nos induzem a pensar que provavelmente o estado $\pi\pi^*$ de simetria B_2 deve definir o perfil da primeira banda de absorção eletrônica, conclusão similar à obtida com o protocolo *CASSCF/CASPT2*.

A base *d'-aug'-cc-pVDZ* se adequá bem apenas aos estados de *R* $3s$ ou $3p_i$ ($i = x, y, z$) descrevendo de maneira equilibrada desde a referência (*MCSCF*), como a energia (resultando em valores muito próximos dos obtidos experimentalmente).

Quanto aos estados de *V* verifica-se uma descrição adequada com a base *d'-aug'-cc-pVDZ* apenas para o método *MCSCF*. Porém, quando estes são comparados com os resultados *MR-CISD/(aug'-cc-pVTZ/cc-pVTZ)* e quando as hipóteses experimentais e os resultados da metodologia equiparável (*CASPT2*) são levados em consideração restam dúvidas se realmente esta função de onda é adequada para estes tipos de estados.

Contudo, algumas questões permanecem: Será que se utilizarmos a base *ANO* e um maior espaço ativo as energias dos estados de *V* ficarão mais baixas, especialmente a do estado $\pi\pi^*$ de simetria B_2 ? Se a utilização de bases do tipo *d-aug-cc-pVTZ* ou *d-aug-cc-pVQZ* será suficiente para construir uma função de onda adequada para qualquer tipo de estados estudados nesta dissertação!?

Tabela 31: Resultados $MR-CISD^a$ e $MR-CISD+Q^b$ obtidos com as bases $aug'-cc-pVDZ$ e $d'-aug'-cc-pVDZ$. As cores atribuídas aos preenchimentos de cada símbolo está associado ao caráter R e V .

<i>Pirrol - aug'-cc-pVDZ</i>									
Estados	Energia ^a (ua)	ΔE^a (eV)	Energia ^b (ua)	ΔE^b (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	Composição
1A ₁ - F	-209,46299		-209,55617		25,47	19,25	16,88		$\sim 0,795$ Camada Fechada
1A ₂ - R	-209,28699	4,79	-209,37391	4,96	34,74	28,37	44,56	46,06	$\sim 0,714 \pi_{a_2-10_{a_1}}(3s) \setminus \sim 0,076 \pi_{a_2-11_{a_1}}(3p_z)$
1B ₁ - R	-209,25989	5,53	-209,34604	5,72	35,22	47,30	35,40	56,32	$\sim 0,442 \pi_{a_2-7_{b_2}}(3p_y) \setminus \sim 0,337 \pi_{2b_1-10_{a_1}}(3s)$
2A ₂ - R	-209,25748	5,59	-209,34418	5,77	36,56	34,57	49,73	59,26	$\sim 0,710 \pi_{2b_1-11_{a_1}}(3p_z) \setminus \sim 0,074 \pi_{a_2-10_{a_1}}(3s)$
2B ₁ - R	-209,25505	5,66	-209,34145	5,84	34,78	44,11	37,96	55,24	$\sim 0,369 \pi_{a_2-7_{b_2}}(3p_y) \setminus \sim 0,337 \pi_{2b_1-10_{a_1}}(3s)$
1B ₂ - R	-209,23595	6,18	-209,32496	6,29	43,13	24,99	19,23	25,75	$\sim 0,650 \pi_{a_2-4_{b_1}}(3p_x) \setminus \sim 0,137 \pi_{a_2-} \pi_{b_1}^*$
2A ₁ - V	-209,22257	6,54	-209,31940	6,44	26,73	20,96	17,25	3,34	$\sim 0,392 \pi_{2b_1-\pi_{b_1}^*} \setminus \sim 0,242 \pi_{a_2-\pi_{a_2}^*}$
3A ₁ - R	-209,19372	7,33	-209,28654	7,34	45,05	26,38	18,25	28,08	$\sim 0,772 \pi_{2b_1-4_{b_1}}(3p_x) \setminus \sim 0,026 \pi_{2b_1-\pi_{b_1}^*}$
2B ₂ - V	-209,18281	7,62	-209,28139	7,48	30,90	19,51	18,65	7,46	$\sim 0,558 \pi_{a_2-\pi_{b_1}^*} \setminus \sim 0,151 \pi_{2b_1-4_{b_1}}(3p_x)$

<i>Pirrol - d'-aug'-cc-pVDZ</i>									
Estados	Energia ^a (ua)	ΔE^a (eV)	Energia ^b (ua)	ΔE^b (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	Composição
1A ₁ - F	-209,46600		-209,56263		25,41	19,20	16,83		$\sim 0,795$ Camada Fechada
1A ₂ - R	-209,29074	4,77	-209,37555	5,09	37,99	30,13	47,88	54,55	$\sim 0,715 \pi_{a_2-10_{a_1}}(3s) \setminus \sim 0,078 \pi_{a_2-11_{a_1}}(3p_z)$
1B ₁ - R	-209,25819	5,65	-209,34771	5,85	40,74	68,90	36,97	85,18	$\sim 0,695 \pi_{a_2-7_{b_2}}(3p_y) \setminus \sim 0,100 \pi_{2b_1-10_{a_1}}(3s)$
2A ₂ - R	-209,26128	5,57	-209,34746	5,86	45,59	40,29	58,10	82,54	$\sim 0,713 \pi_{2b_1-11_{a_1}}(3p_z) \setminus \sim 0,078 \pi_{a_2-10_{a_1}}(3s)$
1B ₂ - R	-209,25720	5,68	-209,34301	5,98	75,51	31,12	32,98	78,17	$\sim 0,774 \pi_{a_2-4_{b_1}}(3p_x) \setminus \sim 0,020 \pi_{a_2-} \pi_{b_1}^*$
2B ₁ - R	-209,25400	5,77	-209,34079	6,04	42,06	42,34	39,64	62,60	$\sim 0,671 \pi_{2b_1-10_{a_1}}(3s) \setminus \sim 0,101 \pi_{a_2-7_{b_2}}(3p_y)$
2A ₁ - V	-209,22461	6,57	-209,32602	6,44	25,27	20,23	17,44	1,51	$\sim 0,442 \pi_{2b_1-\pi_{b_1}^*} \setminus \sim 0,253 \pi_{a_2-\pi_{a_2}^*}$
3A ₁ - R	-209,22032	6,69	-209,31281	6,80	75,86	32,00	32,27	78,69	$\sim 0,781 \pi_{2b_1-4_{b_1}}(3p_x) \setminus \sim 0,053 \pi_{2b_1-\pi_{b_1}^*}$
2B ₂ - V	-209,18281	7,26	-209,31142	6,84	25,82	19,67	17,97	2,02	$\sim 0,716 \pi_{a_2-\pi_{b_1}^*} \setminus \sim 0,048 \pi_{2b_1-\pi_{a_2}^*}$

Tabela 32: Comparação entre diversos resultados teóricos: energias de excitação vertical (em eV) e FO para os primeiros estados excitados na definição teórica da primeira banda de absorção do Pirrol ((b)MR-CISD+Q/d'-aug'-cc-pVDZ (c)MR-CISD/(aug'-cc-pVTZ/cc-pVTZ) (d)Palmer, Walker e Guest (1998) (e)Christiansen et al. (1999) (f)Trofimov e Schirmer (1997) (g)Wan et al. (2000) (h)Roos et al. (2002) (i)Serrano-Andrés et al. (1993) (j)Flicker, Mosher e Kuppermann (1976) (k)Bavia et al. (1976)).

Energia de Excitação							
Estados	MR-CISD ^{b(c)}	MR-CID ^d	CC3 ^e	ACD(2) ^f	SAC-CI ^g	CASPT2 ^{h(i)}	Exp.
1A ₂ (π_{a_2} -3s)	5,09	4,81	5,20	5,03	5,11	5,22	5,22 ^j
1B ₁ (π_{a_2} -3p _y)	5,85	5,93	5,95	5,68	5,80	5,87	5,88 ^j
2A ₂ (π_{a_2} -3p _z)	5,86	6,00	5,94	5,71	5,81	5,97	...
1B ₂ (π_{a_2} -3p _x)	5,98	5,91	6,04	5,86	5,88	6,09	5,98 ^j
2B ₁ (π_{2b_1} -3s)	6,04	6,25	6,12	5,77	6,05	(5,97)	...
2A ₁ (π - π^*)	(6,24)	6,67	6,37	6,66	6,41	5,82	...
2B ₂ (π - π^*)	(6,33)	6,77	6,57	6,71	6,48	5,87	~ 6,0 ^{j,k}

Força do Oscilador						
Estados	MR-CISD ^{b(c)}	MR-CID ^d	CC3 ^f	ACD(2) ^g	SAC-CI ^h	CASPT2 ^{i(j)}
1A ₂ (π_{a_2} -3s)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1B ₁ (π_{a_2} -3p _y)	0,0124	0,0143	0,0250	0,0180	0,0211	0,0260
2A ₂ (π_{a_2} -3p _z)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1B ₂ (π_{a_2} -3p _x)	0,0190	0,0235	0,0620	0,0550	0,0805	0,0130
2B ₁ (π_{2b_1} -3s)	0,0047	0,0031	0,0060	0,0140	0,0005	(0,0006)
2A ₁ (π - π^*)	(0,0087)	0,0001	0,0010	0,0170	0,0002	0,0360
2B ₂ (π - π^*)	(0,2285)	0,0712	0,0330	0,0900	0,0475	0,2090

6.2 MR-CISD - 2H-Tetrazol

Na primeira parte dessa secção conduziremos novamente uma comparação pertinente entre os resultados *RASSCF* (capítulo 5) e *MR-CISD*, averiguando as mudanças nas propriedades que caracterizam os estados eletrônicos fundamental e excitados, para de certa forma enfatizar a importância da energia de correlação dinâmica. Em seguida analisaremos a importância da correção de extensividade no tamanho, *MR-CISD+Q*.

Para este estudo utilizaremos apenas a base *d'-aug'-cc-pVDZ*, eleita no capítulo anterior e, verificada na secção anterior, como a mais adequada e flexível dentre as estudadas para a descrição dos primeiros estados excitados, pois apresenta a melhor relação custo-benefício.

No entanto, diferentemente do Pirrol, só conseguimos realizar os cálculos *MR-CISD* para uma quantidade pequena de estados excitados (consequência da demanda computacional). Nesse caso são caracterizados apenas seis: quatro tipo do *V* (fundamental, dois $n\pi^*$ e um $\pi\pi^*$) e dois do tipo *R* (tipo *3s*). Para conseguir realizar os cálculos tivemos que obrigatoriamente excluir do espaço ativo os orbitais $3p_i$ (mesmo no espaço auxiliar). Os dados de entrada para os cálculos *MR-CISD* no *COLUMBUS* estão colocados na *tab. 33*.

6.2.1 A Influência da Expansão *CISD* na Descrição dos Estados Excitados

Os resultados obtidos estão mostrados na *tab. 34 - parte A* no final dessa secção. Primeiramente é interessante destacar que os cinco estados excitados esperados na caracterização estão realmente descritos, a diferença essencial está no ordenamento, já que os três primeiros são do tipo *V* e os dois últimos são de *R*. Dois aspectos são essenciais para garantir essa classificação:

Tabela 33: *Input* do *COLUMBUS* para o cálculo *MR-CISD/d'-aug'-cc-pVDZ* da molécula 2H-Tetrazol (disposta na simetria do grupo pontual C_s).

Dados de Entrada			
C_s	A'	A''	Total
<i>Nº de Orb.</i>	92	32	124
<i>FC</i>	5	0	5
<i>DOOC</i>	7	0	7
<i>CAS</i>	3	5	8
<i>AUX</i>	1	0	1

como esperado, os valores de $\Delta\langle r^2 \rangle$ mostram uma extensão espacial acentuada para os de R e irrisória para os de V ; e os percentuais das $CSFs$ bem caracterizados nas transições típicas.

Quando comparamos os resultados $RASSCF$ e $MR-CISD$ o que se percebe numa análise preliminar é que quase todas as propriedades variaram (ver as *tab.s* 24 e 34). De início vamos comentar as variações das propriedades referentes aos dois estados de R descritos, visto que resultam de alterações similares:

- i.* Os valores de $\Delta\langle r^2 \rangle$ são menores quando se utiliza o método $MR-CISD$ e, a variação é em torno de $\sim 4,5$ *ua* quando comparado aos resultados $RASSCF$;
- ii.* As energias de excitação aumentam significativamente quando se utiliza o método $MR-CISD$, e as diferenças entre os dois métodos estão entre 0,74 e 0,39 *eV* para π_3-3s e n_3-3s , respectivamente;
- iii.* As $CSFs$ apresentam um caráter multiconfiguracional mais acentuado no nível CI (é bom que se perceba que esse maior peso das $CSFs$ complementares não são suficientes para indefinir o caráter do estado).

Creemos novamente, assim como no caso da molécula anterior, que dois destes comportamentos de certa forma se complementam: o maior caráter multiconfiguracional e a diminuição da propriedade $\Delta\langle r^2 \rangle$. O número de $CSFs$ obtidos com a função $RASSCF$ são 2180 e 2188 para as simetrias A' e A'' , respectivamente. No caso da função de onda $MR-CISD$ os números crescem de forma absurda chegando a atingir ~ 260 milhões.

Com relação a energia de excitação vertical a diminuição é conseqüência da maior influência da energia de correlação dinâmica no estado fundamental, quando comparados aos estados de R . Novamente, essa sensibilidade na energia de excitação como conseqüência da inclusão da correlação dinâmica não é apenas restrita ao estado fundamental mais aos estados de V como um todo. Analisando os três de V descritos, as energias diminuem 0,40, 0,30 e 0,04 *eV* para $n_3\pi^*$, $n_2\pi^*$ e $\pi\pi^*$, respectivamente. Com relação às propriedades destes estados de V é interessante notar que as variações são bem pequenas.

De uma maneira geral, assim como no caso Pirrol, a propriedade que realmente é modificada na descrição dos estados excitados com a inclusão da correlação dinâmica é a energia, refletindo no ordenamento dos estados. Já as outras propriedades são reflexos da função de referência $MCSCF$, por isso a importância de caracteriza-las de acordo com detalhamento minucioso no realizado no capítulo anterior.

6.2.2 A importância da Correção de Extensividade no Tamanho

Os resultados *MR-CISD+Q* levam a diminuições de 0,1 eV para os estados $n\pi$ e 0,03 eV para o $\pi\pi^*$. Já os estados de *R* assumiram comportamento diferentes: a energia de π_3-3s aumentou em 0,03 e a do n_3-3s diminuiu 0,1 eV.

Como comentamos na introdução dessa dissertação há uma escassez de trabalhos que explorem a espectroscopia eletrônica desta molécula:

- i.* Poucas são as informações experimentais referentes ao espectro de absorção do 2H-Tetrazol restringido-se a apenas um trabalho acerca da fotoquímica desta molécula, Maier et al. (1996), em que a molécula foi irradiada com UV ($\lambda = 193nm = \sim 6,4 eV$) numa matriz de argônio à 12K e observou-se uma clivagem do anel com liberação de N_2 ;
- ii.* Quanto as contribuições teóricas não encontramos nenhuma informações sobre os estados excitados que definam o espectro de absorção.

Comparado os valores obtidos e esse experimento fotoquímico citado acima cremos que o estado $\pi\pi^*$ deve ser o ponto de partida para a reação ocorrer, pois a energia de excitação (apenas $\sim 0,3 eV$ maior que o valor experimental da energia do laser utilizado) e a *FO* mais alta que a dos outros estados de *V* garantem essa suposição, e o valor mais próximo é obtido com a função de onda *MR-CISD+Q*.

A fórmula de *Rydberg* nos fornece o defeito quântico, e os valores obtidos para as moléculas heterocíclicas similares ao 2H-Tetrazol podem ser utilizadas para verificarmos se as energias calculadas estão bem estimadas ou não (citamos vários trabalhos dessas moléculas no decorrer dessa dissertação). Como dito na seção anterior os valores de δ para as transições *3s* variam entre 0,87-1,06.

Mostramos portanto na *tab. 34 - parte B* os valores estimados para os δ s obtidos pelos seguintes níveis de cálculo: *MR-CISD*, *MR-CISD+Q* e *RASSCF*. O *PI* é o mesmo utilizado no capítulo 4 (PALMER; BEVERIDGE, 1987). É importante lembrar que os autores descrevem uma degenerescência para os dois orbitais ocupados *HOMO* (π_3) e *HOMO-1* (n_3), com *PI* = 11,3 eV.

Comparando esses valores com os obtidos para as outras moléculas percebe-se facilmente que a função de onda *MCSCF* descreve de maneira imprópria os defeitos quânticos, e de uma maneira geral os deslocamentos são altos. Por outro lado, os valores obtidos com os métodos

MR-CISD e *MR-CISD+Q* estão dentro da faixa típica. Comparando estes dois últimos resultados cremos que a correção de *Davidson* descreve as transições de *R* mais adequadamente, pois se partimos dos orbitais *HOMO* e *HOMO-1* quase degenerados espera-se que as energias de excitação para os estados de *R* estejam também muito próximas.

6.2.3 Considerações Finais

Uma situação bem peculiar do 2H-Tetrazol é que seus primeiros estados de *V* estão razoavelmente separados em energia dos de *R*, diferentemente do que ocorre com o Pirrol, que apresenta uma sobreposição inerente. A principal diferença não está essencialmente nos estados de *V*, mas sim nos estados de *R*, que para esta molécula estão bem mais altos em energia.

O que percebemos de uma maneira geral é que a função *MCSCF* dá um bom esboço das diversas propriedades que caracterizam os estados excitados e a inclusão da correção dinâmica reflete essencialmente na energia dos estados.

Cremos ter caracterizado melhor a seqüência dos primeiros estados excitados singlete do 2H-Tetrazol com a inclusão da correlação dinâmica e da correção de extensividade no tamanho, em comparação aos resultados *MCSCF*. No entanto, para validar com mais segurança é indispensável uma comparação com o espectro eletrônico de absorção, algo que não existe. Porém, a fórmula de *Rydberg* e o trabalho fotoquímico de Maier et al. (1996) nos dão uma indicação de que os resultados estão no caminho certo.

Contudo, a sensível dependência dos estados de *V* com a base e com as correções de extensividade para o caso do Pirrol, nos deixa dúvidas se conseguiremos diminuir ainda mais as energias de excitação vertical destes estados utilizando o método *MR-AQCC* justamente com uma função de base mais adequada!? Contudo, só conseguiremos responder a esta questão de posse de uma estrutura de computação paralela pronta.

Tabela 34: Resultados *MR-CISD* e os defeitos quânticos (δ) para alguns estados de *R* obtidos a partir de resultados experimentais para o 2H-Tetrazol.

<i>parte A - Resultados MR-CISD</i>									
Estados	ΔE^a (eV)	ΔE^b (eV)	$\langle x^2 \rangle$ (ua)	$\langle y^2 \rangle$ (ua)	$\langle z^2 \rangle$ (ua)	$\Delta \langle r^2 \rangle$ (ua)	FO	Composição	
1A' - F			25,39	16,31	21,43			~0,781 Camada Fechada	
1A'' - V	6,26	6,16	24,65	14,99	22,27	-1,22	0,0239	~0,748 $n_3-\pi_4^*$ \ \sim 0,017 $n_3, \pi_2-\pi_4^*, \pi_5^*$	
2A'' - V	6,78	6,68	22,42	17,25	22,27	-1,19	0,0019	~0,723 $n_2-\pi_4^*$ \ \sim 0,039 $n_1, \pi_2-\pi_5^*$	
2A' - V	6,72	6,69	26,07	16,63	21,30	0,87	0,0435	~0,519 $\pi_3-\pi_4^*$ \ \sim 0,121 $\pi_2-\pi_5^*$	
3A'' - R	7,66	7,69	30,44	43,22	31,35	41,88	0,0002	~0,707 $\pi_3-16a'(3s)$ \ \sim 0,045 $\pi_2-16a'(3s)$	
3A' - R	7,99	7,89	29,27	41,51	32,30	39,95	0,0007	~0,731 $n_3-16a'(3s)$ \ \sim 0,007 $n_3, \pi_3-\pi_5^*, 16a'(3s)$	

<i>parte B - Defeito Quântico</i>					
Estados	<i>MR-CISD</i>		<i>MR-CISD+Q</i>		<i>MCSCF</i>
	ΔE	δ	ΔE	δ	ΔE_a δ
3A'' (π_3-3s)	7,66	1,07	7,69	1,06	6,92 1,24
3A' (n_3-3s)	7,99	0,97	7,89	1,00	7,60 1,08

Conclusões

Vamos comentar os principais elementos que essa dissertação traz com relação a aplicação de métodos altamente correlacionado ao estudo da seqüência e ordenamento dos primeiros estados eletrônicos singleto do Pirrol e 2H-Tetrazol. Para isso, discutiremos as considerações finais de cada capítulo individualmente.

No capítulo 4 estudamos de maneira detalhada a construção e o entendimento da função *MCSCF*, nas versões *CASSCF* e *RASSCF*, com relação a escolha e validação do espaço ativo e do conjunto mínimo *CSFs* na construção de uma função multiconfiguracional capaz de descrever e caracterizar os primeiros estados excitados do Pirrol e 2H-Tetrazol.

Com relação a construção do espaço ativo, começamos nossos estudos procurando validar o protocolo sugerido em diversos trabalhos nesta área, os quais sugerem que o conjunto de *OMs*: o sistema π , os pares solitários n e os orbitais de R $3s$, $3p_i$ e $3d_j$, representam o mínimo, os quais devem ser escolhidos para construir uma função *CASSCF* adequada e flexível ao problema proposto.

Para os orbitais ocupados levamos em consideração a espectroscopia fotoeletrônica, mais especificamente correlacionando o *KT* (cálculo *RHF*), bem como os resultados *CI* dos estados de ionização com os resultados experimentais das bandas dos *PIs*. A partir desta correlação encontramos justificativas (intuitivas) para colocar no espaço ativo os três orbitais π do Pirrol e os três π e três n para o 2H-Tetrazol.

Já para os orbitais virtuais, a escolha é bastante complicada, pois só mesmo a experiência da correlação dos resultados teóricos e as evidências experimentais da espectroscopia eletrônica de absorção é que de certa forma justifica o protocolo. O que nos resta portanto é apenas identificar e caracterizar os orbitais de V e os de R . No entanto, por natureza existe uma complicação na caracterização dos virtuais de R . Para caracterizá-los utilizamos algumas propriedades que os estados dos mesmos geralmente apresentam, o que de certa forma pode assegurar a escolha destes orbitais, como por exemplo:

- i.* Sempre são descritos por um caráter monoconfiguracional (excitação simples) bastante

- acentuado, o que é verificado através dos pesos das *CSFs*;
- ii.* De uma maneira geral, mostram uma extensão espacial bastante acentuada se comparado a qualquer outro estado de V (fundamental ou excitado), o que é mostrado através do traço do segundo momento cartesiano ($\langle x^2 \rangle$, $\langle y^2 \rangle$ e $\langle z^2 \rangle$);
 - iii.* E por fim, utilizamos a ferramenta visualização dos mapas de contornos dos orbitais na solução convergida (*MCSCF*), ressaltando o caráter pseudo-hidrogenóide dos orbitais de R .

A conclusão final que chegamos com relação ao conjunto de *OMs* é que: uma vez definido o problema a ser estudado, o único caminho para se validar a escolha de um suposto espaço ativo, ou seja, se o conjunto de orbitais escolhidos estão realmente contidos no espaço é após a otimização, pois, após este passo, possivelmente, os orbitais ocupados e virtuais (V e R) apresentaram descrições coerentes.

A segunda parte deste capítulo 4 trata da utilização de apenas uma fração do espaço de configurações, utilizando o procedimento *RASSCF*, com o compromisso de representar a melhor relação custo benefício: (*i*) o menor número de configurações; (*ii*) a descrição adequada das propriedades dos estados eletrônicos quando comparado com os resultados da função de onda do sub-espaço completo, *CASSCF*. Para esse estudo foram escolhidos, propositalmente, um grupo de quatro estados com as características mais adversas possíveis, com o objetivo de testar se a flexibilidade é mantida no espaço restrito de configurações. Para o Pirrol os estados escolhidos são dois de V (fundamental e $\pi\pi^*$) e os de R ($\pi 3s$ e $\pi 3p_x$), enquanto que para o 2H-Tetrazol são o estado fundamental, $\pi\pi^*$, $n3s$ e $\pi 3p_z$.

Assim foi realizado duas construções de *RASSCF*: Uma separando os orbitais de V e R em espaços diferentes, ou seja, $CAS(V) \xrightarrow{ne^-} AUX(R)$, e outra não diferindo as excitações para os dois tipos de orbitais virtuais, isto é, $RAS \xrightarrow{ne^-} AUX$. Concluimos, analisando os resultados obtidos para as duas moléculas, que o esquema proposto por Müller e Lischka (2001), $CAS(V) \xrightarrow{1e^-} AUX(R)$, representa uma espécie de limite do número máximo de reduções que podemos fazer no sub-espaço *CASSCF*, sem comprometer as descrição das propriedades relativas ΔE e $\Delta \langle r^2 \rangle$ ou absoluta *FO* e as *CSFs* obtidas pelo mesmo.

No capítulo 5 apresentamos um estudo sistemático sobre como interpretar e resolver o problema de mistura de configurações de V - R na função de onda multiconfiguracional. Este estudo foi realizado de maneira individual para cada molécula, com o objetivo de entender as variações nas propriedades dos diversificados tipos de estados excitados em função dos diferentes

tipos de bases atômicas (a diferença essencial está no número de funções difusas adicionadas ao conjunto atômico *cc-pVDZ*). O requisito para a função de base mais adequada consiste em descrever com a maior flexibilidade e coerência possível os diversos tipos de estados com o menor número de expoentes possíveis, ou seja, a melhor relação custo benefício. Esse estudo representa o outro elemento importante, além do espaço ativo e número de configurações, na construção de uma função de onda multiconfiguracional adequada e flexível para se tratar estados excitados.

Assim, foi realizado um estudo para um conjunto de onze e quinze estados para o Pirrol e 2H-Tetrazol, respectivamente, sendo obtido a seguinte conclusão: o melhor conjunto de expoentes atômicos implicará na descrição mais adequada dos estados de *R* (o que está diretamente ligado a construção mais equilibrada do orbital de *R*). O principal reflexo disso é verificada na negativa desta conclusão, ou seja, se o elemento orbital pseudo-hidrogenóide não é descrito de maneira adequada, obteremos:

- i.* Os estados que deveriam ser caracterizados ora como *R* ou *V* ficam suscetíveis a interações artificiais, isto é, são obtidos estados com configurações misturadas;
- ii.* O conjunto de estados de *R* caracterizado apresenta uma certa irregularidade descritiva, quer dizer, alguns estados mostram valores bem distintos das propriedades, especialmente do valor $\Delta\langle r^2 \rangle$.

Esse tipo de interação artificial e de irregularidade descritiva na função de referência fora encontrado para a molécula do Pirrol nos estados: $2A_1$ e $3A_1$ e na série de *R* tipo $\pi 3p_x$. Nesse caso, a mistura de configurações está ligada a uma má descrição especificamente do orbital $3p_x$, já que as duas inconsistências descritivas e os dois estados misturados obtidos compõem-se por pesos significativos envolvendo transições para os orbitais $3p_x$ e π^* . Enquanto no caso 2H-Tetrazol, as denúncias ficam por conta de vários estados de *R* $3p$ e os possíveis estados mais altos $\pi\pi^*$, e novamente, a mistura de configurações e a irregularidade descritiva estão ligada possivelmente a uma má descrição dos orbitais $3p_i$.

O interessante é que a artificialidade e a descrição irregular são obtidos de forma bem acentuada com as bases 6-31++G** (apenas Pirrol), *aug'-cc-pVDZ* e *aug-cc-pVDZ* (acentuado apenas para o 2H-Tetrazol), porém são corrigidos a partir do conjunto *d'-aug'-cc-pVDZ*. Essa mudança de caráter na função de onda multiconfiguracional, consequência do orbital de *R*, fica evidenciado nas *fig.s* 21 e 22, marcando a diferença de extensão espacial dos orbitais de *R* em dois grupos: (*i*) as difusas $1s1p$ e $1s1p1d$, associadas as menores extensões; e (*ii*) os conjuntos $2s2p$, $2s2p1d$ e $2s2p2d$ apresentando os maiores patamares. Assim, a base *d'-aug'-cc-pVDZ* foi

o conjunto eleito já que além de não descrever nenhum tipo de irregularidade e artificialidade apresenta o menor custo computacional, pois tem o menor número de expoentes.

Por fim, no capítulo 6, apresentamos os nossos resultados mais exatos com relação a definição dos primeiros estados excitados singlete do Pirrol e 2H-Tetrazol. Para esse último, foi caracterizado apenas seis estados: quatro tipo V (fundamental, dois tipo $n\pi^*$ e um $\pi\pi^*$) e dois tipo R (tipo $3s$), sendo três de simetria A' e três A'' . Para o Pirrol foi caracterizado onze estados singletos: três de simetria A_1 , três B_1 , três A_2 e dois B_2 , os de energia mais baixas para cada simetria. Neste estudo levou-se em consideração a influência da função de referência e da correção de extensividade no tamanho nos resultados $MR-CISD$:

- i.* No primeiro momento foi enfatizado o reflexo das funções de referência construída nos capítulos 4 e 5 para os objetos de estudo - espaço de configurações $RASSCF$ (obtido pela construção $CAS(V) \xrightarrow{ne^-} AUX(R)$) e as bases atômicas, $aug'-cc-pVDZ$ e $d'-aug'-cc-pVDZ$, respectivamente - na descrição das propriedades dos estados excitados;
- ii.* No segundo momento, ainda com relação ao efeito da função de referência na descrição dos estados de V do Pirrol, mostramos a dependência dos resultados com o espaço ativo e a base atômica específicos para um grupo de estados excitados;

Numa conclusão geral o que encontramos de similaridade na descrição e caracterização dos estados eletrônicos para as duas moléculas são:

- i.* Com relação a todas as propriedades descritas pela função de referência construídas no capítulos 4 e 5, as principais mudanças quando descritas pelo nível $MR-CISD$ ficam por conta da energia total, o que acarreta em mudanças nas energias de excitação vertical. E de uma maneira geral, o maior resgate da energia de correlação eletrônica é para os estados de V , tanto é que os estados excitados de V diminuíram enquanto que os de R aumentaram suas energias de excitação vertical;
- ii.* É notório a influência da correção de extensividade no tamanho tanto nos resultados de *Davidson* quanto com a *AQCC*, e a inclusão desses dois tipos de correção são essenciais para a obtenção de bons resultados (nesse caso apenas comparando com o Pirrol, visto que este apresenta resultados experimentais para algumas transições da série R), sendo essencialmente na energia de excitação vertical.

Com relação as peculiaridades dos resultados $MR-CISD$ para cada molécula destacamos:

Pirrol

É bastante surpreendente notar o que um espaço ativo e uma função de base construídas para descrever grupos específicos de estados assim como a correção de extensividade podem produzir. Os resultados obtidos com o nível $MR-AQCC/(aug'-cc-pVTZ/cc-pVTZ)$ marcam as energias de excitação vertical dos $\pi\pi^*$ bem próximos do máximo da primeira banda de absorção eletrônica experimental e da metodologia *CASPT2*.

A base $d'-aug'-cc-pVDZ$ descreve bem os estados de R ($3s$ ou $3p_i$) com bons resultados para as energias de excitação vertical (lembrar que é indispensável a energia correção de extensividade de *Davidson*).

2H-Tetrazol

Uma situação bem peculiar é que os primeiros estados de V desta molécula estão bem separados dos de R , diferentemente do Pirrol que apresenta uma inerente sobreposição. A principal diferença não está nos estados de V , mas sim nos estados de R , que para essa molécula estão muito altos.

Creemos ter obtido uma boa caracterização da seqüência dos primeiros estados excitados singleto para esta molécula através da inclusão da correlação dinâmica e depois com a correção da extensividade do tamanho. No entanto, para validar com mais segurança é indispensável um comparação com o espectro eletrônico de absorção, que infelizmente não existe. Porém, a fórmula típica de transição dos estados de R e o trabalho de fotoquímica realizado por Maier et al. (1996) ($\lambda = 193nm = \sim 6,4 eV$) nos deixa uma indicação que os resultados estão no caminho certo.

Por fim, a sensível dependência dos estados de V com a base e correção de extensividade no caso do Pirrol, nos deixa dúvidas se conseguiremos diminuir ainda mais as energias excitação vertical desses estados se utilizemos o *MR-AQCC* e uma função de base mais adequada tanto para o 2H-Tetrazol como para o Pirrol. Entretanto, já estamos no limite computacional da versão seqüencial do *COLUMBUS*, sendo necessário a utilização deste programa na versão paralela.

Referências

- ALBRIGHT, T. A.; BURDETT, J. K.; WHANGBO, M.-H. *Orbital Interactions in Chemistry*. Toronto: WILEY-Interscience, 1985.
- BARBATTI, M. et al. The nonadiabatic desatvation paths of pyrrole. *J. Chem. Phys.*, 2006. 164323.
- BASCH, H.; ROBIN, M. B.; KUEBLER, N. A. Electronic spectra of isoelectronic amides, acids, and acyl fluorides. *J. Chem. Phys.*, v. 49, n. 11, p. 5007, 1968.
- BAVIA, M. et al. The electronic spectrum of pyrrole in the vapour and crystal. *Mol. Phys.*, v. 31, n. 2, p. 479, 1976.
- BESLEY, N. A.; HIRST, J. D. Ab initio study of the electronic spectrum of formamide with explicit solvent. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 121, n. 37, p. 8559, 1999.
- BORIN, A. C. Métodos multiconfiguracionais para o estudo de estrutura eletrônica. In: SANTOS, H. F. et al. (Ed.). *Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*. São Paulo: Livraria da Física, 2002. P. 67-98.
- BORIN, A. C. Métodos multiconfiguracionais para o estudo da estrutura eletrônica. In: MORGAN, N. H.; COUTINHO, K. (Ed.). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007. Cap. 6.
- BUGALHO, S. et al. Low temperature matrix-isolation and solid state vibrational spectra of tetrazole. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 3, p. 3541, 2001.
- CELANI, P.; WERNER, H.-J. Analytical energy gradients for internally contracted second-order multireference perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, v. 119, n. 10, p. 5044, 2003.
- CHANG, J.-L.; CHEN, Y.-T. Ab initio calculations of low-lying electronic states of vinyl chloride. *J. Chem. Phys.*, v. 116, n. 17, p. 7518, 2002.
- CHRISTIANSEN, O. et al. The electronic spectrum of pyrrole. *J. Chem. Phys.*, v. 111, n. 2, p. 525, 1999.
- COOPER, C. D. et al. Resonantly enhanced multiphoton ionization of pyrrole, n-methyl pyrrole and furan. *J. Chem. Phys.*, v. 73, n. 4, p. 1527, 1980.
- COUTINHO, L. H. et al. Estudos de excitações em orbitais de camadas internas utilizando espectroscopia eletrônica e de multico incidência. In: SANTOS, H. F. et al. (Ed.). *Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*. São Paulo: Livraria da Física, 2002. P. 151-169.

- CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Chichester: WILEY, 2004. Cap. 6 e 7.
- DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. Basis set selection for molecular calculations. *Chem. Rev.*, v. 86, n. 4, p. 681, 1986.
- DEKOCK, R. L.; GRAY, H. B. *Chemical Structure and Bonding*. California: University Science Books, 1989. Cap. 4 e 5.
- DIAS, J. J. C. T. *Química Quântica: Fundamentos e Métodos*. Lisboa-Pt: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982.
- DUNNING, T. H.; HUNT, W. J.; GODDARD, W. A. The theoretical description of the ($\pi\pi^*$) excited states of ethylene. *Chem. Phys. Lett.*, v. 4, n. 3, p. 147, 1969.
- FLICKER, W. M.; MOSHER, O. A.; KUPPERMANN, A. Electron impact investigation of electronic excitations in furan, thiophene and pyrrole. *J. Chem. Phys.*, v. 64, n. 4, p. 1315, 1976.
- FULSCHER, M. P.; ANDERSSON, K.; ROOS, B. O. Toward an accurate molecular orbital theory for excited states: the azabenzenes. *J. Phys. Chem.*, v. 96, n. 23, p. 9204, 1992.
- GIL, V. M. S. *Orbitals in Chemistry: A Modern Guide for Student*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. Cap. 12.
- GIMARC, B. M. Applications of qualitative molecular orbital theory. *Acc. Chem. Res.*, v. 7, p. 384, 1974.
- GOBBO, J. P. *Estudo Teórico de Monocarbeto de Metais de Transição: MnC e CoC*. Dissertação (Mestrado), 2006. 31/03/2006, 99 p., Universidade de São Paulo: Instituto de Química.
- GRIMME, S. Calculation of the electronic spectra of large molecules. In: LIPKOWITZ, K. B. et al. (Ed.). *Reviews in Computational Chemistry*. New Jersey: MILEY-VHC, 2004. v. 20. Cap. 3.
- HALL, G. G. The molecular orbital theory of chemical valency. viii. a method of calculating ionization potentials. *Proceedings of the Royal Society, London*, A205, n. 1083, p. 541, 1951.
- HANDY, N. C.; YAMAGUCHI, Y.; SCHAEFER, H. F. The diagonal correction to the born-oppenheimer approximation: Its effect on the singlet-triplet splitting of ch_2 and other molecular effects. *J. Chem. Phys.*, v. 84, n. 15, p. 4481, 1986.
- HARRISON, R. J.; HANDY, N. C. Full ci calculations on bh , h_2o , nh_3 , and hf . *Chem. Phys. Lett.*, v. 95, p. 386, 1983.
- HASHIMOTO, T.; NAKANO, H.; HIRAO k. Theoretical study of valence and rydberg excited states of benzene revisited. *J. Mol. Struc. (Theochem)*, v. 451, p. 25, 1998.
- HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. xii. further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 56, n. 5, p. 2257, 1972.

- HELGAKER, T. et al. Dalton. An ab initio electronic structure program, release 1.0 (1997).
- HOLLAS, J. M. *Modern Spectroscopy*. Chichester: WILEY, 2004. Cap. 2 e 7.
- HUTTER, J. Lecture notes in computational chemistry electronic structure theory. Texto utilizado nos cursos no “Physical Chemistry Institute, University of Zurich”. 2005.
- HUZINAGA, S. Basis sets for molecular calculations. *Comp. Phys. Rep.*, v. 2, p. 279, 1985.
- JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. Chichester: WILEY, 2007. Cap. 4 e 5.
- KLESSINGER, M.; MICHL, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. New York: VCH Publishers, 1995. Cap. 1 e 2.
- KOOPMANS, T. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen electronen eines atoms. *Physica*, v. 1, p. 104, 1934.
- KOSUGI, N. Orbital picture in molecular inner-shell excited states of rydberg-valence mixed character. *Braz. J. Phys.*, v. 35, n. 4A, p. 957, 2005.
- KRYLOV, A. I. et al. Size-consistent wave functions for nondynamical correlation energy: The valence active space optimized orbital coupled-cluster doubles model. *J. Chem. Phys.*, v. 109, n. 24, p. 10669, 1998.
- LEVINE, I. N. *Molecular Spectroscopy*. New York: WILEY-Interscience, 1975. Cap. 3 e 7.
- LEVINE, I. N. *Química Cuántica*. 5ª. ed. Madrid-Es: Prentice Hall, 2001.
- LEWARS, E. *Computational Chemistry: Introduction of the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. New York: Kluwer Academic, 2004. Cap. 2.
- LISCHKA, H. et al. Columbus. An ab initio electronic structure program, release 5.9.1 (2006).
- LISCHKA, H. et al. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, v. 15, p. 91, 1981.
- LISCHKA, H. et al. High-level multireference methods in the quantum-chemistry program system columbus: Analytic mr-cisd and mr-aqcc gradients and mr-aqcc-lrt for excited states, guga spin.orbit ci and parallel ci density. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 3, p. 664, 2001.
- LöWDIN, P.-O. Quantum theory of many-particle systems. iii. extension of the hartree-fock scheme to include degenerate systems and correlation effects. *Phys. Rev.*, v. 97, n. 6, p. 1509, 1955.
- LOWE, J. P. *Quantum Chemistry*. 2ª. ed. New York: Academic Press, 1993.
- MACDONALD, J. K. L. Sucessive approximations by rayleigh-ritz variation method. *Phys. Rev.*, v. 43, n. 15, p. 830, 1933.
- MAIER, G. et al. Photochemical fragmentation of unsubstituted tetrazole, 1,2,3-triazole, and 1,2,4-triazole: First matrix-spectroscopic identification of nitrilimine *hcnnh*. *Liebigs Ann.*, p. 1041, 1996.

- MALMQVIST, P.-B.; RENDELL, A.; ROOS, B. . The restricted active space self-consistent-field method, implemented with a split graph unitary group approach. *J. Phys. Chem.*, v. 94, n. 14, p. 5477, 1990.
- MC-DIARMID, R.; XING, X. On the energetics of the lower excited states of n-methylpyrrole. *J. Chem. Phys.*, v. 105, n. 15, p. 867, 1996.
- MCWEENY, R. *Quantum Mechanics: Methods and Basic Applications*. New York: Pergamon Press, 1973. P. 15.
- MERCHÁN, M. Espectroscopia ii: Introducción al cálculo teórico de estados excitados electrónicos mediante métodos multiconfiguracionales. In: ANDRÉS, J.; BELTRÁN, J. (Ed.). *Química Teórica y Computacional*. Castelló de la Plana: Universitat Jaume I, 2000. Cap. 8.
- MERCHÁN, M. et al. Theoretical spectroscopy of organic systems. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, v. 463, p. 201, 1999.
- MOK, D. K. W.; NEUMANN, R.; HANDY, N. C. Dynamical and nondynamical correlation. *J. Phys. Chem.*, v. 100, n. 15, p. 6225, 1996.
- MONTE, S. A. *Aplicação de Métodos Correlacionados de Estrutura Eletrônica ao Estudo de Estados Excitados de Moléculas em Fase Gasosa e em Solução*. Tese (Doutorado), 2004. 12/2004, 218 p., Universidade Federal de Pernambuco: Departamento de Química Fundamental.
- MÜLLER, T.; DALLOS, M.; LISCHKA, H. The ethylene $1^1b_{1u}v$ state revisited. *J. Chem. Phys.*, v. 110, n. 15, p. 7176, 1999.
- MÜLLER, T.; LISCHKA, H. Simultaneous calculation of rydberg and valence excited states of formaldehyde. *Theor. Chem. Acc.*, v. 106, p. 369, 2001.
- MÜLLER, T.; LISCHKA, H. A systematic theoretical investigation of the lowest valence- and rydberg-excited singlet states of trans-butadiene. the character of the $1^1b_u(v)$ state revisited. *Theor. Chem. Acc.*, v. 112, p. 16, 2004.
- NAKANO, H. et al. Theoretical study of the excitation spectra of five-membered ring compounds: Cyclopentadiene, furan and pyrrole. *J. Chem. Phys.*, v. 104, n. 6, p. 2312, 1996.
- NEBOT-GIL, I.; UGALDE, J. M. Fundamentos. In: ANDRÉS, J.; BELTRÁN, J. (Ed.). *Química Teórica y Computacional*. Castelló de la Plana: Universitat Jaume I, 2000. P. 34-37.
- NYGAARD, U. et al. Microwave spectra of isotopic pyrroles. molecular structure, dipole moment, and ^{14}n quadrupole coupling constants of pyrrole. *J. Mol. Struct.*, v. 3, p. 491, 1969.
- OKABE, H. *Photochemistry of Small Molecules*. New York: WILEY-Interscience, 1978. P. 179.
- OLALLA, E. et al. Spectral intensities of rydberg transitions in carbonyl compounds. formaldehyde, carbonyl fluoride and phosgene. *Chem. Phys. Lett.*, v. 366, p. 477, 2002.

- ORNELLAS, F. R. O método interação de configurações. In: MORGAN, N. H.; COUTINHO, K. (Ed.). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007. Cap. 5.
- PALMER, M. H.; BEVERIDGE, A. J. Assignment of the uv photoelectron spectra of the azoles by ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *Chem. Phys.*, v. 111, p. 249, 1987.
- PALMER, M. H.; GANZENMÜLLER, G.; WALKER, I. C. The electronic states of oxazole studied by vuv absorption and electron energy-loss (eel) spectroscopies, and ab initio multi-reference configuration interaction methods. *Chem. Phys.*, v. 324, p. 154, 2007.
- PALMER, M. H.; GUEST, M. F. Assignment of the electronic states of pyrazole by ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *Chem. Phys.*, v. 291, p. 287, 2003.
- PALMER, M. H. et al. The electronic states of the azines. vii. 1,2,4-triazine, studied by photon absorption, near-threshold electron energy loss spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *Chem. Phys.*, v. 201, p. 381, 1995.
- PALMER, M. H. et al. The molecular and electronic states of 1,2,4,5-tetrazine studied by vuv absorption, near-threshold electron energy-loss spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction studies. *Chem. Phys.*, v. 214, p. 191, 1997.
- PALMER, M. H. et al. The electronic states and molecular properties of 1,2,3-triazine studied by vuv absorption, near-threshold electron energy-loss spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction studies. *Chem. Phys.*, v. 228, p. 39, 1998.
- PALMER, M. H.; WALKER, I. C.; GUEST, M. F. The electronic states of pyrrole studied by optical (vuv) absorption, near-threshold electron energy-loss (eel) spectroscopies and ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *Chem. Phys.*, v. 238, p. 179, 1998.
- PAULING, L.; WILSON, E. B. *Introduction to Quantum Mechanics With Applications to Chemistry*. New York: Dover, 1963. Cap. 12, p. 326-331.
- PILLAR, F. L. *Elementary Quantum Chemistry*. 2^a. ed. New York: McGraw-Hill, 1990.
- RAGHAVACHARI, K.; ANDERSON, J. B. Electron correlation effects in molecules. *J. Phys. Chem.*, v. 100, n. 31, p. 12960, 1996.
- ROOS, B. O. Multiconfigurational quantum chemistry. In: DYKSTRA, C. E. et al. (Ed.). *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*. Amsterdam: Elsevier, 2005. Cap. 20.
- ROOS, B. O. et al. Theoretical characterization of the lowest-energy absorption band of pyrrole. *J. Chem. Phys.*, v. 116, n. 17, p. 7526, 2002.
- ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, v. 23, n. 2, p. 69, 1951.
- RUBIO, M. et al. A theoretical study of the electronic spectrum of biphenyl. *Chem. Phys. Lett.*, v. 234, p. 373, 1995.

- SCHMIDT, M. W.; GORDON, M. S. The construction and interpretation of mcsf wavefunctions. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, v. 49, p. 233, 1998.
- SERRANO-ANDRÉS, L.; MERCHÁN, M. Quantum chemistry of the excited state: 2005 overview. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, v. 729, p. 99, 2005.
- SERRANO-ANDRÉS, L. et al. Theoretical study of the electronic spectra of cyclopentadiene, pyrrole, and furan. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 115, n. 14, p. 6184, 1993.
- SERRANO-ANDRÉS, L. et al. Theoretical study of the electronic spectrum of imidazole. *J. Phys. Chem.*, v. 100, n. 16, p. 6484, 1996.
- SERRANO-ANDRÉS, L.; ROOS, B. J. Theoretical study of the absorption and emission spectra of indole in the gas phase and in a solvent. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 118, n. 1, p. 185, 1996.
- SHAVITT, I. The method of configuration interaction. In: III, H. S. (Ed.). *Methods of Electronic Structure Theory (Modern Theoretical Chemistry)*. New York: Plenum Press, 1977. v. 3. P. 189-275.
- SHEPARD, R. et al. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, v. 22, p. 149, 1988.
- SHERRILL, C. D. The born-oppenheimer approximation. Texto da “School of Chemistry and Biochemistry of the Georgia Institute of Technology”. 2005.
- SIEGBAHN, P. S. E. et al. The complete active space scf (casscf) method in a newton-raphson formulation with application to the hno molecule. *J. Chem. Phys.*, v. 74, n. 4, p. 2384, 1981.
- SOBOLEWSKI, A. L. et al. Excited-state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive $1\sigma\pi^*$ states: A new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 4, n. 7, p. 1093, 2002.
- STEINER, E. *The Determination and Interpretation of Molecular Wavefunctions*. Cambridge: Cambridge University Press, 1976. Cap. 3.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover Publications, 1989. Cap. 2 e 3.
- SZALAY, P. G.; BARTLETT, R. J. Approximately extensive modifications of the multireference configuration interaction method: A theoretical and practical analysis. *J. Chem. Phys.*, v. 103, n. 9, p. 3600, 1995.
- TROFIMOV, A. B.; SCHIRMER, J. Polarization propagator study of electronic excitation in key heterocyclic molecules i. pyrrole. *Chem. Phys.*, v. 214, p. 153, 1997.
- TULLY, J. C. Nonadiabatic processes in molecular collisions. In: MILLER, W. H. (Ed.). *Dynamics of Molecular Collisions*. New York: Plenum, 1976. P. 217-267.
- TURRO, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*. California: University Science Book, 1991. Cap. 1 e 2.

- VENTURA, E. *Investigations on Pericyclic Reactions and Excited States of Acetylene Using Highly Correlated Wave Functions*. Tese (Doutorado), 2003. 10/2003, 94 p., University of Vienna: Institute for Theoretical Chemistry.
- VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. São Paulo: Livraria da Física, 2004. P. 125-131, p. 94-98.
- WALKER, I. C. et al. Vuv optical-absorption and near-threshold electron energy-loss spectra of pyrazole. *Chem. Phys. Lett.*, v. 367, p. 517, 2003.
- WALKER, I. C. et al. The electronic states of isoxazole studied by vuv absorption, electron energy-loss spectroscopies and ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *Chem. Phys.*, v. 297, p. 289, 2004.
- WAN, J. et al. Electronic excitation spectra of furan and pyrrole: Revisited by the symmetry adapted cluster-configuration interaction method. *J. Chem. Phys.*, v. 113, n. 18, p. 7853, 2000.
- WITTEL, K.; MCGLYNN, S. P. The orbital concept in molecular spectroscopy. *Chem. Rev.*, v. 77, n. 5, p. 745, 1977.
- WONG, M. W.; LEUNG-TOUNG, R.; WENTRUP, C. Tautomeric equilibrium and hydrogen shifts of tetrazole in the gas phase and in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 115, n. 6, p. 2465, 1993.
- WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iii. the atoms aluminum through argon. *J. Chem. Phys.*, v. 98, n. 2, p. 1358, 1993.
- WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis set for use in correlated molecular calculations. iv. calculation of static electrical response properties. *J. Chem. Phys.*, v. 100, n. 4, p. 2975, 1994.
- YARKONY, D. R. Conical intersections diabolical and often misunderstood. *Acc. Chem. Res.*, v. 31, n. 8, p. 511, 1998.

Apêndices

Apêndice A - A Equação de Schrödinger para Moléculas em Termos da Base Eletrônica

Premissa: dispomos das soluções da *equação de Schrödinger eletrônica* (eq. 6.1) e que podemos utilizá-las como base da *equação de Schrodinger independente do tempo* para moléculas (eq. 6.2).

$$\hat{H}_e(\vec{r}; \vec{R})\psi_k(\vec{r}; \vec{R}) = \epsilon_k\psi_k(\vec{r}; \vec{R}) \quad (6.1)$$

$$|\psi(\vec{r}, \vec{R})\rangle = \sum_k C_k(\vec{R}) |\psi_k(\vec{r}; \vec{R})\rangle \quad (6.2)$$

Então para equação que desejamos resolver (eq. 1.7 do *Cap. 1*), teremos:

$$\sum_{k=1}^{\infty} (\hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) + \hat{H}_e(\vec{r}; \vec{R})) C_k(\vec{R}) |\psi_k(\vec{r}; \vec{R})\rangle = E \sum_{k=1}^{\infty} C_k(\vec{R}) |\psi_k(\vec{r}; \vec{R})\rangle \quad (6.3)$$

Fazendo a projeção em $\langle\psi_l|$ na eq. 6.3 encontraremos:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \underbrace{\langle\psi_l|\hat{T}_n|\psi_k\rangle}_I C_k + \underbrace{\langle\psi_l|\hat{V}_{nn}|\psi_k\rangle}_{II} C_k + \underbrace{\langle\psi_l|\hat{H}_e|\psi_k\rangle}_{III} C_k \right\} = E \sum_{k=1}^{\infty} C_k \underbrace{\langle\psi_l|\psi_k\rangle}_{IV} \quad (6.4)$$

Vamos analisar cada termo da equação acima. Entretanto, alguns pontos devem ser esclarecidos antes: primeiro que para cada conjunto de coordenadas nucleares fixas (geometria) é gerado um conjunto infinito de energias e funções de onda eletrônicas; esse conjunto de funções apresenta como propriedade a ortogonalidade, ou seja, $\langle\psi_l|\psi_k\rangle = \delta_{lk}$.

O termo IV portanto é obviamente simplificado para $E C_l$.

No termo III, como $|\psi_k\rangle$ é autovetor de \hat{H}_e temos que:

$$\langle\psi_l|\hat{H}_e|\psi_k\rangle = \epsilon_k\langle\psi_l|\psi_k\rangle = \epsilon_k\delta_{lk} \Rightarrow \sum_{k=1}^{\infty}\langle\psi_l|\hat{H}_e|\psi_k\rangle C_k = \epsilon_l C_l$$

Em II a operador \hat{V}_{nn} não depende das coordenadas eletrônicas (é constante no que se refere às mesmas), assim:

$$\sum_{k=1}^{\infty}\langle\psi_l|\hat{V}_{nn}|\psi_k\rangle C_k = \sum_{k=1}^{\infty}\hat{V}_{nn}\langle\psi_l|\psi_k\rangle C_k = \hat{V}_{nn} C_l$$

O termo I é o mais complicado nessa algebra. Lembrar que o operador \hat{T}_n age nas coordenadas nucleares, e este apresenta uma dependência paramétrica com as funções de onda eletrônicas; por outro lado C_k é dependente das coordenadas nucleares. Logo teremos que derivar com relação as duas funções, isto é, não há simplificações óbvias como nos outros termos.

Necessitamos da relação $\nabla^2(fg) = g\nabla^2(f) + f\nabla^2(g) + 2\vec{\nabla}(f)\vec{\nabla}(g)$.

$$\begin{aligned} \text{Demostrando: } \vec{\nabla}(fg) &= g\vec{\nabla}(f) + f\vec{\nabla}(g) \Rightarrow \vec{\nabla}[g\vec{\nabla}(f) + f\vec{\nabla}(g)] = \\ g\vec{\nabla}^2(f) + \vec{\nabla}(g)\vec{\nabla}(f) + \vec{\nabla}(g)^2 f + \vec{\nabla}(g)\vec{\nabla}(f) &= g\vec{\nabla}^2(f) + f\vec{\nabla}^2(g) + 2\vec{\nabla}f\vec{\nabla}g \end{aligned}$$

Vamos aplicar essa relação no termo I.

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty}\langle\psi_l|\hat{T}_n|\psi_k\rangle C_k &= -\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{a=1}^N\frac{1}{2M_a}\langle\psi_l|\nabla_a^2|\psi_k\rangle C_k \Rightarrow \\ \nabla_a^2|\psi_k\rangle C_k &= C_k\nabla^2(|\psi_k\rangle) + |\psi_k\rangle\nabla^2(C_k) + 2\vec{\nabla}_a(|\psi_k\rangle)\vec{\nabla}_a(C_k) \end{aligned}$$

Logo:

$$-\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{a=1}^N\frac{1}{2M_a}\langle\psi_l|\nabla_a^2|\psi_k\rangle C_k = -\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{a=1}^N\frac{1}{2M_a}\{C_k\langle\psi_l|\nabla_a^2|\psi_k\rangle + \langle\psi_l|\psi_k\rangle\nabla_a^2(C_k) + 2\langle\psi_l|\vec{\nabla}_a|\psi_k\rangle\vec{\nabla}_a(C_k)\}$$

Portanto, manipulando o termo I teremos:

$$\sum_{k=1}^{\infty}\langle\psi_l|\hat{T}_n|\psi_k\rangle C_k = \hat{T}_n C_l - \sum_{k=1}^{\infty}\sum_{a=1}^N\langle\psi_l|\vec{\nabla}_a|\psi_k\rangle\left(\frac{\vec{\nabla}_a}{M_a}C_k\right) + \sum_{k=1}^{\infty}C_k\langle\psi_l|\hat{T}_n|\psi_k\rangle$$

Concluindo, a equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo para a molécula expressa em termos da base eletrônica é dada por:

$$\hat{T}_n C_l + (\epsilon_l + \hat{V}_{nn}) C_l + \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \sum_{a=1}^N -\langle \psi_l | \vec{\nabla}_a | \psi_k \rangle \cdot \frac{\vec{\nabla}_a}{M_a} C_k + C_k \langle \psi_l | \hat{T}_n | \psi_k \rangle \right\} = E C_l \quad (6.5)$$

Apêndice B - Demonstrando o Princípio Variacional

Para demonstrar o teorema vamos descrever $\tilde{\psi}$ por um conjunto completo de autofunções $\{\psi_k\}$ estacionárias (autovalores) de \hat{H} (eq. 6.6).

$$\tilde{\psi} = \sum_k c_k \psi_k \quad (6.6)$$

Como $\tilde{\psi}$ e ψ cumprem as mesmas condições limites, então:

$$\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau = \int \sum_k c_k^* \psi_k^* \hat{H} \sum_j c_j \psi_j d\tau \quad (6.7)$$

k e j são índices mudos. De modo que:

$$\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau = \int \sum_k c_k^* \psi_k^* \sum_j c_j E_j \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j c_k^* c_j E_j \int \psi_k^* \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j c_k^* c_j E_j \delta_{kj} \quad (6.8)$$

Utilizando a condição de ortogonalidade das autofunções estacionárias.

$$\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} dq = \sum_k |c_k|^2 E_k \quad (6.9)$$

Como E é o autovalor da energia mais baixa $\Rightarrow E_k \geq E_0$; e como $|c_k|^2$ é sempre positivo, $|c_k|^2 E_k \geq |c_k|^2 E_0 \Rightarrow \sum_k |c_k|^2 E_k \geq \sum_k |c_k|^2 E_0 \Rightarrow \sum_k |c_k|^2 E_k \geq E_0 \sum_k |c_k|^2$, logo:

$$\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau = \sum_k |c_k|^2 E_k \geq E_0 \sum_k |c_k|^2 \quad (6.10)$$

Pela condição de normalização para $\tilde{\psi}$, $\int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} d\tau = 1 \Rightarrow \sum_k |c_k|^2 = 1$, então chegaremos a eq. 1.15 do capítulo 1, demonstrando assim o teorema.

Apêndice C - Minimizando a Energia Variacional em Função dos Coeficientes Lineares

Vamos voltar a motivação desse apêndice, ou seja, desenvolver a expressão:

$$\frac{\partial E(\tilde{\psi})}{\partial c_i} = 0 \quad ; \quad \text{com } i = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (6.11)$$

Com, $E(\tilde{\psi}) = \frac{\int \tilde{\psi}^* \hat{H} \tilde{\psi} d\tau}{\int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi}} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{c_j c_k H_{jk}}{c_j c_k S_{jk}} \right)$. Vamos inicialmente desmembrar o termo $\frac{\partial E(\tilde{\psi})}{\partial c_i}$ e manipular um pouco com o mesmo seguindo alguns conceitos da álgebra (eq. 6.12):

$$\frac{\partial}{\partial c_i} [E(\tilde{\psi}) \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk}] = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k H_{jk} \quad (6.12)$$

Aplicando a regra da cadeia das derivadas teremos para a equação acima:

$$\underbrace{\frac{\partial E(\tilde{\psi})}{\partial c_i}}_A \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} + E(\tilde{\psi}) \underbrace{\frac{\partial}{\partial c_i} \left[\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} \right]}_B = \underbrace{\frac{\partial}{\partial c_i} \left[\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \right]}_C \quad (6.13)$$

O termo **A** obviamente é nulo pois $E(\phi)$ não passa de uma constante. Vamos fazer algumas simplificações no termo **B** destacado na eq. 6.13.

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \left[\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} \right] = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial c_i} c_j c_k \right] S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[c_k \frac{\partial c_j}{\partial c_i} + c_j \frac{\partial c_k}{\partial c_i} \right] S_{jk}$$

Como os coeficientes c_i s são variáveis independentes, ou seja, $\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = \delta_{ij}$, teremos então:

$$\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[c_k \frac{\partial c_j}{\partial c_i} + c_j \frac{\partial c_k}{\partial c_i} \right] S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n [c_k \delta_{ij} S_{jk} + c_j \delta_{ik} S_{jk}] = \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{ji}$$

Vamos utilizar a condição já imposta inicialmente que Φ_i s são funções reais, logo $S_{ij} = S_{ji}$, além da possibilidade de trocar j por k nas expressão acima já se tratam de variáveis mudas. Portanto chegaremos a importante relação:

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \left[\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} \right] = 2 \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} \quad (6.14)$$

Substituindo S_{jk} por H_{jk} e seguindo a mesma analogia encontraremos para o termo **C**:

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \left[\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \right] = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{ik} \quad (6.15)$$

Juntando todas essas manipulações encontraremos como resultado para a eq. 6.13:

$$E(\tilde{\psi}) \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} = \sum_{k=1}^n c_k H_{ik} \quad , \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (6.16)$$

Ou seja, como queríamos demonstrar:

$$\sum_{k=1}^n [(H_{jk} - S_{jk} E(\tilde{\psi})) c_k] = 0 \quad , \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (6.17)$$

Apêndice D - Parâmetros Geométricos

Todos os cálculos (single-point) realizados nessa dissertação (*RHF*, *CASSCF*, *MR-CISD* e outros) para o Pirrol e 2H-Tetrazol utilizam as geometrias calculadas pelo método *MP2/6-311++G*** (pacote computacional *GAUSSIAN-98*). Os parâmetros geométricos estão mostradas nas *tab.s* 35 e 36, respectivamente (ver as legendas na *fig. 25*).

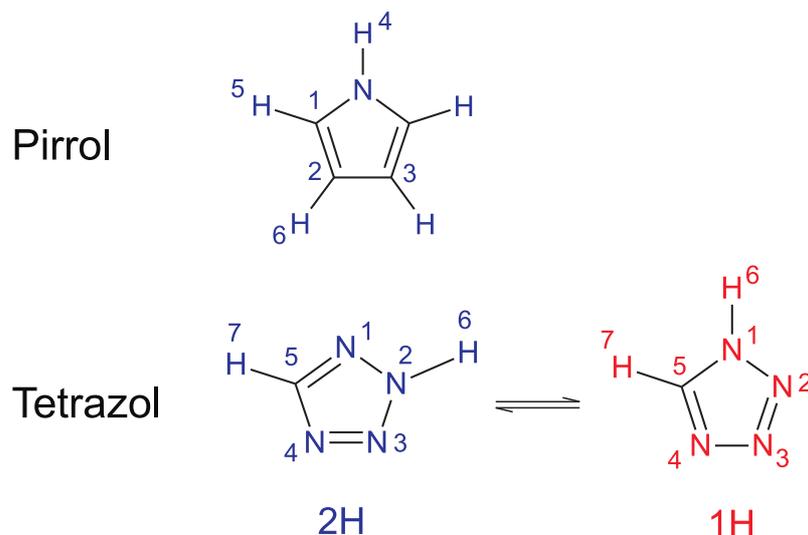


Figura 25: Objetos de estudo - moléculas do Pirrol e 2H-Tetrazol.

As geometrias dos dois Tetrazóis foram adaptadas a simetria do grupo pontual C_s . Para o caso do 2H-Tetrazol são realizadas apenas comparações com as outras metodologias, já o seu isômero 1H-Tetrazol apresenta dados experimentais de cristalografia, e comparado aos resultados obtidos pelo método *MP2/6-311++G*** são bastante satisfatórios (as diferenças mais acentuadas, nas ligações N-H e C-H, podem ser explicadas pelo fato da fase sólida tender a diminuir as distâncias inter-moleculares). Indiretamente encontramos justificativas para validar a geometria para o 2H-Tetrazol obtidas pelo método *MP2/6-311++G***, como um adequado ponto de partida para o estudo dos estados eletrônicos excitados.

Para o caso Pirrol, os parâmetros geométricos obtidos pela metodologia *MP2/6-311++G*** também são bastantes satisfatórios, já que os valores obtidos variam muito pouco comparados aos resultados experimentais ou as outras metodologias mais sofisticadas. Assim também, podemos considerar a geometria obtida pela otimização *MP2/6-311++G*** suficientemente adequada para se iniciar um estudo dos estados eletrônicos excitados.

Tabela 35: Parâmetros geométricos dos isômeros do Tetrazol obtidos a partir de um cálculo $MP2/6-311++G^{**}$ e comparados aos resultados experimentais e de outras metodologias disponíveis na literatura. Distâncias de ligação em picômetros e os ângulos em graus ((a)Bugalho et al. (2001) (b)Wong, Leung-Toung e Wentrup (1993) (c)Ref. 16 de (BUGALHO et al., 2001).

Tetrazol - C_s							
Parâmetros	1H			2H			
	B3LYP/6-31G** ^a	QCISD/6-31G** ^b	MP2/6-311++G**	Exp. ^c	Parâmetros	B3LYP/6-31G** ^a	MP2/6-311++G**
Comprimento de Ligação							
N1-N2	135,3	135,5	134,3	133,2 ± 0,2	N1-N2	132,9	132,3
N2=N3	129,2	129,3	131,7	129,5 ± 0,3	N2-N3	132,9	133,5
N3-N4	136,6	137,2	135,8	134,6 ± 0,3	N3=N4	131,1	132,8
N1-C5	134,7	134,8	134,8	130,8 ± 0,2	N1=C5	132,9	134,5
N4=C5	131,5	131,6	132,5	131,5 ± 0,2	N4-C5	135,7	135,0
N1-H6	101,1	101,2	101,1	81 ± 5	N2-H6	101,2	101,3
C5-H7	108,0	108,1	107,6	88 ± 4	C5-H7	107,9	107,9
Ângulo de Ligação							
N1-N2=N3	105,9	105,5	105,7	106,0 ± 0,2	N1-N2-N3	115,0	115,7
N2=N3-N4	111,4	110,9	111,0	110,5 ± 0,2	N2-N3=N4	105,3	104,8
N2-N1-C5	108,6	109,4	109,3	109,2 ± 0,2	N2-N1-C5	100,2	100,1
N3-N4=C5	105,6	105,9	106,0	105,5 ± 0,2	N3=N4-C5	106,4	106,2
N1-C5=N4	108,4	108,3	108,1	108,8 ± 0,2	N1=C5-N4	113,1	113,2
N2-N1-H6	120,3	-	120,0	123 ± 3	N1-N2-H6	122,7	122,6
C5-N1-H6	131,1	130,3	130,7	127 ± 3	N3-N2-H6	122,3	121,7
N1-C5-H7	124,8	124,8	125,0	127 ± 3	N1=C5-H7	123,1	122,9
N4=C5-H7	126,7	-	126,9	124 ± 3	N4-C5-H7	123,8	123,9

Tabela 36: Parâmetros geométricos da molécula do Pirrol obtidos a partir de um cálculo e $MP2/6-311++G^{**}$ comparados aos resultados experimentais e de outras metodologias teóricas disponíveis. Distâncias de ligação em picômetros e os ângulos em graus ((a)Christiansen et al. (1999) (b)Celani e Werner (2003) (c)Nyggaard et al. (1969)).

Pirrol - C_{2v}				
Parâmetros	CCSD/DZPR ^a	CASPT2/cc-pVTZ ^b	MP2/6-311++G ^{**}	Exp. ^c
Comprimento de Ligação				
N-C1	137,0	137,1	137,3	137,0
C1=C2	138,8	138,1	138,9	138,2
C2-C3	144,0	142,0	142,3	140,8
N-H4	101,0	100,4	100,9	99,6
C1-H5	108,5	107,5	108,0	107,6
C2-H6	108,6	107,6	108,1	107,7
Ângulo de Ligação				
H4-N-C1	125,0	125,0	124,9	125,2
N-C1-H5	121,2	121,2	121,2	121,5
C1=C2-H6	125,7	125,6	125,5	125,5