



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

*Efeitos de ligações de hidrogênio em  
propriedades de aglomerados de  
moléculas interestelares.*

*Arnaldo Machado da Silva*

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas para a obtenção do título de Mestre em Física.

*Orientador: Dr. Puspitapallab Chaudhuri*

Manaus-Amazonas-Brasil  
Outubro de 2008

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

*Efeitos de ligações de hidrogênio em  
propriedades de aglomerados de  
moléculas interestelares.*

**Banca Examinadora:**

*Prof. Dr. João dos Santos Cabral Neto.*

*Prof. Dr. Moacyr Comar Jr.*

## Agradecimentos

Ao Deus todo poderoso por ter me dado Saúde e forças durante toda a caminhada de minha vida.

Minha filha Vitória de 10 anos que me inspira e que me pergunto o que existe por trás das nuvens fase usada na minha tese.

Minha mãe que sempre me apoiou durante todos os dias que tive estudando em todos os graus.

A minha família, que sempre esteve presente em todos os momentos de minha vida.

Ao professor e amigo Dr. Puspitapallab Chaudhuri. Que teve a paciência de me ajudar e orientar neste trabalho.

Ao professor que do departamento de física que tanto contribuíram para minha formação

À FAPEAM e à CAPES pelo suporte financeiro direto

Aos meus amigos.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que buscam preencher de forma racional a lacuna sobre nossas origens.

## Resumo

O meio interestelar é um gigantesco reservatório de gases e partículas, em geral, que estão concentrados em regiões muito grande conhecida como nuvens interestelares. Existe um grande interesse em detectar e compreender melhor a estruturas eletrônicas dessas moléculas interestelares. Com o desenvolvimento de equipamentos de rádio astronomia cada vez mais sofisticado, foram detectadas cerca de 150 moléculas no espaço interestelar até agora. A respeito disso, é de grande importância para os astrônomos obter informações de antemão, geradas através de estudos teóricos, sobre as propriedades estruturais, interações intermoleculares e espectroscópicas tanto das moléculas isoladas quanto dos aglomerados para que as análises de dados experimentais torne-se mais fácil, segura e produtiva. Com esta motivação, queremos estudar neste trabalho os aglomerados das três moléculas de interesse da astrofísica, astroquímica e astrobiologia; cianetos de hidrogênio (HCN), nitrofila (HNO) e ácido Fórmico (HCOOH), formados por ligações de hidrogênio em fase gasosa. Todas essas moléculas foram detectadas recentemente em nuvem interestelar através de radioastronomia. A presença das ligações de hidrogênio provoca diversas alterações nas propriedades estruturais das moléculas envolvidas nesse tipo de interação. A ligação de hidrogênio também provoca uma redistribuição de cargas nas moléculas doadoras e receptoras de prótons e conseqüentemente uma mudança de momento de dipolo que por sua vez modifica as propriedades elétricas das moléculas. Com essa idéia, neste trabalho de mestrado focalizamos a nossa atenção nos seguintes aglomerados de moléculas homogêneas  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$ ,  $\text{HNO} \cdots \text{HNO}$ ,  $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$ , e aglomerados heterogêneos  $\text{HCN} \cdots \text{HNO}$ ,  $\text{HCN} \cdots \text{HCOOH}$ ,  $\text{HNO} \cdots \text{HCOOH}$ . Nosso objetivo é de investigar as mudanças nas propriedades estruturais, energéticas (energia da ligação, energia de deformação, energia vibracional de ponto zero), elétricas (momento dipolo, polarizabilidade e parâmetro de espalhamento Rayleigh), espectroscópicas (rotacional e vibracional) e termodinâmicas (energia livre) nesses aglomerados com a formação de ponte de hidrogênio inter-molecular. Para este fim, usaremos os métodos *ab-initio* de química Quântica como o método de Hartree-Fock (HF), teoria de perturbação de Moller-Plesset com conjunto de base suficientemente grande como 6-311++G(d,p) e aug-cc-pVDZ.

## Abstract

The interstellar médium (ISM) is a gigantic reservoir of gases and particles, in general, that are concentrated in an enormously big region in space known as interstellar cloud. There exist huge interest in detecting and understanding better the electronic structure of these interstellar molecules. With the ever growing development of highly sophisticated radio-astronomical instruments, approximately de 150 molecules have already been detected in space till date. Regarding this, it is of great importance for the astronomers to have some informations before hand obtained through theoretical calculations with respect to the structural properties, intermolecular interactions and spectroscopy of the molecules as well as of the clusters formed by these molecules. These informations make the analysis of experimental data easier, safer and productive. With this motivation, we would like to study, in this work, the hydrogen-bonded clusters formed by three molecules of astrophysical, astrochemical and astrobiological interest like Hydrogen Cyanide (HCN), Nitrosyl Hydride (HNO) and Formic acid (HCOOH). All these molecules have recently been detected in the interstellar space through radio astronomical measurements. The presence of hydrogen bonding leads to various alteration to the structural properties of the molecules involved in the cluster formation. It also provokes a redistribution of charges in the proton donor as well as in the proton receptor molecule and as a consequence dipole moment of the molecules might change which, in turn, modifies the electrical properties of the molecules. With this idea, we have focussed our attention in the present work on the following homogenous HCN ... HCN, HNO...HNO, HCOOH...HCOOH, and heterogeneous HCN...HNO, HCN...HCOOH, HNO...HCOOH clusters (dimers). Our objective is to investigate the changes in the structural properties, energetics (binding energy, deformation energy, zero-point vibrational energy), electrical properties (dipole moment, polarizability and Rayleigh scattering parameters) and also in thermodynamical (free energy) and spectroscopic (rotational e vibrational) properties of these clusters due to the hydrogen-bond formation. To perform the calculations, we have used high-level quantum chemical *ab-initio* methods like Hartree-Fock (HF) and Moller-Plesset perturbation theory with sufficiently large basis sets like 6-311++G(d,p) and Aug-cc-pVDZ.

## Sumário

1. Introdução .....	09
2. Revisões dos métodos teóricos.....	13
2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer.....	13
2.2 Aproximações de Hartree-Fock.....	15
2.3 Produto de Hartree.....	15
2.4 Correção de Fock; Determinantes de Slater.....	16
2.5 Equação de Hartree-Fock.....	18
2.6 Operador de Fock.....	18
2.7 Energia de correlação Eletrônica.....	20
2.8 Teoria de perturbação de Moller-Plesset (MPPT).....	21
2.9 Combinações lineares dos orbitais atômicos (LCAO).....	26
2.10 Conjuntos de funções de bases.....	29
2.11 As ligações de hidrogênio.....	32
2.12 Erro de super posição de base.....	33
3. Resultados obtidos .....	35
3.1 Métodos computacionais.....	35
3.2 Moléculas isoladas.....	36
3.3 Os aglomerados.....	38
i. Propriedades eletrônicas.....	38
a) Estrutura de equilíbrio de ponte de Hidrogênio.....	38
b) Energética.....	44
Energia de interação.....	44
Energia de correlação.....	47
Variação energética.....	49
c) Abundância de aglomerados.....	49
ii. Propriedades Elétricas.....	52
Polarizabilidades elétricas das moléculas.....	52
Polarizabilidades do dipolo e a primeira polarizabilidade...	53
a) Parâmetros de Rayleigh.....	55



4. Conclusão.....	60
Referências Bibliográficas .....	62
Anexo I .....	68
Anexo 2 .....	73

## Lista de Figuras e Tabelas

### Figuras

Figura 1.1 – um dos três aglomerados de Sagitário M22.....	09
Figura 1.2 constelação de sagitário.....	09
Figura 3.1: As geometrias dos agregados HCN ··· HCN e HCN ··· HCOOH.....	39
Figura 3.2: As geometrias dos agregados HCN ··· HNO, HCOOH ··· HCOOH, HNO ··· HNO e HCOOH ··· HNO.....	40
Figura 3.3 Variação de energia.....	59
Figura 3.4 Abundância de aglomerados.....	51

### Tabelas

Tabela 1: Parâmetros geométricos obtidos para a molécula de HCN isolado.....	36
Tabela 2: Parâmetros geométricos obtidos para a molécula de HNO isolado.....	37
Tabela 3: Parâmetros geométricos obtidos para a molécula de HCOOH isolado.....	37
Tabela 4: As distâncias de ligação de Hidrogênio.....	41
Tabela 5: Os parâmetros geométricos de aglomerados.....	41
Tabela 6(a): Os parâmetros importantes de propriedades eletrônicas.....	43
Tabela 6(b): Os parâmetros importantes de propriedades eletrônicas.....	44
Tabela 7(a): Energia de ligação de hidrogênio.....	46
Tabela 7(b): Energia de ligação de hidrogênio.....	47
Tabela 8(a): Diferenças de energia com correlação MP2/6-311++G(d,p).....	48
Tabela 8(b): Diferenças de energia com correlação MP2/aug-cc-pVDZ.....	48
Tabela 9: Valores calculados de polarizabilidade média e anisotropia de polarizabilidade.....	54
Tabela 10: Os valores de interação de polarizabilidade média.....	55
Tabela 11: Os valores de despolarização devido a luz natural ( $\sigma_n$ ), luz polarizada perpendicular ( $\sigma_{pp}$ ) e luz polarizada paralela ( $\sigma_{p  }$ ).....	57
Tabela 12: As componentes das intensidades de Rayleigh.....	58

# 1 Introdução

Observar o céu estrelado tem sido muito mais que uma fonte de inspiração para o ser humano. Desde os tempos mais remotos, o homem tem curiosidade em saber o que existe por trás das nuvens entre as estrelas, no espaço. O espaço interestelar pode parecer um vazio sem fim para um observador comum, mas na realidade não é um vazio. O meio interestelar (interestelar médium ou ISM) é um gigantesco reservatório de gases e partículas, em geral, que estão concentrados numa região muito grande conhecida como nuvens interestelares [1]. Várias moléculas complexas podem ser detectadas nas regiões mais densas e frias dessas nuvens. Essas são as regiões mais ativas onde nascem as estrelas devido à força da gravidade que juntam as matérias. Uma região desse tipo dentro de nossa galáxia (via Láctea) é conhecida como a constelação de sagitário (SagittariusB2)<sup>1</sup>. As figuras 1.1 e 1.2 mostram as fotos desta constelação [2].



Figura 1.1 um dos três aglomerados de Sagitário M22 pode ser observado com o uso de binóculos.



Figura 1.2 constelação de sagitário.

Uma gigantesca nuvem de moléculas situadas aproximadamente 400 anos luz do centro da galáxia. É importante salientar que o que se considera denso ou extremamente denso, na escala astronômica é, na realidade, um bom vácuo técnico quando comparado com as condições ou situações laboratoriais terrestres. As nuvens interestelares têm densidade típica que varia de  $10^2$  até  $10^7$  partículas por centímetro cúbico quando dentro do nosso planeta o ar contém  $10^{19}$  partículas por centímetro cúbico. Portanto, por mais densa que seja a nuvem interestelar, a densidade dela ainda é um trilionésimo da nossa atmosfera, assim podemos considerar as moléculas interestelares como moléculas isoladas, ou em outras palavras estudar as moléculas interestelares representa estudá-las em fase gasosa nas condições terrestriais [3].

---

<sup>1</sup> O nome latino, *Sagittarius*. Significa etimologicamente “arqueiro”.

Com o desenvolvimento de equipamentos astronômicos de rádio astronomia cada vez mais sofisticados, foram detectadas mais ou menos de 150 moléculas no espaço interestelar até agora [4]. Embora as moléculas encontradas façam parte da área de astrofísica, a existências reais das moléculas interestelares abriu novas áreas de pesquisas, tais como astroquímica e astrobiologia. A maioria das moléculas detectadas é de origem orgânica, e são de grande interesse em biologia e bioquímica, como por exemplo, o metano ( $\text{CH}_4$ ), o metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), o etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), o formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) etc. Entre todas as moléculas detectadas existem várias moléculas tão simples como diatômicas CO, NO e ao mesmo tempo moléculas tão complexas como acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) ou etileno glicol (*Ethylene glycol*) ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ). Esta última é uma das mais complexas moléculas que foram detectadas até hoje [3]. Essa molécula tem uma aplicação de grande importância no nosso cotidiano. É usada nos pára-brisas das aeronaves para não congelar a água e no motor de carros, nos países frios (Europa principalmente), para não congelar o combustível. Atualmente, os astrofísicos junto com os astroquímicos e astrobiólogos estão fazendo um grande esforço para detectar as moléculas de aminoácidos, a glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) sendo o foco principal [5,6], numa tentativa incansável de desvendar os mistérios que existem sobre a origem da vida, e explicar de onde realmente surgiu a vida, se na terra, ou se veio do espaço interestelar. Desse modo, a existência das moléculas simples e complexas no espaço interestelar e o sucesso contínuo de detectá-las criaram uma grande área multidisciplinar em que os físicos, químicos e biólogos trabalham juntos na tentativa de detectar novas moléculas e analisar as suas propriedades a fim de entender melhor as origens das estrelas, o surgimento da vida, o comportamento das atmosferas etc.

Mas é obvio que quanto mais complexa for a molécula, mais difícil se torna sua detecção, por isso as moléculas simples foram detectadas com mais facilidade nos primeiros dias de astroquímica, com poucos recursos tecnológicos. As descobertas foram feitas quando o físico americano ganhador do prêmio Nobel, Charles Townes, sugeriu, em 1957, que ondas de rádio poderiam ser usadas para detectar moléculas no espaço. Nos anos 60, os astrônomos descobriram moléculas simples como água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ) e monóxido de carbono (CO). Como muitas dessas moléculas interestelares, compostas de dois ou três átomos, são comuns também no ambiente terrestre, isso gera mais interesse na comunidade científica para entender seus comportamentos. Este interesse já trouxe um grande avanço na astronomia molecular tanto na parte experimental quanto na teoria. Contudo, esses avanços são baseados em três grandes pilares: primeiro precisamos construir telescópios grandes para coletar as

ondas-milimetretadas; segundo, os detectores têm que ser os mais sensíveis possíveis para registrarem as ondas fracas e terceiro, astrônomos deve ter acesso direto às informações sobre a estrutura e propriedades espectroscópicas das moléculas para facilitar o processo de detecção. Essas informações podem ser obtidas com medidas em laboratório ou com trabalhos teóricos computacionais.

No mundo existem vários grupos de pesquisas, principalmente formados por físicos e astrofísicos que estão trabalhando com o mesmo objetivo, em que o foco principal de pesquisa nesse ramo é o estudo teórico da estrutura eletrônica das moléculas, as interações intermoleculares e os espectros vibracionais e eletrônicos das moléculas. Como a maioria das moléculas detectadas no espaço interestelar contém os quatro elementos básicos hidrogênio (H), carbono (C) e oxigênio (O), existe sempre uma grande probabilidade da existência de grandes e pequenos aglomerados dessas moléculas que são estabilizados por meio de ponte de hidrogênio. De acordo com a teoria da mecânica quântica, cada molécula tem vários modos vibracionais e em cada modo vibracional a molécula emite radiação numa frequência fixa. Isso pode ser visto no espectro vibracional da linha na faixa de ondas infravermelho. Ao mesmo tempo, os processos de colisões podem fazer com que a molécula tenha um movimento de rotação com uma frequência rotacional variável. Cada frequência rotacional da molécula é associada com uma radiação característica, dando origem a um espectro de linha na faixa de microondas e ondas de rádios. Com os rádio-telescópios, os astrônomos captam as radiações emitidas pelas moléculas interestelares que contêm as linhas dos espectros vibracionais e rotacionais misturadas e até sobrepostas. Uma vez encontradas, é preciso separar e analisar essas informações para eventual identificação das moléculas, o que é um trabalho bastante complexo. Tendo algumas informações de antemão geradas através de estudos teóricos sobre as propriedades espectroscópicas, essa análise se tornaria mais fácil e produtiva. Por outro lado, nos casos de aglomerados das moléculas o mesmo trabalho torna-se mais complexo ainda devido à presença das ligações de ponte de hidrogênio nesses aglomerados. As ligações de hidrogênio provocam diversas alterações nas moléculas envolvidas nesse tipo de interação. Geometricamente, observa-se que há molécula doadora de prótons, a distância entre o hidrogênio que participa da ligação de hidrogênio e o átomo ligante a ele covalentemente, é geralmente alongada levando um efeito de desvio de espectro vibracional para o vermelho (*red-shift*) [7]. Porém existem agregados que apresentam desvio para o lado oposto do espectro eletromagnético conhecido como o deslocamento para o azul (*blue-shift*) [8-10]. Para estes agregados, a distância do átomo de hidrogênio que participa da

ligação de hidrogênio e o átomo ligante a ele covalentemente é encurtada. Pode-se também prever a direção da ligação de hidrogênio quando existe apenas um próton e um par isolado de elétrons envolvidos na ligação de hidrogênio, que tendem a manter-se colinear à ligação covalente R-H. A ligação de hidrogênio também provoca uma redistribuição de cargas nas moléculas doadoras e receptoras de prótons e conseqüentemente uma mudança de momento de dipolo, que por sua vez modifica as propriedades elétricas das moléculas. Motivado pelo presente cenário, decidimos trabalhar com algumas moléculas simples que já foram detectadas no espaço interestelar. Assim escolhemos três moléculas: HCN, HNO, HCOOH. Todas as três moléculas já foram identificadas pelos astrofísicos e foram bastante estudadas. Portanto já existem muitas informações a respeito das estruturas e propriedades espectroscópicas dessas moléculas individuais [11-30]. Contudo, acreditamos que se existem essas moléculas, existe a possibilidade da existência de aglomerados dessas moléculas no mesmo espaço. Todas elas como a maioria das outras já identificadas possuem átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio e assim, são capazes de formar ligação de hidrogênio entre si e com outras moléculas. Com essa idéia, neste trabalho de mestrado, focalizamos a nossa atenção nos seguintes aglomerados de moléculas homogêneas  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$ ,  $\text{HNO} \cdots \text{HNO}$ ,  $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$ , e aglomerados heterogêneos  $\text{HCN} \cdots \text{HNO}$ ,  $\text{HCN} \cdots \text{HCOOH}$ ,  $\text{HNO} \cdots \text{HCOOH}$ . As estruturas, as propriedades energéticas e espectroscópicas dos complexos estabilizados pela ligação de hidrogênio é um tópico muito atual na área de físico-química moderna [31-35]. Todas as três moléculas, HCN, HNO e HCOOH, podem atuar tanto como doadoras quanto receptoras de prótons no processo de formação do processo de ligação de ponte de hidrogênio. Além disso, este conjunto de três moléculas possui três grupos importantes tais como  $C \equiv N$ ,  $N = O$  e  $COOH$ ; todos capazes de formar ponte de hidrogênio. Já existem alguns estudos sobre os aglomerados formados por essas moléculas com as mesmas são com outras moléculas como água, amônia, de óxido de carbono, formaldeído etc. [36-49]. Neste trabalho, temos como objetivo, calcular e analisar a estabilidade geométrica de aglomerados homogêneos e heterogêneos formados entre essas três moléculas de ponto de vista energético e termodinâmico, o efeito de ponte de hidrogênio sobre propriedades elétricas como o momento dipolo, a polarizabilidade, o parâmetro de espalhamento Rayleigh. Esses últimos são os parâmetros mensuráveis experimentalmente e são de grande importância astrofísica do ponto de vista da detecção e identificação de novas espécies molecular no espaço [50-52].

## 2 Revisões dos métodos teóricos.

### Equação molecular de Schrödinger.

Quando estamos interessados em descrever detalhadamente a distribuição eletrônica de átomos ou moléculas, recorremos à mecânica quântica. O ponto de partida de toda a descrição quântica de um sistema qualquer está na utilização da equação de Schrödinger. Na sua forma independente do tempo, esta equação é escrita como.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

Onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano para o sistema molecular com energia total  $E$  e  $\Psi$  é a função de onda molecular. A solução desta equação, ou seja, a função de onda fornece todas as informações necessárias para o estudo das propriedades microscópicas de sistema de moléculas. Porém, a solução dessa equação para sistemas atômicos e moleculares multi-eletrônicos não é fácil e para esse fim, sem exceção, precisamos recorrer para métodos de aproximação e técnicas numéricas. Os resultados dependem das aproximações dos métodos usados no sistema. O objetivo deste capítulo é uma breve introdução aos métodos teóricos, usados neste trabalho, para a resolução da equação de Schrödinger para sistema multi-eletrônicos relevantes nos estudos das propriedades físico-químico das moléculas.

### 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer.

Para superar as dificuldades dos sistemas multi-eletrônico, várias técnicas de aproximações foram desenvolvidas. Entretanto a aproximação de Born-Oppenheimer [53] é mais básica e dá à forma simples e aproximada da função de onda do sistema multi-eletrônico, separando os movimentos dos elétrons do movimento do núcleo de um átomo ou sistemas moleculares. Essa separação é possível devido ao fato de que os elétrons são muito mais leves em comparação aos núcleos e, portanto, a velocidade eletrônica é bem maior que as dos núcleos. Assim, a qualquer movimento do núcleo, os elétrons os seguem "instantaneamente," nos permitindo considerar os núcleos fixados, para o movimento eletrônico [54,55].

Com isso podemos escrever o Hamiltoniano do sistema total (em unidades atômicas) e depois separá-los da seguinte forma.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B > A}^M \frac{1}{r_{AB}} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Onde  $\hat{T}_e$  é o operador energia cinética dos elétrons,  $\hat{T}_n$  operador energia cinética dos núcleos,  $\hat{V}_{e-n}$  operador energia potencial de atração elétron e núcleo,  $\hat{V}_{e-e}$  operador energia potencial de repulsão elétron e elétron e  $\hat{V}_{n-n}$  operador energia potencial de repulsão núcleo e núcleo,  $Z_A$  a carga nuclear total,  $r_{iA}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo e  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

Com a aproximação de (B-O) podemos escrever a função de onda total na forma de dois fatores:

$$\Psi(r_i, r_A) = \psi_e(r_i; \{r_A\}) \chi_n(r_A) \quad (2.3)$$

Onde  $\psi_e(r_i; r_A)$  é a parte eletrônica de função de onda que descreve o movimento eletrônico que depende explicitamente das coordenadas eletrônicas  $r_i$  e parametricamente das coordenadas nucleares  $r_A$ . Por outro lado, essa aproximação considera os seguintes pontos a respeito no Hamiltoniano: (i) a energia cinética do núcleo,  $\hat{T}_n$  pode ser desprezado; (ii) A repulsão núcleo-núcleo,  $\hat{V}_{n-n}$  pode ser considerado como constante. Com isso, os termos  $\hat{T}_n$  e  $\hat{V}_{n-n}$  podem ser removidos do Hamiltoniano total (Eq. 2.2) dando uma expressão para o Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

Desta forma, a equação de Schrödinger eletrônico pode ser escrita como:

$$\hat{H}_e \psi_e(r_i; \{r_A\}) = E_e \psi_e(r_i; \{r_A\}) \quad (2.5)$$

Onde  $E_e$  é a energia eletrônica do sistema que também depende parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja,  $E_e \equiv E_e(\{r_A\})$ . A partir daí, podemos obter a energia total,  $E_T$  considerando como,  $E_T$  de interação núcleo-núcleo constante  $\hat{V}_{n-n}$ . Como uma constante adicionado ao Hamiltoniano que somado com o autovalor, não alterando a autofunção, podemos escrever:

$$E_T(\{r_A\}) = E_e(\{r_A\}) + \hat{V}_{n-n} = E_e(\{r_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{1}{r_{AB}} \quad (2.6)$$

Assim a aproximação de Born-Oppenheimer permite nos resolver a equação de Schrödinger, para o movimento eletrônico em relação aos núcleos de uma molécula, considerando estes últimos fixos. Subseqüentemente, podemos resolver a equação de Schrödinger para o movimento nuclear considerando-se a influência eletrônica como um potencial dependente das posições nucleares. Logo, o Hamiltoniano para o movimento nuclear pode ser escrito como:

$$H_n = \hat{T}_n + (E_e + \hat{V}_{n-n}) = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_T(\{r_A\}) \quad (2.7)$$

A solução,  $\Phi_n(r_A)$ , da equação de Schrödinger nuclear,

$$H_n \Phi_n(r_a) = E_n \Phi_n(r_a) \quad (2.8)$$

Descreve a vibração, a rotação e a translação da molécula, enquanto  $E_n \equiv E$  que é a aproximação de Born-Oppenheimer para a energia total da equação 2.6 inclui energia eletrônica, vibracional, rotacional e translacional. A função  $E_e(\{r_a\})$ , por outro lado, constitui a superfície da energia potencial sobre o qual os núcleos se movimentam.

## 2.2 Aproximações de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock, que é baseado na Teoria dos Orbitais Moleculares, tem o foco principal na química quântica. Para obter uma boa solução da equação eletrônica de Schrödinger e para determinar várias propriedades de sistemas multi-eletrônicos. Este é o mais simples dos métodos *ab initio* da física e química quântica molecular, em geral é o ponto de partida para cálculo mais avançado.

## 2.3 Produto de Hartree:

Mesmo considerando-se a simplificação dada pela a aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger continua sendo extremamente complexa para ser resolvida para sistemas multi-eletrônicos, principalmente pela presença do termo de repulsão inter-eletrônica,  $\hat{V}_{e-e}$ . É possível, em princípio, usar uma função de onda que inclua explicitamente à distância inter-eletrônica, mas isso deixa o cálculo inviável computacionalmente, se não for um sistema muito pequeno. Para aplicá-la a sistemas multi-



eletrônicos devem-se procurar alternativas que permitam ao menos uma solução aproximada da mesma.

Uma solução mais satisfatória para este problema é usar o conceito de orbitais moleculares no qual é uma aproximação mais simples é o modelo de partículas independentes ou aproximação de Hartree em que a função de onda total é aproximada por um produto de orbitais moleculares ortonormais [56]. A aproximação de Hartree assume que cada elétron do sistema molecular se move independentemente dentro de um orbital próprio está sujeito a um campo médio gerado por outros elétrons [54]. Uma função de onda de Hartree para um sistema de N elétrons é dado por:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \cdots \varphi_{N-1}(r_{N-1}) \varphi_N(r_N) \quad (2.9)$$

Onde  $\varphi_{i,s}$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ) são funções ortonormais das coordenadas espaciais e spin de um único elétron, chamados *spin-orbitais moleculares*. As dependências com relação às frentes espaciais e dos spins-orbitais modeladores podem ser separadas escrevendo-se:

$$\varphi_i(r_i) = \phi_i(x_i) \alpha(i) \text{ ou } \varphi_i(r_i) = \phi_i(x_i) \beta(i) \quad (2.10)$$

Onde  $\alpha$  e  $\beta$  são as funções de spin que representam, respectivamente, “spin para cima” e “spin para baixo” e os  $\phi$ 's são funções somente das coordenadas espaciais de um elétron, chamados *orbitais moleculares* [54]. Essas funções satisfazem as seguintes propriedades:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i(x) | \varphi_j(x) \rangle &= \delta_{ij} \\ \langle \alpha(s) | \alpha(s) \rangle &= \langle \beta(s) | \beta(s) \rangle = 1 \\ \langle \alpha(s) | \beta(s) \rangle &= \langle \beta(s) | \alpha(s) \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

## 2.4 Correção de Fock; Determinantes de Slater:

O princípio da indistinguibilidade para sistema de férmions exige que a função de onda que descreve um sistema de interação de elétrons seja anti-simétrica com respeito às trocas de coordenadas quaisquer dos elétrons, conhecida como o princípio da exclusão de Pauli, ou seja,

$$\psi(r_1, r_2, \dots \dots r_i \dots r_j \dots \dots r_N) = -\psi(r_1, r_2, \dots \dots r_j \dots r_i \dots \dots r_N) \quad (2.12)$$

Em 1930, Fock [57] mostrou que a função de onda de Hartree não satisfaz esse princípio e, portanto, perde a validade. Ele mostrou, ainda, que o produto de Hartree pode se transformar em uma função anti-simétrica através de uso do determinante de Slater. Como a anti-simetria é uma característica dos determinantes, uma forma convenientemente é expandir a função de onda eletrônica num conjunto completo de funções determinantes convenientemente ortonormais:

$$\psi(r_1, r_2, \dots \dots r_N) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \Phi_k(r_1, r_2, \dots \dots r_N) \quad (2.13)$$

Onde  $\Phi_k$  é chamada de determinante de Slater [58] dado por:

$$\Phi(r_1, r_2, \dots \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_n(r_1) & \varphi_n(r_2) & \dots & \varphi_n(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

e  $\{\varphi_i\}$  um conjunto de função de base spin-orbitais, que se quer determinar. O primeiro termo à direita da equação, (2.14) corresponde apenas a um fator de normalização. Construindo-se a função de onda através deste determinante, observa-se que todos os elétrons serão colocados em todos os spin-orbitais e que se for efetuada a troca de coordenadas entre esses elétrons (que corresponderia a troca de duas colunas), a função de onda trocará de sinal e será, portanto, anti-simétrica. Note também que se dois elétrons ocuparem o mesmo spin orbital (que corresponderia de ter duas linhas idênticas), a função de onda se anula garantindo a princípio de Pauli [59].

Teoricamente, podemos obter uma solução exata para a função de onda eletrônica,  $\psi(r_1, r_2, \dots \dots r_N)$ , através dos determinantes de Slater. Na prática, porém, o número infinito de determinantes, cada um dos quais é um produto anti-simétrico de  $N$  spin-orbitais, presentes na expansão (2.13), dificulta a obtenção da função eletrônica. A essência de aproximação de Hartree-Fock é contornar esta dificuldade escolhendo um único determinante de forma ótima através de uso de método variacional. O objetivo principal desta aproximação, então, se reduz

a obter o melhor possível valor de primeiro termo da expansão (2.13) com  $C_0 = 1$ ,  $C_k = 0$  para  $k > 1$ . Desse modo, a função eletrônica se torna um função de um único determinante, ou seja,

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Phi_0.$$

## 2.5 Equação de Hartree-Fock.

Conforme visto na seção anterior, a aproximação de Hartree-Fock substitui o problema original, que consiste em encontrar uma função de  $N$  elétrons,  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  na equação de Schroedinger eletrônico (2.4) pelo um problema simplificado de determinar  $N$  funções de onda de um elétron (que são os spin-orbitais,  $\varphi_i$ 's) através das  $N$  equações de um elétron, conhecido como equações de Hartree-Fock:

$$\hat{f}(i) \varphi_i(r_i) = \varepsilon_i \varphi_i(r_i) \quad (2.15)$$

Onde  $f(i)$  é o operador efetivo de Fock de um elétron. Deste modo a solução da equação de autovalor acima gera um conjunto de spin orbitais ortogonais de Hartree-Fock,  $\{\varphi_i\}$  com energia orbital  $\{\varepsilon_i\}$ . Esta equação pode ser obtida substituindo o determinante de Slater na equação original de Schrödinger para parte eletrônica do sistema (2.4) e utilizando o princípio variacional para minimizar a energia,  $E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ , a fim de obter os spin-orbitais ( $\varphi_i$ ) de modo a resultar no melhor determinante que possa descrever o estado eletrônico do sistema [60].

## 2.6 Operador de Fock.

O operador de Fock para um elétron pode ser escrito da seguinte forma:

$$f(i) = h(i) + v^{HF}(i) \quad (2.16)$$

O operador exato de um elétron,  $h(i)$  conhecido como Hamiltoniano do caroço, é a soma da energia cinética e a energia potencial devido à atração elétron-núcleo de  $i$ -ésimo elétron, e tem a forma:

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.17)$$

O potencial de Hartree-Fock,  $v^{HF}(i)$  o campo médio ao qual está sujeito, o elétron consiste em dois termos:

$$v^{HF}(i) = \sum_{b \neq a} [J_b(i) - K_b(i)] \quad (2.18)$$

Onde,  $J_b(i)$  é o operador de Coulomb, que representa o potencial médio gerado por um elétron no orbital  $b$ :

$$J_b(i) = \int dr_j \varphi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_b(j) \quad (2.19)$$

E  $K_b(i)$  é o operador de troca (não local) que faz a troca entre os elétrons do orbital  $b$  e do orbital em que o operador atua

$$K_b(i)\Phi_a(i) = \left[ \int dr_j \Phi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_a(j) \right] \Phi_b(i) . \quad (2.20)$$

Esse operador não possui análogo clássico e, como dissemos, surge da anti-simetria da função de onda.

O potencial  $v^{HF}(i)$  é um potencial médio, pois é dado pela integração de todos os outros spin-orbitais ocupados. Assim a aproximação de Hartree-Fock não é uma aproximação de campo médio, por esse motivo perde-se nessa aproximação a correlação eletrônica que deve ser restaurada com outros métodos chamados pós Hartree-Fock.

Devemos notar que o potencial efetivo  $v^{HF}(i)$  depende dos spin-orbitais ocupados e por tanto a equação de Hartree-Fock não é linear, devendo ser resolvida iterativamente. O processo usado resolver a equação de HF é o método do campo auto-consistente (SCF) [54,55]. O método consiste em tomar spin-orbitais iniciais por tentativa para, a partir daí, construir o potencial efetivo  $v^{HF}(i)$ , possibilitando a obtenção de um novo conjunto de spin-orbitais. Esse processo se auto alimenta até que não haja nenhuma mudança nos orbitais e então é tido como convergido, dentro de um critério adotado.

Na prática, a equação de Hartree-Fock utiliza-se o método de campo auto-consistente (Self Consistent Field-SCF) e a aproximação algébrica LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) [61]. No método de campo auto-consistente gera-se um conjunto de spin-orbitais  $\varphi^{(0)}$ , com o qual resolvemos a equação de Hartree-Fock. Desta resolução obtemos um novo conjunto de spin-orbitais,  $\varphi^{(1)}$ , que é novamente inserido na equação e dá origem a um outro

novo conjunto de spin-orbital  $\phi$  <sup>(2)</sup>. Estas interações se repetem até que o conjunto de spin-orbital de entrada seja igual ao conjunto de spin-orbital de saída.

## 2.7 A energia de correlação eletrônica

O método de Hartree-Fock, embora muito útil, tem certas limitações. Neste método, a função de onda que descreve o sistema molecular é representada por um único determinante de Slater enquanto uma função de onda anti-simétrica geral deve ser escrita em termo de um conjunto completo de determinantes [62]. Dentro desta aproximação, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo chamado potencial auto-consistente, que considera suas interações com outros elétrons através de uma média, mas os detalhes de interações entre cada par de elétrons não estão sendo considerados, ou seja, a interação elétron-elétron é tratada de forma média. Assim uma pequena parte da energia total não é obtida dentro do método de HF, mesmo com o melhor determinante de Slater.

Esta pequena parte da energia total do sistema corresponde à energia de correlação, e é definida como a diferença entre a energia exata e a melhor energia de que se pode obter com o método de HF, ou seja, energia de HF usando uma base completa que contém um número infinito de funções de base [63]:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.21)$$

Embora a energia de correlação seja freqüentemente pequena em comparação a energia total do sistema, ela é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados irreais [62]. A obtenção da energia de correlação de forma sistemática é conseqüentemente a descrição correta do processo físico e químico e o desafio central dos cálculos “*ab initio*” atômicos e moleculares para o estado estacionário.

Existem vários métodos para determinar a energia de correlação, conhecidos em geral como métodos pós-HF. Como exemplos destes métodos, podemos citar interações de configurações *Configurations interactions* (CI) e a teoria de perturbação de Moller-Plesset (MPPT), *Perturbation theory of Moller-Plesset* (MPPT).

## 2.8 Teoria de perturbação de Moller-Plesset (MPPT)

Uma abordagem muito usada para incluir a correlação eletrônica é a teoria de perturbação de Moller-Plesset (MPPT) [64]. Qualitativamente, a teoria de MPPT adiciona ordens maiores de excitações à teoria de HF como uma correção não iterativa através do conceito de determinantes substituídos (ou *determinantes excitados*), usando as técnicas da teoria de perturbação de muitos corpos que faz parte de física matemática.

O conceito de determinantes substituídos (ou determinantes excitados) é o seguinte: em um cálculo SCF, realizado com um conjunto de  $k$  funções de base, obtém-se um total de  $2k$  spin-orbitais molecular, dos quais somente os  $N$  spin-orbitais de menor energia são incluídos no determinante HF. Estes são chamados spin-orbitais ocupados, os  $2k - N$  restantes são os spin-orbitais virtuais. Um determinante substituído é construído trocando-se um ou mais spin-orbitais ocupados por spin-orbitais virtuais. Representando os spin-orbitais ocupados pelas letras  $a, b, c$  e os spin-orbitais virtuais por  $r, s, t$ ,  $\Phi_a^r$  indica um determinante, em que o spin-orbital ocupado  $a$  foi substituído pelo spin-orbital virtual  $r$ . Um determinante deste tipo é chamado simplesmente substituído. De mesma forma,  $\Phi_{ab}^{rs}$  indica um determinante onde os spin-orbitais ocupados  $a$  e  $b$  formam substituídos pelos spin-orbitais virtuais  $r$  e  $s$ . Determinantes destes tipos são denominados duplamente substituídos. Determinantes com substituições de ordem superiores são construídos de forma análogas. Para completar a idéia, observa-se que os determinantes substituídos também são autofunções de Hamiltoniano de Hartree-Fock,  $H_0 = \sum_{i=1}^N f(i)$ . Onde  $f$  é o operador de Fock, definido na equação (2.16), Onde  $i$  é a soma sobre os elétrons do sistema.

A teoria da perturbação é baseada na divisão do Hamiltoniano em duas partes:

$$H = H_0 + \lambda H' \quad (2.22)$$

A qual  $H_0$  tem solução exata.  $\lambda V$  é a *perturbação* aplicada a  $H_0$ , que, na verdade, é uma correção assumidamente muito pequena em comparação a  $H_0$ . Onde  $H'$  é uma pequena perturbação a  $H_0$ , sugere que a função de onda perturbada e a energia podem ser expressas

como uma série de potenciais em  $H'$ . A maneira usual de escrever a série é em termos do parâmetro  $\lambda$ :

$$\begin{aligned}\psi &= \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^{(2)}\psi^{(2)} + \lambda^{(3)}\psi^{(3)} + \dots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^{(2)}E^{(2)} + \lambda^{(3)}E^{(3)} + \dots\end{aligned}\tag{2.23}$$

Substituindo a função de onda perturbada e a energia em equação (2.22), de Schrödinger temos:

$$(H_0 + \lambda H')(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \dots)\tag{2.24}$$

Depois da expansão dos produtos, nós podemos igualar o coeficiente de cada lado da equação para cada potência de  $\lambda$ , levando a uma série de relações, representando sucessivas ordens superiores de perturbação. Abaixo as primeiras três equação (após alguns rearranjos), correspondendo as potências 0, 1 e 2 de  $\lambda$ :

$$\begin{aligned}H_0\psi^{(0)} &= E^{(0)}\psi^{(0)} \\ (H_0 - E^{(0)})\psi^{(1)} &= (E^{(1)} - H')\psi^{(0)} \\ (H_0 - E^{(0)})\psi^{(2)} &= (E^{(1)} - H')\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)}\end{aligned}\tag{2.25}$$

Até agora, apresentamos somente os resultados de teoria da perturbação geral, já conhecida como a teoria da perturbação de Rayleigh-Schrödinger (TP-RS). Nós iremos agora para o caso particular da teoria da perturbação de Moller-Plesset (TP-MP) usada no estudo de estrutura eletrônica das moléculas. Aqui, o Hamiltoniano não-perturbado  $H_0$  é definido como a soma de operadores de Fock,  $F$ , definido na Eq. (2.16):

$$H_0 = \sum_{i=1}^N F^{(i)}\tag{2.26}$$

Note-se que a soma em  $i$  é sobre os elétrons do sistema. O determinante de Hartree-Fock e todos os determinantes substituídos são autofunções de  $H_0$ .

Consideremos, por exemplo, o caso de  $\Phi_a^r$ . Como o spin-orbital  $a$  foi removido e o spin-orbital  $r$  foi incluído em seu lugar, temos:

$$H^{(0)}\Phi_a^r = \left( \sum_c \epsilon_c - \epsilon_a + \epsilon_r \right) \Phi_a^r \quad (2.27)$$

Analogamente:

$$H^{(0)}\Phi_{ab}^{rs} = \left( \sum_c \epsilon_c - \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s \right) \Phi_{ab}^{rs} \quad (2.28)$$

E assim por diante. Então o conjunto completo das autofunções do operador  $H^{(0)}$ , que podem ser geradas a partir de um dado conjunto de funções de base, é constituído do determinante HF mais os determinantes substituídos. Portanto, as operações perturbativas na energia e na função de onda para um sistema de muitos elétrons podem ser obtidas a partir destes determinantes.

Essas são as soluções de parte do Hamiltoniano dividido no qual temos a solução a seguir:

$$H_0 \psi_s = E_s \psi_s \quad (2.29)$$

Para todas as funções de ondas substituídas no determinante.

Consideraremos agora cada uma das relações na equação 2.24. No primeiro caso, ao formar o produto interno de cada lado de Eq. (2.25) com  $|\psi^{(0)}\rangle$ , nós obtemos a seguinte expressão para  $E^{(0)}$ :

$$\langle \psi^{(0)} | H_0 - E^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle = 0 \quad (2.30)$$

Desde que as  $\psi$ 's sejam ortonormais,

$$\langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle = E^{(0)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle = E^{(0)} \quad (2.31)$$

Sendo que  $H_0$  é a soma dos operadores de Fock, então  $E^{(0)}$  é a soma das energias dos orbitais:

$$E^{(0)} = \langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle = \sum_i \epsilon_i \quad (2.32)$$

A obter uma expressão de  $E^{(1)}$  fazemos também o produto interno de ambos os lados da Eq. (2.25) por  $\langle \psi^{(0)} |$ :



$$\langle \psi^{(0)} | (H_0 - E^{(0)}) | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | (E^{(1)} - V) | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \quad (2.33)$$

$$\langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(1)} \rangle = -E^{(0)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(1)} \rangle = E^{(1)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(0)} \rangle$$

Agora, como  $H_0 | \psi^{(0)} \rangle = E^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle$  e  $H_0$  é um operador Hermitiano, ou seja,  $\langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(1)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle$ , o lado esquerdo da equação 2.30, é zero levando a expressão para  $E^{(1)}$ :

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(0)} \rangle \quad (2.34)$$

Soma de  $E^{(0)}$  e  $E^{(1)}$  produz a energia de HF (sendo  $H_0 + V$  o Hamiltoniano total)

$$\begin{aligned} E^{(0)} + E^{(1)} &= \langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(0)} \rangle = \\ &= \langle \psi^{(0)} | (H_0 + V) | \psi^{(0)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | H_0 | \psi^{(0)} \rangle = E^{HF} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Examinaremos agora a terceira relação, equação (2.25) da mesma maneira

$$\langle \psi^{(0)} | (H_0 - E^{(0)}) | \psi^{(2)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | (E^{(1)} - V) | \psi^{(1)} \rangle + E^{(2)} \langle \psi^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \quad (2.36)$$

$$E^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | (V - E^{(1)}) | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(1)} \rangle$$

Temos que encontrar  $\psi^{(1)}$  antes que possamos determinar  $E^{(2)}$ . Nós iremos construir isso como uma combinação linear das funções de onda substituídas e resolver para os coeficientes:

$$\psi^{(1)} = \sum_s a_s \psi_s \quad \ni \quad H_0 | \psi_s \rangle = E_s | \psi_s \rangle \quad (2.37)$$

Usando esta função na Eq. (2.24b) temos:

$$(H_0 - E^{(0)}) \left| \sum_s a_s \psi_s \right\rangle = (E^{(1)} - V) | \psi^{(0)} \rangle \quad (2.38)$$

Formando o produto interno de ambos os lados da equação 2.38, com uma função da onda substituída arbitrária  $|\psi_i\rangle$  e resolvendo para o coeficiente  $a_i$ :

$$\langle \psi_t | (H_0 - E^{(0)}) | \sum_s a_s \psi_s \rangle = \langle \psi_t | (E^{(1)} - V) | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow$$

$$\sum_s a_s \langle \psi_t | (H_0 - E^{(0)}) | \psi_s \rangle = E^{(1)} \langle \psi_t | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi_t | V | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow \quad (2.39)$$

$$\sum_s a_s (\langle \psi_t | H_0 | \psi_s \rangle - \langle \psi_t | E^{(0)} | \psi_s \rangle) = E^{(1)} \langle \psi_t | \psi^{(0)} \rangle - \langle \psi_t | V | \psi^{(0)} \rangle$$

O lado esquerdo da equação 2.38, é diferente de zero somente quando  $s = t$ , o que resulta em:

$$a_t (E_t - E^{(0)}) = -\langle \psi_t | V | \psi^{(0)} \rangle \Rightarrow a_t = \frac{\langle \psi_t | V | \psi^{(0)} \rangle}{(E^{(0)} - E_t)} \quad (2.40)$$

O resultado da equação 2.40 indica que as substituições próximas do estado fundamental geram grandes contribuições para a perturbação.

Os coeficientes resultam na seguinte expressão para  $\psi^{(1)}$ :

$$a_t = \sum_t \frac{\langle \psi_t | V | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \psi_t \quad (2.41)$$

Podemos agora retornar a expressão para  $E^{(2)}$ :

$$E^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | V | \sum_t a_t \psi_t \rangle = \sum_t a_t \langle \psi^{(0)} | V | \psi_t \rangle$$

$$= \sum_t \frac{\langle \psi^{(0)} | V | \psi_t \rangle \langle \psi_t | V | \psi^{(0)} \rangle}{(E^{(0)} - E_t)} = -\sum_t \frac{|\langle \psi^{(0)} | V | \psi_t \rangle|^2}{E_t - E^{(0)}} \quad (2.42)$$

Onde  $E_t$  representa a soma das energias para os orbitais para as auto-funções  $\psi_n$  dadas por:

$$\psi_n = \Phi_0 + \sum_{a,r} C_a^r \Phi_a^r + \sum_{a,b} \sum_{r,s} C_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} \quad (2.43)$$

Onde  $\Phi_0$  é o único determinante de Slater usado na teoria de HF que representa o estado fundamental de um sistema molecular, são as excitações simples e duplas.

Note que ambos, o numerador e denominador, na expressão final, são sempre positivos; no caso do denominador, nos sabemos por que  $E^{(0)}$  é a menor alto valor da energia do sistema não perturbado. (O denominador se reduz a diferença de orbitais energéticos).

Pelo teorema de Brillouin [62],  $\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = 0$ , vemos que as substituições simples não contribuem para a soma na energia de segunda ordem. As substituições triplas e de ordem mais altas também não dão nenhuma contribuição no somatório, já que  $H''$  contém somente operadores de uma e de duas partículas. Desta forma, somente as substituições duplas contribuem na expressão para a correção de energia em segunda ordem. Que pode agora ser reescrita de modo simplificado como:

$$E^2 = \sum_{i < j, a < b} \frac{\langle ij || ab \rangle \langle ab || ij \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}. \quad (2.44)$$

De forma similar, através de processos mais elaborados, as correções de energia de terceira e quarta ordem podem ser derivados.

## 2.9 Combinações lineares dos orbitais atômicos (LCAO)

Para sistemas pequenos de grande simetria, a equação de Hartree-Fock (2.15) pode ser resolvida numericamente. No entanto, para a maioria dos casos, principalmente nos sistemas moleculares, esse tipo de solução não é viável. Considerando isso, em 1951 Roothaan apresentou uma abordagem matricial para a resolução da equação de HF [61]. A idéia é expandir a parte espacial dos spin-orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções (base) conhecidas. Os candidatos naturais para essas funções são os orbitais atômicos e por isso dizemos que aproximamos os orbitais moleculares por uma combinação linear de orbitais atômicos conhecidos (aproximação LCAO).

Antes de se proceder a expansão, é necessário eliminar as coordenadas de spin do problema, voltando aos orbitais espaciais. Para moléculas de camada fechada, fazendo isso a equação de HF em termos dos orbitais espaciais fica

$$f(r_1) \phi_i(r_1) = \varepsilon_i \phi_i(r_1) \quad (2.45)$$

Com o operador de Fock ligeiramente diferente:

$$f(r_1) = h(r_1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2J_j(r_1) - K_j(r_1)] \quad (2.46)$$

O fator 2 no termo do operador de Coulomb se deve ao fato de em cada or-bital espacial coexistirem dois elétrons. O termo de troca não é dobrado porque só há interação de troca entre elétrons de spins paralelos. A forma dos operadores de Coulomb e de troca e do Hamiltoniano de caroço são idênticas às mostradas nas equações (2.19) e (2.20) com a única diferença de atuarem sobre coordenadas espaciais apenas agora.

Usando um conjunto de orbitais  $\{\chi_\alpha\}$  podemos então expandir os orbitais moleculares  $\{\phi_i\}$

$$\phi_i = \sum_{\alpha=1}^K \chi_\alpha C_{\alpha i} \quad (2.47)$$

Onde  $\chi_\alpha$  representa o  $\alpha$ -ésimo orbital atômico e  $\phi_i$  representa o  $i$ -ésimo orbital molecular.  $K$  é o tamanho do conjunto. Substituindo a expansão (2.47) na equação de HF para orbitais espaciais temos.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.48)$$

que é a equação de Roothaan [61]. A matriz de Fock  $\mathbf{F}$  é dada por

$$F_{\mu\nu} = \int \Phi_\mu^*(r_1) f(r_1) \Phi_\nu(r_1) dr_1 \quad (2.49)$$

A matriz dos coeficientes de expansão  $\mathbf{C}$  tem os elementos dados por (2.47), a matriz de overlap  $\mathbf{S}$  é dada por.

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_\mu^*(r_1) \Phi_\nu(r_1) dr_1 \quad (2.50)$$

E  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é a matriz diagonal contendo as energias dos orbitais. O trabalho agora está em ortogonalizar a matriz  $\mathbf{S}$  de modo que a equação de Roothaan se torna uma equação matricial de autovetores. Como  $\mathbf{S}$  é hermiteana, pode ser diagonalizada por uma matriz unitária. Essa matriz unitária é usada então para obter uma nova matriz de Fock e uma nova matriz de coeficientes e obtemos assim a equação de autovetores. Essa nova equação é finalmente resolvida ortogonalizando-se a matriz de Fock resultante.

Para moléculas de camada aberta devemos generalizar a equação de Roothaan. Na verdade, o que se faz é separar os spin-orbitais com spins paralelos em dois conjuntos. Sabendo quais os orbitais espaciais tem elétrons com spin  $\alpha$  e quais tem spin  $\beta$ , elimina-se novamente os spins e obtém-se duas equações equivalentes à de Roothaan. Isto foi feito por

Pople e Nesbet [65], três anos depois que Roothaan estabeleceu as equações matriciais de Hartree-Fock.

Como dissemos os orbitais utilizados dentro da aproximação LCAO são orbitais atômicos, ou seja, são orbitais centrados em um núcleo. Se o conjunto de funções  $\{\mu\phi\}$  também chamado de conjunto-base, ou simplesmente base - fosse completo então teríamos o resultado exato para a função de onda molecular dentro da aproximação de Hartree-Fock. Como um conjunto completo (como o do átomo de hidrogênio por exemplo) é em geral finito, ficamos limitados a uma base incompleta e a energia obtida dentro dessa base finita é chamada energia SCF. Felizmente a energia SCF se aproxima rapidamente da energia HF com o maior número de funções-base. Quando o acréscimo de funções-base não resulta mais em diferença na energia diz-se que a base está saturada.

Considerando a equação (2.4), a qual descreve o problema eletrônico. Um dos métodos mais utilizados na química para a resolução destes problemas é baseado no princípio variacional. Este princípio consiste em escrever uma função de estado na tentativa dependente de certos parâmetros os quais são determinados de forma a minimizar os valores esperados de energia do sistema em estudos como uma solução aproximada do problema eletrônico. Uma função tentativa escrita como a equação (2.47).

Utilizando o método do campo auto-consistente a aproximação (LCAO). Na resolução da equação de HF vamos obter resultados aproximados (aproximação Hartree-Fock- campo auto-consistente Self Consistent Field-SCF- Combinação linear dos orbitais atômicos) que é tão aproximada da solução de HF quanto maior for o número de funções  $\chi_{\alpha}$ , atinge o limite de HF muito antes do conjunto  $\chi_{\alpha}$  ser completo.

Embora a energia obtida no procedimento HF-SCF-LCAO seja única, os spin-orbitais obtidos nestas soluções são únicos. Por isso, durante a resolução da equação de Hartree-Fock escolhermos, convenientemente, o conjunto de spin-orbitais que diagonaliza a matriz  $\epsilon_i$  na equação de Hartree-Fock, que é conhecido como conjunto de spin-orbitais canônico.

## 2.10 Conjuntos de funções de bases

Escolher um conjunto de função-base, ou simplesmente, base adequada para o sistema alvo é fundamental para nos fornecer resultados favoráveis de cálculo quântico. Muitas pesquisas já foram feitas para construir e experimentar vários tipos de bases para cálculos *ab initio*.

Temos hoje dois tipos de funções para representar um conjunto de base para os cálculos de sistemas atômicas e moleculares. Um dos conjuntos de funções centrada no núcleo atômico é conhecido como orbital tipo Slater (STO), representa um decaimento exponencial do tipo  $e^{-\xi r}$  onde  $r$  é a distância ao núcleo:

$$\phi_{abc}^{STO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\xi r} \quad (2.51)$$

Onde  $\xi$  é um parâmetro que deverá ser ajustado em função de algum critério previamente definido. Esse parâmetro define a largura dos orbitais (quando o valor de  $\xi$  for grande significa uma função localizada para  $\xi$  de valor pequeno significa uma função difusa). Os expoentes  $a$ ,  $b$  e  $c$  definem o momento angular:  $L = a + b + c$ .

Existe outra classe de função muito utilizada em cálculos moleculares que decai com o quadrado da distância do núcleo atômico,  $e^{-\xi r^2}$ , chamado função tipo gaussiana:

$$\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-\xi r^2} . \quad (2.52)$$

Onde o  $\xi$ ,  $a$ ,  $b$  e  $c$  têm o mesmo significado citado acima.

A utilização de um desses tipos ou outro depende muito da natureza do problema e da abordagem. Por exemplo, funções STO não permitem uma solução analítica e rápida das integrais de dois elétrons de mais de um centro que é comum em sistemas moleculares. Por outro lado, o produto de duas ou mais funções gaussianas é sempre uma função gaussiana. Dessa forma, o uso de função gaussiana facilita bastante a resolução das integrais multidimensionais nos cálculos de estrutura eletrônica das moléculas. Por isso, para sistemas atômicos ou para cálculos moleculares semi-empíricos são utilizadas bases STO enquanto para cálculos *ab initio* de moléculas poliatômicas, quase sempre são utilizadas bases GTO [66,67].

Como mencionado anteriormente, na equação 2.47 um orbital molecular individual pode ser construído através da combinação linear das funções de base  $\{\chi_\alpha\}$ :  $\phi_i = \sum_{\alpha=1}^K C_{\alpha i} \chi_\alpha$ .

Onde  $C_{\alpha i}$ , chamados de coeficiente de expansão do orbital molecular, são parâmetros que podem ser modificados de tal maneira que a energia do sistema,  $\varepsilon_i$  seja mínima e as funções de bases  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$  são considerados normalizados. Como explicado acima, geralmente, nos programas computacionais de estrutura eletrônica onde métodos quânticos *ab initio* são usados para resolver a equação de Schrödinger eletrônica, funções gaussianas do tipo (2.52) são utilizados como base  $\{\chi_\alpha\}$ . Na prática, porém, para facilitar as contas uma combinação linear das funções gaussianas é usada como base [67, 68]. Dessa forma temos:

$$\chi_\alpha = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta} g_{\beta} \quad (2.53)$$

Onde  $g_{\beta}$ 's são as funções gaussianas  $\phi_{abc}^{GTO}(x, y, z)$  definida na equação. (2.52). Na equação (2.53),  $\chi_\alpha$  é chamado de função gaussiana contraída (FGC) e  $g_{\beta}$ 's são chamados de função gaussiana primitiva (FGP). Com esta definição de FGC e FGP, orbital molecular pode ser escrito como:

$$\phi_i = \sum_{\alpha} C_{\alpha i} \chi_\alpha = \sum_{\beta} C_{\alpha i} (D_{\alpha\beta} g_{\beta}) \quad (2.54)$$

Nos cálculos reais, os coeficientes  $D_{\alpha\beta}$ 's ficam fixos, enquanto os coeficientes  $C_{\alpha i}$ 's são determinados variacionalmente a fim de minimizar a energia. Com o uso de FGC em vez de FGP como função base, os números de coeficientes variacionais são reduzidos, e conseqüentemente, o custo computacional é reduzido bastante. Se os coeficientes  $D_{\alpha\beta}$ 's, a perda de precisão nos resultados devido a contração de base vai ser mínimo [67]. Nos últimos 40 anos foram desenvolvidos vários tipos de funções de base contraídas [62,67,68] tais como bases mínima [67, 69], bases *split-valence* de Pople [68, 70-75], bases contraída de *Huzinaga-Dunning* (D95) [76], bases DZ [4s2p] de *Dunning* [77], bases ANO (*Atomic Natural Orbital*) de *Almlöf* [78,79], bases cc (*correlation-consistent*) de *Dunning*[80-83], entre outras.

O conjunto de funções de base desenvolvido no ambiente atômico não leva em consideração distorções da nuvem eletrônica, característica de sistemas multicêntricos. Uma

prática freqüente para descrever mais adequadamente propriedades moleculares é acrescentar funções extras aos conjuntos de funções de base primitivas. Estas funções extras são de dois tipos: i) funções de polarização e ii) funções difusas. As funções de polarização para um dado átomo são funções gaussianas com momento angular acima de momento angular máximo daquele átomo livre. Por exemplo, para o átomo de hidrogênio uma função de base convencional incluiria só mente funções do tipo  $s$  ( $l=0$ ), para o átomo de carbono,  $l=1$ . A inclusão de funções de polarização para hidrogênio e carbono corresponderia à inclusão de funções do tipo  $p$  e  $d$ , respectivamente. As funções de polarização auxiliam na descrição das distorções das nuvens eletrônica em moléculas ou aglomerados moleculares. Por outro lado, as funções difusas são as funções gaussianas acrescentados na base original que são de mesmo tipo das funções já existentes na região de valência do átomo, mas com os valores de expoente menores do que os de qualquer função já presente na base. Este tipo de função é necessário para o cálculo de propriedades de ânions, moléculas com par isolados de elétrons, formação de ligação de hidrogênio, estados excitados, entre outros.

Neste trabalho, estamos empregando os conjuntos de funções-base: 6-31+G(d) [70-75] e 6-311++G(d,p) [84, 85], e as aug-cc-pVDZ [80]. Todos adicionados a funções de polarização e de função difusa aos conjuntos de funções-base. Nas funções-base *split-valence* gaussianas, 6-31+G(d), a cada orbital interna ( $1s$  para Li-Ne,  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  para Na-Ar, e assim por diante) é representado por uma FGC que é uma combinação linear de 6 FGPs; para cada orbital de valência ( $1s$  para H,  $2s$  e  $2p$ 's para Li-Ne, .....), há duas funções de base, uma delas é uma FGC de 3 (três) FGPs e outro é uma FGP simples. O sinal de + simboliza uma função difusa adicionada e (d) a função de polarização adicionada, ambas, centrada no átomo não heterogêneo do sistema. A base aug-cc-pVDZ é uma base *correlation-consistent* (cc) de *Dunning augmentado* já incluída a função difusa. A idéia das bases cc é criar uma hierarquia de bases em que, a cada etapa serie, sejam incluídas todas as funções que contribuem quantidades aproximadamente iguais de correlação eletrônica de valência. Por exemplo, a primeira função  $d$  contribui significativamente para a energia de correlação, mas a contribuição da segunda função  $d$  é bem menor e a semelha se à da primeira função  $f$ , a contribuição de terceira função  $d$  é ainda menor e comparável com a segunda função  $f$  e primeira função  $g$ . São nesse moldes que são acrescidas as funções de base na série. As bases cc também se caracterizam pelo aumento do número de funções  $sp$  a cada etapa seqüência, diminuindo de forma consistente os erros referentes à polarização [86]. Recentemente essas bases estão sendo usado muito frequentemente nos cálculos de estrutura eletrônica e as exemplos dessas bases são cc-pVDZ



("p" significa polarização, "V" significa valência e "DZ" significa *duplo-zeta*\*), cc-VTZ, cc-VQZ, cc-pV5Z, aug-cc-pVDZ.

\* Uma função de base *Duplo-zeta* (DZ) é obtido pela troca de um orbital tipo Slater de base mínima por duas orbitais de Slater que difere entre elas pelos valores de expoente.

## 2.11 As Ligações de Hidrogênio

A ligação do hidrogênio ou ponte do hidrogênio é um dos fenômenos bastante conhecidos na área de físico-química, pois é um fator decisivo para numero enorme de processos físicos, químicos e bioquímicos. A presença constante da ligação do hidrogênio em sistemas químicos e biológicos a torna um dos tópicos mais ativos da pesquisa na ciência contemporânea da química computacional ou da física molecular. Muito já foi aprendido sobre suas propriedades fundamentais da perspectiva experimental e teórica [31-35, 87-91]. Entretanto, há muito que aprender, especialmente com respeito ao assunto da participação da ligação do hidrogênio nos processos dinâmicos biológicos como enovelamento de proteínas (*protein folding*), formação da estrutura macro-biomolecular, estabilidade e manutenção da interação eletrostática entre as moléculas interestelares. Interessante é que a compreensão das pontes de hidrogênio e de suas implicações a nível molecular é de grande interesse em física, química e biologia não somente devido à grande variedade de situações em que estas interações encontram-se presentes, mas também devido a vários tipo de pontes existem na natureza. De acordo com o conceito convencional de ligação do hidrogênio [92], uma ligação de hidrogênio se forma quando duas moléculas, aceitora e doadora de prótons atraem-se devido à diferença de eletronegatividades existente entre elas formando um sistema  $X-H\cdots Y$ , onde  $X$  e  $Y$  são átomos usualmente eletronegativo tais como Nitrogênio (N), Oxigênio (O), Flúor (F) etc.,  $X-H$  caracteriza a ligação doadora de prótons com o terminal positivo de hidrogênio e a molécula chamada de aceitora de prótons é caracterizada pelo sítio eletronegativo  $Y$ . A atração sofrida pelos dois sítios, faz com que as moléculas se aproximem de modo que os elétrons da molécula aceitora de prótons sejam atraídos na direção do hidrogênio da molécula doadora de prótons. Além dessa ligação do hidrogênio convencional, existem outros tipos das ligações chamados ligações de hidrogênio não-convencionais tais como  $C-H\cdots Y$ ,  $X-H\cdots C$ ,  $X-H\cdots$  elétrons- $\pi$  ou ainda  $C-H\cdots C$  [35]. Podemos menciona ainda a ligação entre dois átomos de hidrogênio, um tipo especial de ponte de

hidrogênio onde um dos hidrogênio é mais eletronegativo e funciona como um aceitador de próton. A ligação  $F-H \cdots H-Li$  é um exemplo desse tipo de interação [93]. Embora existam várias controvérsias a respeito da classificação dessas ligações não convencionais como ligação de ponte de hidrogênio, investigar essas ligações é um tópico bastante atual. A energia de interação relacionado a ligação de hidrogênio pode variar de 1-2 kcal/mol até 40-60 kcal/mol [35]. Embora mais fortes que a maioria das outras forças intermolecular, a ligação de hidrogênio típica é mais fraca do que as ligações iônica e covalente. Sobretudo as ligações de hidrogênio também poderiam ser classificadas como ligação intermolecular e intramolecular. No primeiro caso o grupo aceitador de próton se situa numa molécula que interagem com outra molécula onde se encontra o grupo receptor de prótons, sendo que a segunda molécula pode ser igual à outra que contem o grupo aceitador dependendo do caso. No caso de ligação intramolecular o grupo aceitador e receptor de prótons se encontram na mesma molécula. A ponte de hidrogênio intramolecular tem um papel importante na estabilidade das moléculas biológicas como proteínas [34].

## 2.12 Erros de Superposição de Base

E comum observar erros devido a superposição de base na maioria dos cálculos quânticos de agregados com ligações de hidrogênio e agregados moleculares. Esse erro surge porque a base gerada para um agregado molecular é maior que a base gerada para uma molécula isolada, mesmo utilizando um conjunto de funções-base nas duas situações. Assim as moléculas isoladas se estabilizam menos do que deveriam quando acopladas ao agregado, gerando um artefato de cálculo conhecido como erro de super posição do conjunto de base do conjunto BSSE. Os efeitos do BSSE mostram-se menores com o aumento do conjunto de funções-bases e tende a desaparecer quando a base atinge o limite da base finita. [94]

Como o BSSE é uma consequência do tamanho finito da base, podemos eliminar este erro, teoricamente, considerando uma base completa e uma base muito grande, mas isso não é viável computacionalmente. O procedimento mais usado para minimizar o BSSE foi sugerido por Boys e Bernardi [95] conhecido como o método de correção de counterpoise. De acordo com este método, se consideramos duas moléculas A e B, cada uma delas otimizadas por conjunto de funções de bases  $F$  e consideramos também o agregado AB, descrito por o mesmo conjunto combinado de funções-bases,  $F$  temos então a expressão para a energia de complexão (ou de aglomerados), dado por:

$$\Delta E_{\text{complexo}} = E_F(G, AB) - E_F(A) - E_F(B)$$

Onde  $G$  representa as coordenadas que especificam a geometria do agregado.  $E_F(A)$  e  $E_F(B)$  são as energias eletrônicas de molécula A e B, respectivamente calculado utilizando a base  $F$  e  $E_F(G, AB)$  é a energia de dímero (agregado) com a mesma base. Este é a procedimento normal de calculo de energia de interação.  $\Delta E$

Com a correlação de counterpoise,  $\Delta E$  pode ser definida por:

$$\Delta E^{CP} = E_F(G, AB) - E_F(G, A) - E_F(G, B)$$

Onde  $E_F(G, A)$  e  $E_F(G, B)$  são as energias de A e B calculado com a mesma geometria de dímero AB com a mesma base, sem a presença de núcleos de B e A, respectivamente. Esta correção é importante, especialmente, no caso de formação de ligação de hidrogênio.

## 3. Resultados obtidos

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos dos estudos teóricos a respeito das propriedades estruturais energéticas e elétricas dos aglomerados das moléculas interestelares de Ácido fórmico (HCOOH), ácido nítrico (HNO), cianeto de hidrogênio (HCN). Mais especificamente consideramos nesse capítulo os seguintes aglomerados, HCOOH ... HCOOH, HCN...HCN, HNO...HNO, HCOOH...HCN, HCOOH...HNO e HNO...HCN em fase gasosa. Como mencionamos anteriormente já foram encontrados mais de cento e cinquenta moléculas de vários tamanhos no espaço interestelar, dentre elas escolhemos somente: HCN, HNO e HCOOH, pois embora possuam uma estrutura simples, contudo elas são abundantes no espaço interestelar e têm grande importância científica. A abundância dessas moléculas garante a presença dos aglomerados entre elas e o conhecimento teórico sobre as várias propriedades desses aglomerados certamente será um aliado dos trabalhos experimentais da astro-física e astro-química.

Começamos a nossa discussão com a estabilidade estrutural das moléculas isoladas HCN, HNO e HCOOH em fase gasosa e comparamos nossos resultados com resultados experimentais. Adiante usamos essas geometrias isoladas para formar os aglomerados onde investigamos as propriedades eletrônicas e elétricas dos sistemas. Analisamos a energia de ligação, energia livre de interação, momento dipolo, polarizabilidade e os parâmetros de Rayleigh a respeito do espalhamento elástico de luz para todos os aglomerados em fase gasosa.

### 3.1 Métodos computacionais

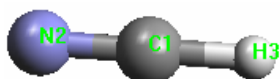
Apresentamos nesta seção um pequeno resumo sobre os métodos e os detalhes técnicos utilizados para a obtenção dos resultados. As informações mais detalhadas sobre a metodologia estão descritas no capítulo 2.

As estruturas iniciais de cada uma das moléculas isoladas tanto quanto dos aglomerados foram gerados através do uso de programa de modelagem molecular ArgusLab [96]. Adiante, as otimizações geométricas das moléculas foram realizadas em nível ab initio pelo programa Gaussian 03W [97], sem nenhum vínculo geométrico utilizou-se técnicas de

gradientes [98]. Usamos dois métodos em particular para este trabalho: i) Teoria de Hartree-Fock (HF) e ii) Teoria de perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2). Nestas otimizações utilizamos para o método de HF o conjunto de funções de base 6-311++G(d,p) [84,85], e para o método de MP2, 6-311++G(d,p) e aug-cc-pVDZ [80]. Após cada otimização o cálculo de frequência vibracional foi realizado utilizando a geometria otimizada do respectivo sistema. Apesar de não usarmos o espectro nesse trabalho, ele foi feito para garantir a obtenção do mínimo global da superfície da energia potencial de cada sistema.

### 3.2 Moléculas isoladas:

Cianeto de hidrogênio (HCN)



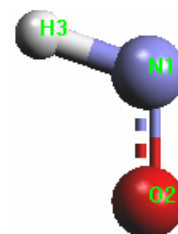
Entre as moléculas selecionadas para este trabalho, o HCN é estruturalmente mais simples possuindo uma estrutura linear composta por duas ligações,  $C-H$  e  $C \equiv N$ . No entanto o HCN tem uma importância fundamental, pois ele é uma das moléculas orgânicas mais abundantes no ambiente

espacial, desde a região de formação de estrela até o envelope circumestrelar e cometas. Um grande número de estudos teóricos e experimentais já foi feito até agora não só sobre HCN isolado e também sua interação com outras moléculas [40]. A possibilidade de HCN servir como um dos precursores de glicina coloca uma dimensão extra na importância desta molécula na área de astroquímica [99]. Muito recentemente, HCN foi detectado em um objeto, conhecido como "IRS 46," está localizado na Via Láctea galáxia, cerca de 375 anos luz da Terra, por astrônomos no Observatório WM Keck. situado em Mauna Kea, Havaí [100].

Geometria	Experimento Å	HF/ 6-311++g(d,p) Å	MP2/ 6-311++g(d,p) Å	MP2/ aug-cc-pVDZ Å
r(H-C)	1.065	1.127	1,068	1,078
r(C-N)	1.153	1.057	1,171	1,182
$\angle H-C \equiv N$		180	180	180

Table 1: Parâmetros geométricos obtidos para a molécula de HCN isolado em vários níveis de cálculo.

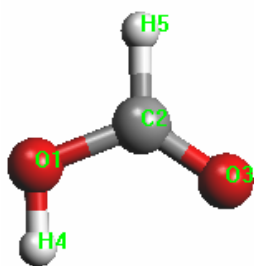
A molécula de HNO também é triatômico como HCN, mas não é linear, tendo um ângulo de quase  $108^\circ$  entre as ligações  $H-N$  e  $N=O$ . O HNO foi descoberto pela primeira vez em 1977 por Snyder et al. [101]



No ambiente de Sagitário B2(OH), e depois foi confirmado esta detecção nos trabalhos seguintes. Além de sua importância astroquímica, foi descoberto recentemente que HNO tem uma importância significativa biológica e farmacológica, pois ela pode proteger o sistema cardiovascular [102]

Moléculas	Experimento Å	HF/ 6-311++g(d,p) Å	MP2/ 6-311++g(d,p) Å	MP2/ aug-cc-pVDZ Å
r(H-N)	1,063	1,032	1,055	1,060
r(N-O)	1,212	1,167	1,221	1,232
<H-N-O	108,6	109,41	107,88	107,35

Table 2: Parâmetros geométricos obtidos para a molécula de HNO isolado em vários níveis de cálculo.



O Ácido fórmico HCOOH possui uma estrutura mais complexa em comparação com HCN e HNO, mas ele é o mais simples ácido orgânico. Entre todas as moléculas orgânicas observadas em espaço interestelar, o ácido fórmico recebeu um interesse especial, pois ele tem um papel importante na astroquímica [103] e uma das mais abundantes pululantes na atmosfera. O HCOOH serve como um modelo ideal para estudos espectroscópicos e químicos tem dois isômeros cis e trans.

Moléculas	Experimento Å	HF/ 6-311++g(d,p) Å	MP2/ 6-311++g(d,p) Å	MP2/ aug-cc-pVDZ Å
R(H5-C2)	1.085	1,086	1,096	1,102
R(C2-O3)	1.245	1,177	1,205	1,215
R(C2-O1)	1.312	1,320	1,348	1,359
R(O1-H4)	0.95	0,947	0,969	0,975
<(O1-C2-O3)	124.3	124,94	125,20	125,11
<O1-C2-H5)	117.8	110,50	109,52	109,61
<O1-C2-H4)	107.8	109,44	106,32	106,35
<O3-C2-H5)		124,56	125,28	125,28

Table 3: Parâmetros geométricos obtidos para a molécula de HCOOH isolado em vários níveis de cálculo.

### 3.3 Os aglomerados:

#### i. Propriedades Eletrônicas.

##### a) Estrutura de equilíbrio e Ponte de hidrogênio:

As figuras 3.1 e 3.2 ilustram as geometrias dos seis agregados,  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$ ,  $\text{HCN} \cdots \text{HCOOH}$ ,  $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$ ,  $\text{HNO} \cdots \text{HNO}$ ,  $\text{HNO} \cdots \text{HCN}$  e  $\text{HNO} \cdots \text{HCOOH}$ , formados por três moléculas mencionadas em seção anterior, HCN, HCOOH e HNO obtidos a partir das otimizações de geometria em nível MP2/aug-cc-pVDZ. O tamanho de conjunto de funções-base aug-cc-pVDZ é um pouco maior, que o conjunto 6-311++G(d,p), porém, os parâmetros geométricos dos aglomerados (distâncias e ângulos entre átomos, o comprimento de ponte de hidrogênio etc.) são bastante diferentes. Vale ressaltar que para cada aglomerado garantimos que a estrutura obtida é de fato estada de mínima energia através de cálculo de frequências vibracionais, pois só as estruturas com todas as frequências positivas foram aceitos para este trabalho. As estruturas dos agregados são estabilizadas pela formação de uma ou mais ponte de hidrogênio entre as moléculas. Como podemos observar Entre os seis aglomerados só os dois,  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$  e  $\text{HCN} \cdots \text{HCOOH}$  possuem uma ponte de hidrogênio, enquanto os outros quatro têm duas pontes de hidrogênio. Naturalmente, nesses aglomerados as moléculas de HCN, HCOOH e HNO funcionam tanto como doador de próton quanto como aceitador (receptor) do próton simultaneamente. Entre os quatro que possuem duas pontes,  $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$ ,  $\text{HNO} \cdots \text{HNO}$  têm uma estrutura centrossimétrico com as duas pontes de tamanho igual,  $\text{HNO} \cdots \text{HCN}$  e  $\text{HNO} \cdots \text{HCOOH}$  possuem estruturas assimétricas considerando a diferença entre os tamanhos de pontes. A estrutura centrossimétrico de  $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$  é devido à presença simultânea de grupo carbonil, C=O que funciona como aceitador de próton e o grupo hidroxila, O-H que funciona como doador de próton na formação de ponte de hidrogênio. Esta estrutura é bastante conhecida e já estudada [42]. A estrutura de  $\text{HNO} \cdots \text{HNO}$  é simétrica pela razão similar pela presença do grupo N=O e N-H. Uma molécula de HNO está atuando como doador de próton através de grupo N-H enquanto o outro atua como aceitador de próton através de grupo N=O. Porém, nos aglomerados  $\text{HNO} \cdots \text{HCN}$  e  $\text{HNO} \cdots \text{HCOOH}$  observamos uma estrutura assimétrica, pois as duas pontes em cada estrutura têm comprimentos diferentes. No caso de  $\text{HNO} \cdots \text{HCN}$ , por exemplo, em nível de MP2/aug-cc-pVDZ, a ponte N1-H3, N5 tem um comprimento de 2,21Å, enquanto a outra ponte é de 3,03 Å. Por outro lado, as duas ligações, N6-H8  $\cdots$

O4 e N6=O7 ··· H5 de aglomerado HNO ··· HCOOH são de 2,18 Å e 2,61 Å, respectivamente. Portanto, comparando entre esses dois aglomerados observamos que, a ponte menor, e, portanto, ligação mais forte de cada aglomerado, ou seja, N1-H3 ··· N5 de HNO ··· HCN e N6-H8 ··· O4 de HNO ··· HCOOH é quase igual no comprimento, mas a ponte maior e, portanto uma ligação fraca no caso do HNO ··· HCN é 16% maior do que a ligação do HNO ··· HCOOH. Desse modo a energia de ligação do HNO ··· HCN deve ser menor que a energia de ligação do HNO ··· HCOOH. As distâncias de ligação de hidrogênio para os aglomerados centrossimétricos, HCOOH ··· HCOOH e HNO ··· HNO são de 2,43 Å e 2,35 Å que também são quase iguais. Por outro lado, as únicas pontes de HCN ··· HCN e HCN ··· HCOOH são de 2,25 Å e 2,05 Å, respectivamente em nível de MP2/aug-cc-pVDZ. Na tabela 3.4 mostramos as distâncias de ligações de hidrogênio de todos os aglomerados em vários níveis de cálculo. De um modo geral, observamos uma pequena variação nas distâncias de ligação de hidrogênio entre os vários níveis de cálculo, Os valores das distâncias em nível MP2/aug-cc-pVDZ são, em geral, 2,5-3% menor do que as correspondentes distâncias em nível MP2/6-311++G(d,p). Observamos, também, que o método HF/6-311++G(d,p) fornece valores ligeiramente mais altos, cerca de 1-3% acima, dos valores obtidas com MP2/6-311++G(d,p).

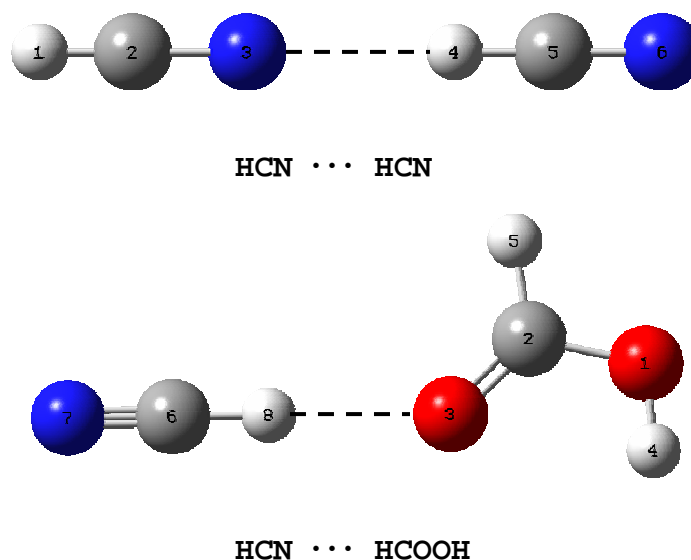


Figura 3.1: As geometrias dos aglomerados HCN ··· HCN e HCN ··· HCOOH otimizadas em nível MP2/aug-cc-pVDZ. Cada linha pontilhada representa uma ponte de hidrogênio.



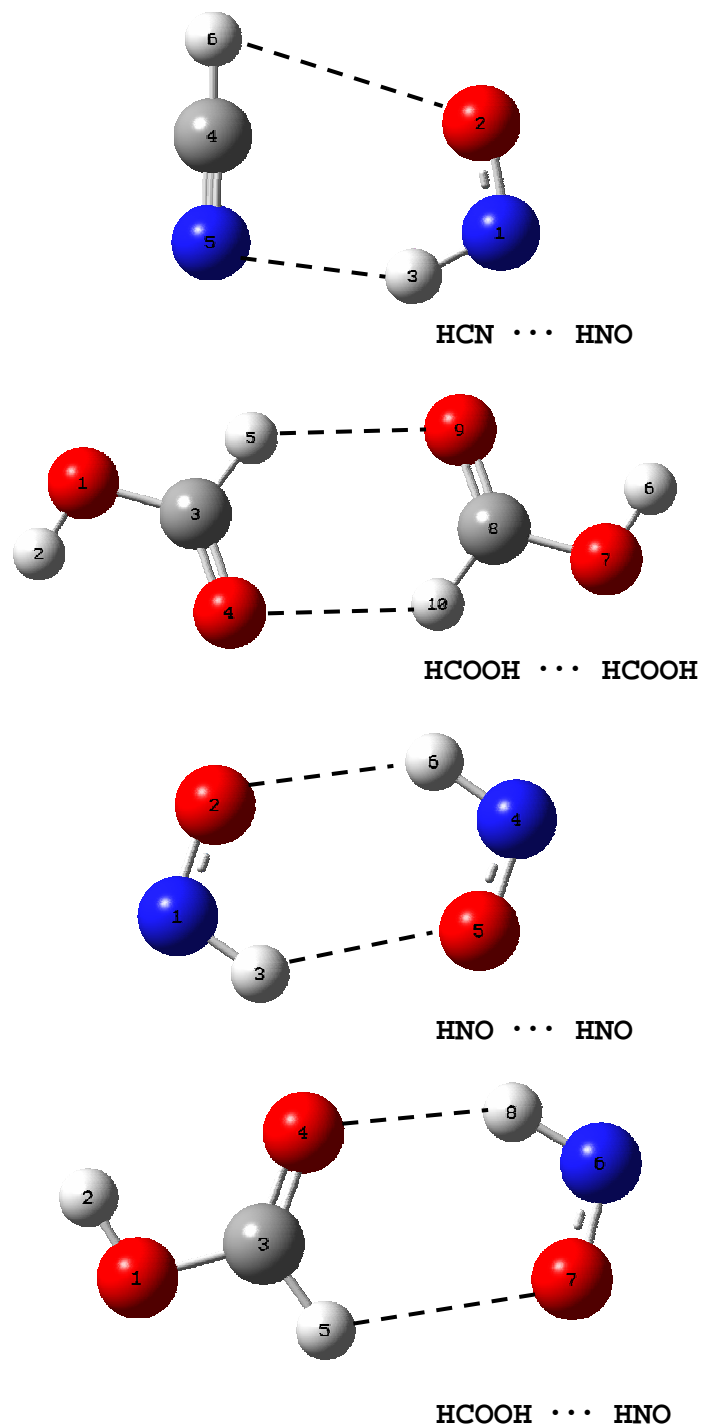


Figura 3.2: As geometrias dos agregados HCN ... HNO, HCOOH ... HCOOH, HNO ... HNO e HCOOH ... HNO foram otimizadas em nível MP2/aug-cc-pVDZ. Cada linha pontilhada representa uma ponte de hidrogênio.

Sistema	Ligação	HF/B1 Å	MP2/B1 Å	MP2/B2 Å
HCN ··· HCN	N3 ··· H4	2.3348	2.2637	2.1794
HNO ··· HNO	H3 ··· O5	2.4955	2.4189	2.3509
	O2 ··· H6	2.4955	2.4189	2.3521
HCOOH ··· HCOOH	H5 ··· O9	2.5669	2.4909	2.4295
	O4 ··· H10	2.5655	2.4897	2.4256
HNO ··· HCN	H6 ··· O2	3.4043	3.1460	3.0405
	N5 ··· H3	2.5233	2.2752	2.2171
HNO ··· HCOOH	O7 ··· H5	2.8269	2.7133	2.6074
	H8 ··· O4	2.2578	2.2149	2.1776
HCN ··· HCOOH	O3 ··· H8	2.1419	2.1138	2.0593

Tabela 4: As distâncias de ligação de Hidrogênio em todos os aglomerados considerados no presente trabalho obtidas em vários níveis de cálculo. B1 representa o conjunto de base 6-311++G(d,p) e B2 representa a base aug-cc-pVDZ

Podemos observar na Tabela 4 que se consideramos só as distâncias menores dos aglomerados assimétricos como a ligação efetiva, e consideramos qualquer uma das duas ligações de aglomerados simétricos, é possível fazer uma classificação desses aglomerados de acordo com o tamanho da ligação de ponte de hidrogênio. Desse modo, em qualquer nível de cálculo,  $\text{HCN} \cdots \text{HCOOH} > \text{HCN} \cdots \text{HCN} \approx \text{HNO} \cdots \text{HCOOH} > \text{HNO} \cdots \text{HCN} > \text{HNO} \cdots \text{HNO} > \text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$ .

As geometrias relevantes (ligações e ângulos) otimizados pelo método de HF e MP2 são apresentadas na tabela 5 para facilitar uma comparação entre a estrutura do aglomerado e as estruturas das moléculas isoladas participantes nos aglomerados.

Sistema	Parâmetros	HF/B1 Å	MP2/B1 Å	MP2/B2 Å
HCN ··· HCN	r(C2-N3)	1.237	1.237	1.237
	r(C5-H4)	1.071	1.071	1.071
HCN ··· HNO	r(N1-O2)	1.169	1.223	1.223
	r(N1-O3)	1.030	1.053	1.059
	r(C4-N5)	1.127	1.171	1.183
	∠ N5-C4-H6	179.64	179.75	179.33
HCN ··· HCOOH	r(C6-H8)	1.063	1.074	1.085
	r(C2=O3)	1.182	1.209	1.219
	r(C2-H5)	1.084	1.095	1.101
	∠ H5-C2-O3	124.33	125.16	125.04

HCOOH...HCOOH	r(C3=O4)	1.181	1.209	1.219
	r(C3-H5)	1.083	1.094	1.101
	r(C8=O9)	1.181	1.209	1.219
	r(C8-H10)	1.183	1.094	1.101
	∠ O9-C3-H10	124.25	124.27	124.75
	∠ H5-C3-O4	124.25	124.27	124.76
HCOOH...HNO	r(C3-O4)	1.182	1.209	1.220
	r(C3-H5)	1.084	1.094	1.100
	r(N6-H8)	1.028	1.048	1.054
	r(N6-O7)	1.171	1.226	1.237
	∠ O7-N6-H8	108.74	106.87	106.31
	∠ O4-C3-H5	124.25	124.80	124.72
HNO...HNO	r(N2=O2)	1.169	1.223	1.235
	r(N1-H3)	1.029	1.049	1.054
	r(N4-H5)	1.029	1.049	1.054
	r(N4=O5)	1.169	1.223	1.235
	∠ H5-N4-O5	109.02	107.20	106.57
	∠ O2-N1-H3	109.02	107.20	106.56

Table 5: Os parâmetros geométricos de aglomerados em vários níveis de cálculo. B1 representa o conjunto de base 6-311++G(d,p) e B2 representa o base aug-cc-pVDZ.

Já é bastante conhecido que a formação da ponte de hidrogênio entre duas moléculas introduz certas mudanças nas estruturas das propriedades dos monômeros participantes. O principal é o tamanho da ligação de ponta X-H, onde X é o átomo doador de próton, após a formação de ponte. Existe bastante interesse em estudar a natureza de correlação entre a energia de interação de um aglomerado e a distância X...H e a correlação entre a variação da distância de dois átomos eletronegativos participantes na formação da ponte e o comprimento intramolecular de ligação X-H. Comparando as geometrias dos aglomerados na tabela 5 com as geometrias das moléculas isoladas correspondentes dados em tabelas 1, 2 e 3, podemos ver que os comprimento de ligação covalente N-H e C-H sofrem variações diferentes. Na molécula isolada de HCN a distância C-H é de 1,078 Å, mas em HCN...HCN, quando HCN se aglomerou com ela mesmo, a distância C-H (C5-H4) diminuiu para 1,071 Å, um encurtamento de 0,65% em relação a estrutura isolada. Porém, no caso de aglomerado HCN...HCOOH, a mesma ligação C-H do HCN (C6-H8 neste caso) houve aumentou para 1,085 Å, ou seja, sofreu uma variação na ligação de ponte de hidrogênio de 0,65%. Portanto, o ponte do HCN...HCN é do tipo que desloca para azul (*blue-shifted hydrogen bond*), já no caso de

HCN  $\cdots$  HCOOH o ponte é do tipo que desloca para vermelho (*red-shifted hydrogen bond*). Esta propriedade de ligações de hidrogênio já foi visto em varios outros aglomerados e é um assunto bastante atual [7,9,104-107] Devemos ressaltar que esses dois aglomerados são os únicos entre os seis aglomerados considerados no presente trabalho onde o grupo doador de próton e o grupo aceitador de próton está na mesma linha com a ponte de hidrogênio. Naturalmente nesses casos o efeito da ligação na geometria do grupo doador, (por exemplo, no caso do C-H) é mais pronunciado do que outros casos quando os dois grupos não são colineares. Dessa maneira podemos observar que o grupo N-H da molécula HNO que tem um comprimento de 1,060 Å quando isolado, diminui para 1,059 Å. Da mesma forma observamos os ângulos das moléculas, no caso do  $\angle\text{H}-\text{N}=\text{O}$  da molécula HNO e  $\angle\text{H}-\text{C}=\text{O}$  de HCOOH também sofreram uma diminuição, geralmente abaixo de 1%, com a formação de aglomerado através de ligação de hidrogênio.

Na tabela 6 mostramos alguns parâmetros de grande importância no âmbito de estudos de estrutura eletrônica molecular, astrofísica e astroquímica tais como momento dipolo, constantes rotacionais, energia eletrônica, energia vibracional de ponto zero etc. Para cada aglomerado obtido em nível de cálculo MP2/aug-cc-pVDZ. Os valores dos mesmos parâmetros obtidas em níveis HF/6-311++G(d,p) e MP2/6-311++G(d,p) estão mostrados no apêndice II.

MP2/aug-cc-pVDZ	HCN-HCN	HNO-HNO	HCOOH-HCOOH
E (Hartree)	-185,77217	-259,61769	-377,59561
ZPE (kcal/mol)	20,62	18,87	43,07
$\mu$ (Debye)	6,8810	0,0045	0,0195
A (GHz)		21.23211	11.1580490
B (GHz)	1.73873	3.31567	1.1127234
C (GHz)		2.86782	1.0118446

Tabela 6(a): Os parâmetros importantes de propriedades eletrônicas tais como energia de equilíbrio (E), energia do ponto zero (ZPE), momento dipolo ( $\mu$ ) e os constantes rotacionais (A, B e C) de aglomerados homogêneos HCN  $\cdots$  HCN, HCOOH  $\cdots$  HCOOH e HNO  $\cdots$  HNO obtidas em nível de cálculo: MP2/aug-cc-pVDZ.

MP2/aug-cc-pVDZ	HCN-HNO	HCN-HCOOH	HNO-HCOOH
E (Hartree)	-222.69260	-259.61769	-318.65244
ZPE (kcal/mol)	19,81	31,90	31,10
$\mu$ (Debye)	2.3979	0,0045	0,0195
A (GHz)	20.8850	21.2321	17.1500
B (GHz)	3.9132	3.3157	1.7831
C (GHz)	3.2958	2.8678	1.6152

Tabela 6(b): Os parâmetros importantes das propriedades eletrônicas tais como energia de equilíbrio (E), energia do ponto zero (ZPE), momento dipolo ( $\mu$ ) e os constantes rotacionais (A, B e C) de aglomerados homogêneos HCN  $\cdots$  HNO, HCN  $\cdots$  HCOOH e HNO  $\cdots$  HCOOH obtidas em nível de cálculo: MP2/aug-cc-pVDZ.

Esses números, especialmente os de momento dipolo e constante rotacional são bastante importante do ponto de vista de identificação desses aglomerados no espaço, pois a análise de espectro rotacional das moléculas é um dos procedimentos mais comum entre os experimentalistas. O uso de valores teóricos da constantes rotacionais foi bastante úteis na detecção de várias moléculas interestelar tais como HC<sub>8</sub>CN [108], HC<sub>10</sub>CN [109] ou HNCCC [110]. O momento dipolo, por outro lado, é um parâmetro importante para estudar o espectro rotacional e as propriedades elétricas das moléculas, pois é relacionado com a intensidade das linhas do espectro rotacional. Dessa forma, os dados na tabela 3,6 podem ser úteis de certa forma na detecção de aglomerados no espaço interestelar.

## b) Energética.

### Energia de interação:

Após a obtenção da geometria de equilíbrio com a energia mínima, adquirimos os valores para a energia de ligação de hidrogênio ( $\Delta E_{\text{HB}}$ ) dos agregados, já incluindo correção para a energia vibracional de ponto zero, e o erro de superposição de base, utilizando o programa computacional Gaussian 03 [97]. A  $\Delta E_{\text{HB}}$  de um dado aglomerado é definida como a diferença entre a energia mínima do aglomerado e a soma de energia mínima das componentes dos monômeros. Analisando em mais detalhe o processo de formação de ponte de hidrogênio entre duas moléculas, podemos observar que este é um processo de dois passos. As geometrias das moléculas dentro de um aglomerado são geralmente diferentes do que das respectivas geometrias isoladas. Portanto, no primeiro passo, os monômeros se distorcem de suas respectivas geometrias de equilíbrio para as geometrias de aglomerado dando a origem da

energia de distorção ( $E_D$ ) e no segundo passo, os monômeros já distorcidos começam interagir entre si, através de interação eletrostática, interação de troca, o efeito da polarização ou transferência de carga é para garantir a estabilidade de sistema. Todas essas interações intermoleculares juntos dão origem à energia de ressonância ( $E_R$ ). Dessa forma, a energia de ligação,  $\Delta E_{HB}$  de um aglomerado arbitrário poder ser expressa como soma de duas formas de energia:

$$\Delta E_{HB} = E_D + E_R. \quad (3.1)$$

Como no presente trabalho todos os aglomerados são composto por duas moléculas, vamos considerar um dímero arbitrário  $A \cdots B$  na sua geometria de equilíbrio no estado fundamental quando A e B são dois monômeros. Neste caso, a energia de distorção  $E_D$  de cada monômero é definida, por exemplo, da molécula A como:

$$E_D(A) = E(A)_{A \cdots B} - E(A)_I \quad (3.2)$$

Onde,  $E(A)_{A \cdots B}$  é a energia de molécula A dentro de geometria do aglomerado e  $E(A)_I$  é a energia de mesma molécula no meio isolado. Energia de distorção deve depender complexidade do dado aglomerado e de tamanho individual de cada monômero. Dessa maneira para o dímero  $A \cdots B$ : é dado por.

$$\Delta E_{HB}(A \cdots B) = E_D(A) + E_D(B) + E_R \quad (3.3)$$

onde,

$$\Delta E_{HB}(A \cdots B) = E(A \cdots B) - [E(A)_I + E(B)_I] \quad (3.4)$$

Com  $E(A \cdots B)$  sendo a energia mínima do aglomerado. A energia de ressonância,  $E_R$  pode ser calculada pela equação (3.4). Subsequentemente, energia de ligação do dímero, incluindo a correção de Counterpoise, a fim de eliminar o erro devido a superposição de base, é dado por:

$$\Delta E_{HB}^{CP}(A \cdots B) = E(A \cdots B) - [E(A \cdots X) + E(X \cdots B)] \quad (3.5)$$

Onde X representa o “ghost orbital” que é função base sem a presença de núcleo.

ENERGIA	HCN-HCN		HNO-HNO		HCOOH-HCOOH	
	MP2/B1	MP2/B2	MP2/B1	MP2/B2	MP2/B1	MP2/B2
$\Delta E_{HB}$	-4,666	-5,548	-3,769	-3,994	-4,035	-4,883
$\Delta E_{HB}^{CP}$	-4,214	-4,486	-2,696	-3,226	-3,151	-3,866
$E_D$	0,017	0,023	0,043	0,056	0,085	0,110
$\Delta E^{ZPE}$	0,815	0,958	1,459	1,612	0,689	0,806

Tabela 7(a): Energia de ligação de hidrogênio para molécula de HCN ··· HCN, HNO ··· HNO, e HCOOH ··· HCOOH.

Na tabela 7 (a) apresentamos alguns parâmetros energéticos já discutidos acima para os três aglomerados homogenios considerados no presente trabalho. Analisando os dados desta tabela, vemos que molécula de HCN ··· HCN que tem uma energia de ligação maior que a energia de ligação da molécula do HNO ··· HNO, a energia de distorção do HCN ··· HCN e menor que a energia de distorção do HNO ··· HNO. Por outro lado, podemos ver que tanto a energia de ligação quanto a energia de distorção do HCOOH ··· HCOOH são maiores que as mesmas do HNO ··· HNO. A energia de distorção cresce não com o aumento de tamanho do aglomerado do ponto de vista de número de átomos, mas com o aumentou da complexidade da sistema. Ambos os aglomerados de HCN ··· HCN e HNO ··· HNO têm seis átomos, mas HCN ··· HCN possui uma estrutura linear com a presença da uma só ligação, enquanto HNO ··· HNO tem uma estrutura não-linear com duas ligações iguais, e, portanto as duas moléculas de HNO se destorcer mais para poderem ter uma forma estável como vemos na figura 3.1. Considerando a correção de superposição de base e a correção de energia de ponto zero, a energia de interação para HCN ··· HCN, de acordo com o nosso cálculo, é 3,4 kcal/mol no nível de MP2/6-311++G(d,p) e 3,5 kcal/mol no nível de MP2/aug-cc-pVDZ que é bem perto de valor experimental de 3,3 kcal/mol [111].

ENERGIA	HCN-HNO		HCN-HCOOH		HNO-HCOOH	
	MP2/B1	MP2/B2	MP2/B1	MP2/B2	MP2/B1	MP2/B2
$\Delta E_{HB}$	-4,148	-4,638	-4,764	-5,348	-4,553	-4,992
$\Delta E_{HB}^{CP}$	-2,964	-3,739	-4,038	-4,417	-3,512	-4,119
$E_D$	0,005	0,005	0,067	0,081	0,095	0,107
$\Delta E^{ZPE}$	1,274	1,394	1,012	0,982	1,266	1,344

Tabela 7(b): Energia de ligação de hidrogênio para molécula de HCN  $\cdots$  HNO, HCO  $\cdots$  HCOOH, e HNO  $\cdots$  HCOOH.

Analisando os dados de energia de interação incluindo as correções de superposição de base e a energia vibracional de ponto zero na tabela 7(a) e 7(b), podemos fazer uma classificação desses aglomerados de acordo com a estabilidade eletrônica da maior para menor na seguinte maneira: HCN  $\cdots$  HCN > HCN  $\cdots$  HCOOH > HCOOH  $\cdots$  HCOOH > HNO  $\cdots$  HCOOH > HCN  $\cdots$  HNO > HNO  $\cdots$  HNO. Esta classificação não é exatamente igual a classificação feito anteriormente da tabela 4 de acordo com o comprimento da ligação de hidrogênio, embora de acordo com o conceito geral, aglomerado com menor ponte de hidrogênio deve ser mais estável. Esta discrepância no presente caso, é muito provável, que seja devido ao fato de que temos vários grupos diferentes interagindo através da ligação de hidrogênio e também que a ligação de hidrogênio não é uma atração simples entre cargas pontuais, ela possui preferência orientacional.

### Energia de Correlação:

Na tabela 7(b), podemos analisar a energia eletrônica dos aglomerados a partir do método MP2/6-311++G(d,p), na primeira coluna temos a energia eletrônica obtida pela aproximação de Hartree-Fock, essa não é a energia limite de HF é apenas uma parte obtida pela aproximação de Hartree-Fock, pois a energia limite é a somatória de funções de bases, a segunda coluna temos a energia eletrônica obtida pelo método de teoria de perturbação de Moller-Plesset (MPPT), na terceira coluna temos a diferença de energia entre os dois métodos já incluídos a energia de correlação (*Basis set correlation energy*) discutido na revisões dos métodos teóricos no capítulo 2. A mesma análise é feita na tabela 8(a) com o uso do método de MP2/aug-cc-pVDZ podemos analisar a energia eletrônica dos aglomerados, na primeira



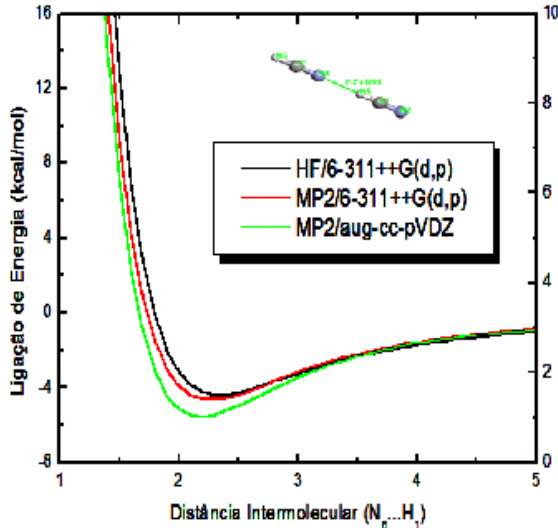
coluna temos a energia eletrônica obtida pela aproximação de Hartree-Fock, segunda coluna temos a energia eletrônica obtida pelo método de teoria de perturbação de Moller-Plesset (MPPT), na terceira coluna temos a diferença de energia entre os dois métodos já incluídos a energia de correlação (*Basis set correlation energy*).

sistema	HF	MP2	$\Delta E$
HCN... HCN	-185,77206	-186,37615	0,604
HCN... HCOOH	-281,68524	-282,51886	0,834
HCN... HNO	-222,69260	-223,37020	0,678
HNO... HNO	-259,61769	-260,36467	0,747
HCOOH... HCOOH	-377,59561	-378,66113	1,066
HNO... HCOOH	-318,60784	-319,51378	0,906

Tabela 8(b): Diferenças de energia com correlação aug-cc-pVDZ.

Podemos observar que a energia de correlação constitui somente uma pequena porcentagem da energia eletrônica total, a contribuição dela na energia de interação é importante [62, 91]. Por exemplo, no caso de HNO... HCOOH, a energia de correlação de é somente 0,28% de energia de HF do aglomerado. Por outro lado, no método de HF/6-311++G(d,p), a energia de interação do mesmo aglomerado é 4.5 kcal/mol, enquanto no MP2/6-311++G(d,p) este valor é de 4.6 kcal/mol que significa um aumento de 2.2% na energia de interação por causa de correlação eletrônica. Então, o efeito de correlação é 10 vezes mais no cálculo de energia de interação quando comprado com o efeito de correlação em energia eletrônica absoluta.

### Variação energética:



Na figura 3.3 mostramos a variação de  $\Delta E_{HB}$  do dímero  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$  com a distância intermolecular ao longo da ponte  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{C}$  que por ventura é uma ponte de hidrogênio não-convencional. Porém, a natureza de gráfico é bastante convencional. A ponte de hidrogênio para este sistema tem um comprimento de 2.2 Å e o gráfico mostra um mínimo claro por volta de este valor. Esta variação energética pode ser fitada com potencial padrão de Morse tipo:

$$E = E_{HB} - E_{HB} (1 - \exp[-\alpha (R - R_O)])^2, \quad (36)$$

Onde  $R_O$  é a distância otimizada de  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{C}$ . O parâmetro  $\alpha$  pode ser obtido através de processo de fitting para uma melhor aproximação do valor calculado de energia ou através da relação  $\alpha = \sqrt{k/2.E_{HB}}$ ,  $k$  sendo o constante de força associado com a ligação N-H.

### C) Abundância de aglomerados

Até agora, apresentamos as ferramentas para determinar a geometria molecular ótima e sua energia. Essa energia é normalmente chamada de energia total, incluindo as contribuições eletrônicas e de repulsão nuclear. Contudo, a descrição completa dos sistemas químicos requer o conhecimento da energia livre de Gibbs,  $G$ , e das quantidades relacionadas, entalpia  $H$  e entropia  $S$ . Para obtelas, utilizamos a estrutura teórica da termodinâmica estatística, ramo da ciência que cuida da determinação das propriedades termodinâmicas de um sistema em termos de seu comportamento microscópico. Segundo a termodinâmica estatística, o elo de ligação entre o macroscópico e o microscópico é a "função de partição",  $Q$ , cuja forma geral é:

$$Q(V, N, T) = \sum_i^n \exp(-E_i(N, V) / k_B T) \quad (3.7)$$

Sendo  $E_i$  os níveis de energia do sistema,  $k_B$  a constante de Boltzmann ( $1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura absoluta. A função de partição corresponde ao número de estados microscópicos acessíveis ao sistema em uma dada temperatura. Tendo em vista que os níveis de energia de uma molécula dividem-se em eletrônico, e vibracional, pode-se escrever:  $Q = Q_{\text{ele}}Q_{\text{trans}}Q_{\text{rot}}Q_{\text{vib}}$  na qual  $Q_{\text{ele}}$  representa a contribuição eletrônica,  $Q_{\text{vib}}$  representa a contribuição das vibrações moleculares,  $Q_{\text{rot}}$  representa a contribuição rotacional e  $Q_{\text{trans}}$  representa a contribuição translacional. A contribuição vibracional é obtida tratando-se cada modo de vibração como um oscilador harmônico. Essa simplificação é adequada na maioria dos casos, mas pode causar erros para alguns modos que apresentam alto caráter anarmônico. As contribuições desses dois movimentos para as variações nas propriedades termodinâmicas são pouco importante para rotações sobre ligações, e o mesmo vale para a parte eletrônica.

Da função de partição temos;

$$\begin{aligned}
 U &= k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \\
 H &= U + PV \\
 S &= k_B \ln Q + k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \\
 G &= H - TS
 \end{aligned}
 \tag{37.a}$$

onde derivativa parcial com respeito a  $N$  e  $V$ , sendo  $T$  a temperatura do sistema,  $H$  entalpia,  $P$  pressão,  $S$  é a entropia, e  $G$  é a energia livre de Gibbs.

Especialmente através de cálculo de diferença de energia livre de Gibbs entre o aglomerado e os monômeros correspondentes em várias temperaturas podemos investigar a faixa de temperatura no qual a formação de aglomerados é mais favorável, esse é um fato que tem ligação direta com a astro-química e com pesquisas atmosféricas. Essa energia livre pode ser calculada para cada aglomerado.

De acordo com os dados dos gráficos da figura 3.4 podemos analisar que para molécula de  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$ , a temperatura a baixo de 170 K é ideal para formação desse tipo de aglomerado, enquanto para o  $\text{HCN} \cdots \text{HCOOH}$  a formação desse tipo de molécula fica numa temperatura abaixo de 198K, porem para as moléculas de  $\text{HCN} \cdots \text{HNO}$  é  $\text{HCOOH} \cdots \text{HNO}$ , apesar das quantidade de átomos serem diferentes e terem diferente estrutura a temperatura de formação das moléculas dos dois aglomerados são praticamente iguais a 140K, já a temperatura de formação do  $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$  fica em torno de 48K, essa

temperatura é bem próxima a dos aglomerados de  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$  é  $\text{HCOOH} \cdots \text{HNO}$ , somente o aglomerados de  $\text{HNO} \cdots \text{HNO}$  possui a temperatura de formação mais baixo que todos os outros que está em torno de 100 K.

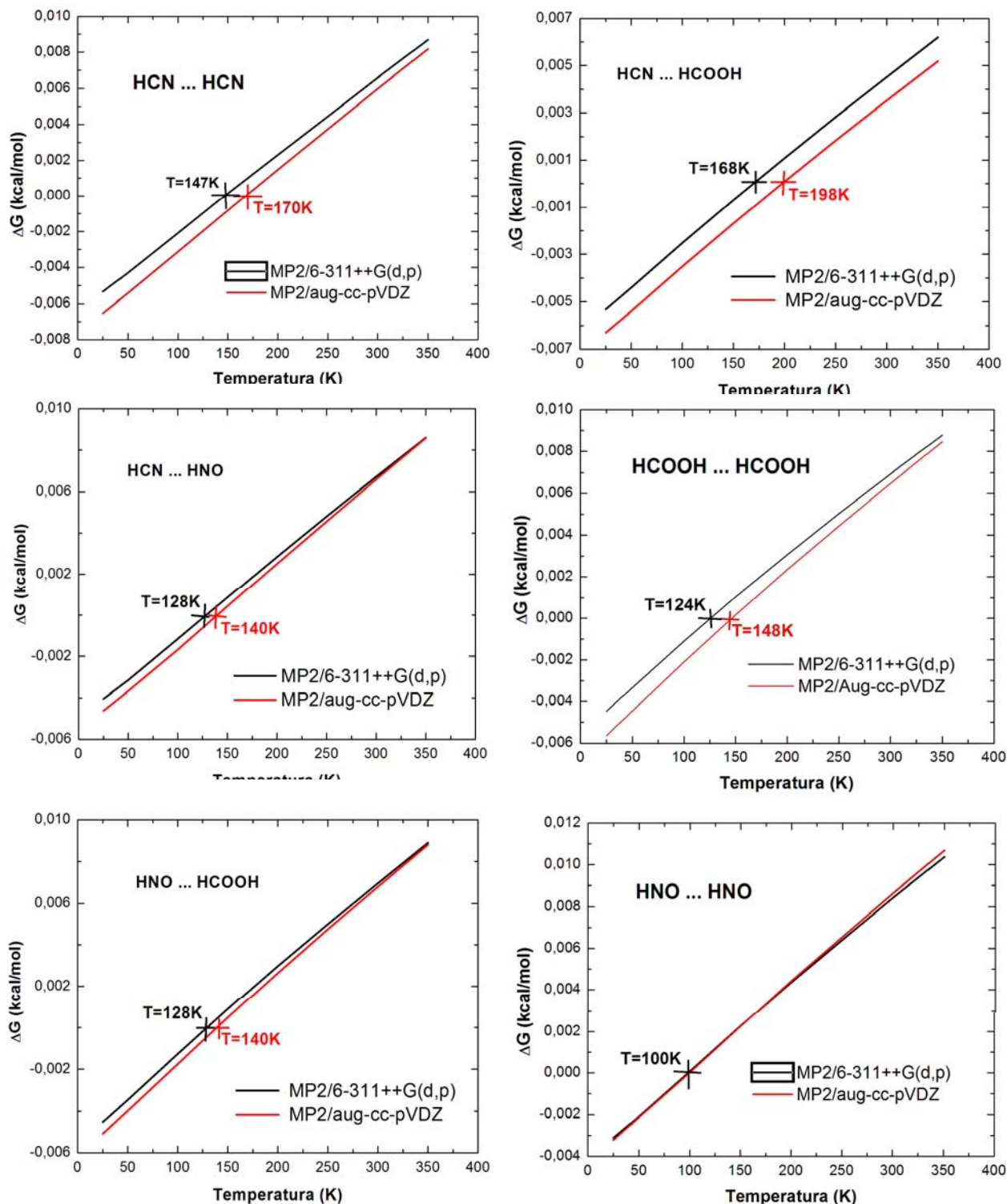


Figura 3.4 Variação da energia de Gibbs com temperatura de cada aglomerado.

## ii. Propriedades Eléctricas.

### Polarizabilidade eléctrica das moléculas

A polarizabilidade é uma grandeza física de grande interesse, pois, se relaciona com propriedades tão diversas quanto o índice de refração, interação entre átomos e moléculas, capacidade de uma substância espalhar luz despolarizada, etc. Como o nome sugere, a polarizabilidade mede a capacidade de polarização de um sistema quântico, como um átomo, ou molécula de um sólido, ou seja, a polarizabilidade eléctrica ( $\chi$ ) de uma molécula é a habilidade em responder a um campo eléctrico externo e adquirir um momento de dipolo.

A perturbação causada por um campo eléctrico  $\mathbf{E}$ , é dada por.

$$\vec{H}^{(1)} = -\vec{\mu}\vec{E} \quad (3.8)$$

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i$$

Onde  $q_i$  é a carga da partícula é localizada em  $\mathbf{r}_i$ . O momento eléctrico de uma molécula é uma quantidade fundamental e de grande importância na estrutura química. Quando a molécula estiver com momento de dipolo eléctrico permanente  $P_e$  é sujeito a um campo eléctrico externo  $\mathbf{E}$ , a carga do momento de dipolo pode ser escrito.

$$\vec{P}_{ej}(E) = \vec{P}_{ej}(0) + \sum_{j=x}^z \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \sum_{j=x}^z \sum_{k=x}^z \beta_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (3.9)$$

Onde  $P_{e,i}$  é o enésimo cartesiano da componente do  $s'$  o momento de dipolo,  $P_e(0)$  é o dipolo na ausência do campo é  $\mathbf{P}_e(\mathbf{E})$  é o momento dipolo na presença do campo. As seis quantidades independentes  $\alpha_{ij}$  definem o tensor da polarizabilidade do dipolo, a quantidades  $\beta_{ijk}$  define a primeira hiperpolarizabilidade, e assim por diante. A equação 3.9, é freqüentemente escrita na notação de vetor como:

$$\vec{P}_e(E) = P_e(0) + \alpha : E + \frac{1}{2} \beta : EE + \dots \quad (3.10)$$

Por outro lado a energia  $U$  da carga também pode ser distribuída é escrita nas condensadas como:

$$U(E) = U(0) - \sum_{i=x}^z p_{i,e}(0) E_i - \frac{1}{2} \sum_{i=x}^z \sum_{j=x}^z \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{6} \sum_{i=x}^z \sum_{j=x}^z \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \dots \quad (3.11)$$

Que pode ser escrito de forma mais compacta como a notação de tensor.

$$\vec{U}(E) = U(0) - P_e(0) \cdot E - \frac{1}{2} \alpha : EE - \frac{1}{6} \beta : EEE - \dots \quad (3.12)$$

A determinação experimental de um molecular polarizada é longe e direta, especialmente se a molécula tem pequena ou nenhuma simetria. Vários autores têm usado o método abnito que é uma técnica para estudar as moléculas polarizadas. Ela é usualmente possível obter com a respectiva experiência da teoria de HF, para a tensora polarizabilidade desde que faça uma escolha cuidadosamente do conjunto atômico de funções de bases.

É de conhecimento comum que a polarizabilidade só pode ser calculada com precisão de calculo empregando uma base estendida. Em particular, essas bases fixas têm que incluir funções de bases difusas, que podem com precisão descrever respostas para uma distribuição de carga molecular num campo elétrico externo.

## **Polarizabilidade média e anisotropia:**

A polarizabilidade é fácil de calcular fazendo uso da chamada técnica de campo finito, analisando a equação 3.11, sugere que deve incluir o efeito de campo eletrostático. E convencional para o cálculo de HF adicionar uma perturbação do tipo  $-\mathbf{P}_e(0) \cdot \mathbf{E}$ . para o Hamiltoniano de HF então procedemos com HF de maneira usual, isto define o método de campo finito qual foi largamente usado, para certo calculo de polarizabilidade.

Em recentes anos a técnica de gradiente tem aparecido e são agora usuais para os métodos de executar a otimização geométrica, analisando a equação 3.11, vimos que a primeira derivada da energia com respeito à componente do campo elétrico da como resultado a componente do momento do dipolo elétrico em quanto a segunda derivada da polarizabilidade etc. em simbologia matemática e dado por:

$$P_{e,x} = \left( \frac{\partial U}{\partial E_x} \right)_0 \quad (3.13)$$

Onde o índice subscrito (o) significa os valores onde o campo elétrico é nulo, igualmente a polarizabilidade pode ser deduzida através do gradiente do dipolo induzido.

$$\alpha_{xx} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial E_x^2} \right)_0 \quad (3.14)$$

Os cálculos de polarizabilidade ( $\alpha$ ) elétrica das moléculas isolados de HCN, HNO e HCOOH e dos aglomerados destas moléculas são feitos usando as técnicas de gradientes, que estão incluídas no pacote de programa do Gaussian 03 [97]. Obtendo as vários componentes de polarizabilidade, podemos calcular a polarização média ( $\bar{\alpha}$ ) e a anisotropia da polarizabilidade ( $\Delta\alpha$ ) de acordo com as seguintes equações [52, 112]

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.15)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2] + 3[(\alpha_{xy})^2 + (\alpha_{xz})^2 + (\alpha_{yz})^2] \quad (3.16)$$

Sistema	$\bar{\alpha}$			$\Delta\alpha$		
	HF/B1	MP2/B1	MP2/B2	HF/B1	MP2/B1	MP2/B2
HCN···HCN	28,22	29,25	34,69	28,292	28,32	23,87
HCOOH···HCN	31,97	35,64	40,80	24,347	27,44	24,95
HCN···HNO	25,20	26,77	30,91	16,514	14,63	12,48
HNO···HNO	22,54	23,81	27,76	15,241	13,89	12,13
HCOOH···HCOOH	34,72	40,62	45,40	18,80	24,70	23,98
HNO···HCOOH	28,67	32,26	36,56	15,66	18,22	17,41
HCN	13,62	14,07	16,84	11,97	11,70	8,95
HNO	11,38	11,76	13,94	8,99	8,25	7,34
HCOOH	17,36	20,14	22,53	9,47	11,90	10,63

Tabela 9: Valores calculados de polarizabilidade média e anisotropia de polarizabilidade (em unidade atômico) em vários níveis de calculo. B1 significa a base 6-311++G(d,p) e B2 significa Aug-cc-pVDZ.

Na tabela 9 mostramos os valores de polarizabilidade média e anisotropia de polarizabilidade para cada aglomerado e os monômeros obtidos usando os métodos de HF e MP2. Como não existem medidas experimentais sobre esses aglomerados, não podemos fazer as comparações. O valor experimental para polarizabilidade média de HCOOH é 22,97 a.u [52]. Então, o resultado de nosso calculo com MP2/aug-cc-pVDZ para polarizabilidade média de HCOOH (22,53 a.u) tem um excelente concordância com o valor experimental. Observamos que os valores de polarizabilidade média são aditivos. Esses parâmetros são de grande utilidade

astronômica a respeito de detecção e identificação de moléculas e são mensuráveis experimentalmente.

### Interação de polarização:

	HF/6-311++G(d,p)		MP2/6-311++G(d,p)		MP2/aug-cc-pVDZ	
Sistema	$\bar{\alpha}_{inter}$	$\bar{\alpha}_{inter}^{CP}$	$\bar{\alpha}_{inter}$	$\bar{\alpha}_{inter}^{CP}$	$\bar{\alpha}_{inter}$	$\bar{\alpha}_{inter}^{CP}$
HCN···HCN	0,9900	0,9027	1,1093	1,0141	1,0183	0,9342
HCOOH···HCN	0,9957	0,8137	1,4317	1,0962	1,4333	1,1461
HCN···-HNO	0,2067	-0,8358	0,9427	-0,5267	0,1367	-0,3965
HNO···HNO	-0,2180	-1,0127	0,2893	-0,8029	-0,1267	-0,6955
HCOOH···HCOOH	0,0057	-0,5089	0,3360	-0,3637	0,3363	-0,1376
HNO···HCOOH	-0,0677	-0,7644	0,3510	-0,5820	0,0910	-0,4126

Tabela 10: Os valores de interação de polarizabilidade média com ( $\bar{\alpha}_{inter}^{CP}$ ) e sem ( $\bar{\alpha}_{inter}$ ) correção de Counterpoise.

Na tabela 10 apresentamos as interações de polarizabilidade média dos aglomerados com e sem a correção de Counterpoise em vários níveis de cálculo. Este parâmetro, na verdade, é a diferença entre a polarizabilidade média de um aglomerado e a soma de polarizabilidades médias dos monômeros correspondentes. Podemos observar que esta diferença é suficientemente grande nos casos de HCN···HCN e HCOOH···HCN, os únicos que têm só um ponte de hidrogênio quando comparado com os outros sistemas considerado neste trabalho. O efeito de superposição de base, por outro lado, é muito pequeno para esses dois sistemas, enquanto para os outros contendo duas ligações o efeito não é tão pequeno.

Analisamos a diferença entre a polarizabilidade de cada sistema com o método MP2/aug-cc-pVDZ vimos que para o sistema HCN···HCN há uma diferença de 0.08 enquanto para o HCOOH···HCN a diferença é de 0.28 a contribuição de counterpoise é muito pequeno em relação aos sistemas HCN···-HNO que está em torno de 0.5332, HNO···HNO em torno de 0.5688, e HCOOH···HCOOH em torno de 0.4739, HNO···HCOOH em torno de 0.5036. Da mesma forma acontece para os outros dois métodos MP2/6-311++G(d,p) e HF/6-311++G(d,p).



## Parâmetros de Rayleigh:

Além das interações entre as radiações incidentes ou entre átomos e moléculas, os fótons podem ser espalhados, elasticamente ou inelasticamente, por átomos ou moléculas. O processo por quais os fótons são espalhados elasticamente, ou seja, sem mudar a frequência e chamado de espalhamento elástico ou espalhamento de Rayleigh, que foi descrito pela primeira vez com o auxílio de uma teoria clássica proposta por Rayleigh por volta de 1900.

Na teoria clássica, o campo elétrico oscilante da radiação incidente produz uma aceleração oscilante dos elétrons do átomo fazendo com que irradie ondas eletromagnética com a mesma frequência e a mesma fase que as ondas incidentes, assim, os elétrons dos átomos e das moléculas absorve energia da onda sem mudar a frequência.

O espalhamento de Rayleigh corresponde pela linha não modificada do espalhamento. O espalhamento Rayleigh é o espalhamento pelas moléculas da atmosfera. Ele é fortemente dependente do comprimento de onda.

Começaremos pela polarizabilidade das moléculas, utilizando métodos ab initio, calculo quântico de físico-químico usando a teoria de perturbação de segunda ordem como também os métodos de Hartree-Fock com o auxílio do programa Gaussian 98 otimizamos as geometrias das moléculas.

A seção de choque do espalhamento da luz e a grau de polarização estão relacionada com a anisotropia da polarização eletrônica do sistema molecular. A formação de ponte leva para variação da anisotropia da polarizabilidade e uma variação correspondente da despolarização da luz. No caso do espalhamento de Rayleigh, o grau de polarização ( $\sigma$ ) e a intensidade da luz espalhada ou atividade de Rayleigh ( $\mathfrak{R}$ ) para ambas as luz natural e a luz polarizada [52, 112] são dadas por:

$\sigma_n$  - luz natural:

$$\sigma_n = \frac{6(\Delta\alpha)^2}{45(\bar{\alpha})^2 + 7(\Delta\alpha)^2} \quad (3.17)$$

$\sigma_p$  - luz polarizada:

$$\sigma_p = \frac{3(\Delta\alpha)^2}{45(\bar{\alpha})^2 + 4(\Delta\alpha)^2} \quad (3.18)$$

$\mathfrak{R}_{//}$ - atividade de Rayleigh para luz polarizada paralela ao plano espalhado:

$$\mathfrak{R}_{//} = 6 (\Delta\alpha)^2 \quad (3.19)$$

$\mathfrak{R}_n$  -atividade de Rayleigh para luz natural:

$$\mathfrak{R}_n = 45(\bar{\alpha})^2 + 13(\Delta\alpha)^2 \quad (3.20)$$

$\mathfrak{R}_{\perp}$  - atividade Rayleigh para luz polarizada paralelo ao plano de espalhamento:

$$\mathfrak{R}_{\perp} = 45(\bar{\alpha})^2 + 7(\Delta\alpha)^2 \quad (3.21)$$

$\sigma_c$  - polarização circular:

$$\sigma_c = \frac{\sigma_n}{1 - \sigma_c} \quad (3.22)$$

Nas tabelas 11 apresentamos os resultados de vários graus de despolarização de luz ( $\sigma$ ) que é por sua vez as quantidades mais freqüentemente/comumente observadas em experimentos de espalhamento de luz. As mudanças nos valores de polarizabilidade e anisotropia de polarizabilidade causam a variação em graus de despolarização para os aglomerados ligados por pontes de hidrogênio. Apresentamos nesta tabela os todos os componentes de despolarização devido a incidência de luz, natural e polarizada, tanto em cima de moléculas isoladas, HCN, HNO e HCOOH quanto sobre os aglomerados, HCN  $\cdots$  HCN, HCN  $\cdots$  HCOOH, HCOOH  $\cdots$  HCOOH, HNO  $\cdots$  HNO, HNO  $\cdots$  HCN e HNO  $\cdots$  HCOOH formados pela ligação de ponte de hidrogênio obtidos através de calculo no nível MP2/6-311++G(d,p) e MP2/aug-cc-pVDZ. Fizemos os mesmos cálculos no nível de HF/6-311++G(d,p), mas como o efeito de correlação de muito importante neste caso consideramos os resultados no nível de MP2 como mais confiáveis. Os resultados de HF estão apresentados no apêndice 2.

	$\sigma_n$		$\sigma_p$		$\sigma_c$	
	<b>MP2/B1</b>	<b>MP2/B2</b>	<b>MP2/B1</b>	<b>MP2/B2</b>	<b>MP2/B1</b>	<b>MP2/B2</b>
HCN $\cdots$ HCN	0,109	0,059	0,058	0,030	0,122	0,063
HCOOH $\cdots$ HCN	0,072	0,047	0,038	0,024	0,078	0,049
HCN $\cdots$ HNO	0,038	0,021	0,019	0,011	0,040	0,022
HNO $\cdots$ HNO	0,043	0,025	0,022	0,013	0,045	0,025

HCOOH...HCOOH	0,047	0,036	0,024	0,018	0,049	0,037
HNO...HCOOH	0,041	0,029	0,021	0,015	0,042	0,030
HCN	0,083	0,036	0,043	0,018	0,091	0,037
HNO	0,061	0,035	0,031	0,018	0,065	0,037
HCOOH	0,044	0,029	0,023	0,015	0,046	0,030

Tabela 11: Os valores de despolarização devido a luz natural ( $\sigma_n$ ), luz polarizada perpendicular ( $\sigma_p$ ) e luz polarizada paralela ( $\sigma_c$ )

É normalmente esperado que um aumento em anisotropia deva aumentar o grau de despolarização do sistema, embora isso não seja uma regra geral. No presente caso, porém, observamos variações diferentes do grau de despolarização do sistema, quando a anisotropia teve aumento significativo com formação de aglomerado em todos os casos com todas as bases. Por exemplo, no caso de HCOOH...HCOOH, com o uso de método/base MP2/Aug-cc-pVDZ, observamos o aumento de quase 24% no valor de  $\sigma_n$ , despolarização devido a luz natural em comparação com o valor de  $\sigma_n$  de HCOOH isolado. Fazendo a mesma comparação com HCOOH...HCN vimos um aumento ainda maior de 62%, mas para HCOOH...HNO o valor de  $\sigma_n$  permanece igual ao valor de  $\sigma_n$  de HCOOH isolado. No caso de formação de aglomerados de HCOOH com a água [52] foi visto uma diminuição de quase 38% no valor de  $\sigma_n$  com o mesmo nível de cálculo. Nós também observamos uma diminuição, mas somente no caso HCOOH...HNO e com cálculo em nível de MP2/6-311++G(d,p), diminui quase 7%. Por outro lado, em HCN...HCN e HCOOH...HCN, o valor de  $\sigma_n$  no nível de MP2/Aug-cc-pVDZ, sofre aumento de quase 64% e 31%, respectivamente quando comparado com o  $\sigma_n$  de HCN isolado e uma queda de aproximadamente 42% no valor de  $\sigma_n$  no caso de HCN...HNO. Agora, comparando o valor de  $\sigma_n$  do HNO isolado com o mesmo dos aglomerados correspondentes, observamos diminuição expressiva em todos os casos com todas as bases: 29% (29%) em HNO...HNO, 17% (33%) em HNO...HCOOH e 40% (38%) em HNO...HCN no nível de MP2/Aug-cc-pVDZ (MP2/6-311++G(d,p)). Mais ou menos mesmo tipo de comportamento do ponto de vista da variação mista pode ser visto também no caso de despolarização devido a luz polarizada,  $\sigma_p$  e  $\sigma_c$ .

	$\mathfrak{R}_n$		$\mathfrak{R}_\perp$		$\mathfrak{R}_\parallel$	
	MP2/B1	MP2/B2	MP2/B1	MP2/B2	MP2/B1	MP2/B2
HCN...HCN	48919,3	61555,4	44106,5	58135,5	4812,8	3420,1
HCOOH...HCN	66962,7	82999,5	62443,5	79263,7	4519,1	3735,9
HCN...HNO	35040,6	45029,7	33756,0	44095,0	1284,6	934,7
HNO...HNO	28030,5	36588,1	26871,7	35704,1	1158,8	884,1
HCOOH...-HCOOH	82194,1	100222,1	78531,8	96771,3	3662,3	3450,8
HNO...HCOOH	51140,4	64106,1	49147,4	62286,1	1993,0	1820,0
HCN	10686,9	13794,8	9865,3	13314,1	821,6	480,7
HNO	7112,1	9448,6	6703,1	9125,0	409,0	323,6
HCOOH	20102,4	24315,3	19251,6	23636,2	850,8	679,007

Tabela 12: As componentes das intensidades de Rayleigh (em unidades atômicas) calculado em termos de polarizabilidade e anisotropia nos vários níveis de cálculo.

Na tabela 12 apresentamos os valores calculados de intensidades ou parâmetros de Rayleigh para todos os componentes de luz para as moléculas isoladas HCN, HNO e HCOOH e também para os seis aglomerados formados por esta três moléculas considerado no presente trabalho. É interessante anotar que embora tenha aumento nos valores de parâmetro de Rayleigh em todos os casos por causa da formação de aglomerados, o aumento da proporção no  $\mathfrak{R}_n$  é praticamente igual em duas bases empregados 6-311++G(d,p) e Aug-cc-pVDZ com método de MP2. Dessa forma, observamos:  $\mathfrak{R}_n(\text{HCN} \cdots \text{HCN}) : \mathfrak{R}_n(\text{HCN}) \approx 5$ ,  $\mathfrak{R}_n(\text{HCN} \cdots \text{HCOOH}) : \mathfrak{R}_n(\text{HCN}) \approx 6$  e  $\mathfrak{R}_n(\text{HCN} \cdots \text{HNO}) : \mathfrak{R}_n(\text{HCN}) \approx 3$  tanto para MP2/6-311++G(d,p) quanto para MP2/ Aug-cc-pVDZ. Na mesma maneira, podemos analisar as outras proporções e obter:  $\mathfrak{R}_n(\text{HNO} \cdots \text{HNO}) : \mathfrak{R}_n(\text{HNO}) \approx 4$ ,  $\mathfrak{R}_n(\text{HNO} \cdots \text{HCN}) : \mathfrak{R}_n(\text{HNO}) \approx 5$  e  $\mathfrak{R}_n(\text{HNO} \cdots \text{HCOOH}) : \mathfrak{R}_n(\text{HNO}) \approx 7$  e de maneira semelhante,  $\mathfrak{R}_n(\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}) : \mathfrak{R}_n(\text{HCOOH}) \approx 4$ ,  $\mathfrak{R}_n(\text{HCOOH} \cdots \text{HCN}) : \mathfrak{R}_n(\text{HCOOH}) \approx 3$  e  $\mathfrak{R}_n(\text{HNO} \cdots \text{HCOOH}) : \mathfrak{R}_n(\text{HCOOH}) \approx 2,5$ . Para os parâmetros de Rayleigh com luz polarizada também apresentam o mesmo comportamento. No caso de  $\mathfrak{R}_\perp$ , observamos ainda que para os aglomerados homogêneas o aumento no valor de  $\mathfrak{R}_\perp$  em comparação com a molécula individual correspondente é sempre em torno de 4 vezes. Mas, os aumentos em  $\mathfrak{R}_\parallel$  não apresentam o mesmo padrão.

## 4 Conclusão

Até o presente momento já foram detectadas cerca de 150 moléculas, conhecidas como astro moléculas, no espaço interestelar. Escolhemos três moléculas desta lista, HNO, HCN e HCOOH que são estruturalmente simples mais de grande importância científica. Utilizamos os métodos *ab initio* da química quântica tais como teoria de Hartree-Fock (HF) e a teoria de perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2) com três conjuntos de base, MP2/6-31++g(d,p), MP2/6-311++g(d,p) e MP2/aug-cc-pVDZ, com o objetivo de estudar as estruturas eletrônicas, propriedades energéticas, eletrônicas e espectroscópicas dos aglomerados de moléculas homogêneas HCN  $\cdots$  HCN, HNO  $\cdots$  HNO, HCOOH  $\cdots$  HCOOH, e aglomerados heterogêneos HCN  $\cdots$  HNO, HCN  $\cdots$  HCOOH, HNO  $\cdots$  HCOOH formados pelas três moléculas mencionadas acima através da formação de ligação de ponte de hidrogênio.

Este conjunto de três moléculas possui três grupos importantes tais como  $C \equiv N$ ,  $N = O$  e  $COOH$ ; todos capazes de formar ponte de hidrogênio, podem atuar tanto como doadoras quanto receptoras de prótons no processo de formação do processo de ligação de ponte de hidrogênio. Nosso enfoque principal neste trabalho foi observar os efeitos de ligação de hidrogênio nas propriedades moleculares. Os complexos estabilizados pela ligação de hidrogênio são um de fundamental importância atualmente na área de físico-química moderna. Os estudos sobre os aglomerados destas astro moléculas mostra-se ainda mais importantes e atuais devido à aplicação disso na astrofísica sob ponto de vista da detecção e identificação das novas espécies moleculares e aglomerados.

Primeiramente, realizamos uma caracterização estrutural e eletrônica de todas as três moléculas isoladas e de seis aglomerados otimizando as geometrias dos sistemas em um vácuo e depois fazendo um cálculo de espectro infravermelho. Como os cálculos de espectros vibracionais mostram todas as frequências vibracionais positivas para todas as moléculas isolados e aglomerados, podemos assegurar que todas as geometrias teóricas obtidas são realmente pontos de energia mínima. Fizemos uma análise das geometrias comparando principalmente as geometrias das moléculas isoladas de HCN, HNO e HCOOH com as estruturas correspondentes experimentais e observamos uma grande concordância entre as geometrias teóricas e experimentais, especialmente quando usamos o conjunto de base aug-cc-

pVDZ no método MP2. As geometrias experimentais dos aglomerados não estão disponíveis no presente momento, mas com esta performance ótima do método/base MP2/augcc-pVDZ para as moléculas isoladas podemos assegurar que as geometrias dos aglomerados obtidas com esta método/base são confiáveis suficientes. Entre os seis aglomerados considerados somente os dois,  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$  e  $\text{HCN} \cdots \text{HCOOH}$  ambas possuem uma ligação de ponte de hidrogênio, enquanto os outros quatro,  $\text{HNO} \cdots \text{HNO}$ ,  $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$ ,  $\text{HCN} \cdots \text{HNO}$  e  $\text{HNO} \cdots \text{HCOOH}$  têm duas pontes de hidrogênio. Entre esses quatro aglomerados, os dois aglomerados homogêneos  $\text{HNO} \cdots \text{HNO}$  e  $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$  têm as duas pontes iguais. Entre todos os sistemas,  $\text{HCN} \cdots \text{HCOOH}$  tem a menor ponte (2,06 Å no nível de MP2/augcc-pVDZ) e os aglomerados  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$  e  $\text{HNO} \cdots \text{HCOOH}$  vêm em seguida com 2,18 Å no mesmo nível. Porém, devemos notar que  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$  tem uma estrutura perfeitamente linear com a presença de somente uma ligação de hidrogênio, enquanto  $\text{HNO} \cdots \text{HCOOH}$  tem duas ligações, um de 2,18 Å e outro de 2,61 Å, portanto, uma estrutura assimétrica. Isso, com certeza, vai influenciar na energia de interação do aglomerado diferentemente e não devemos colocar  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$  e  $\text{HNO} \cdots \text{HCOOH}$  no mesmo grupo para fazer comparações. Olhando, então, para os aglomerados com uma ligação de hidrogênio e considerando o conceito geral de que a menor ligação de ponte corresponde a mais forte interação, podemos dizer  $\text{HCN} \cdots \text{HCOOH} > \text{HCN} \cdots \text{HCN}$  em termos de interação e estabilidade. Porém, quando realizamos uma análise energética dos aglomerados para os cálculos de energia de distorção, energia de interação incluindo correções para superposição de base e energia vibracional de ponto zero, observou uma inversão na ordem anterior. O aglomerado  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$ , tem a energia de interação mais forte de todos com 3,5 kcal/mol no nível de MP2/augcc-pVDZ, seguido pelo  $\text{HCN} \cdots \text{HCOOH}$  com energia de interação de 3,4 kcal/mol, ou seja,  $\text{HCN} \cdots \text{HCN} > \text{HCN} \cdots \text{HCOOH}$ . Esta estabilidade maior de  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$ , embora pela margem bastante pequena, poderia ser devido à estrutura linear e simétrica do aglomerado.

Apresentamos também a energia de vibração das moléculas na temperatura de zero graus Kelvin, energia de correlação eletrônica, o momento de dipolo e a constante rotacional de cada molécula e aglomerados. Podemos observar que, embora a energia de correlação seja uma porcentagem muito pequena da energia eletrônica, ela tem uma grande contribuição no cálculo de energia de interação. Com a utilização da teórica da termodinâmica estatística, verificamos a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) com a temperatura dos aglomerados

para analisar, de modo que podemos encontrar uma faixa de temperatura onde é propício a formação de aglomerados. Podemos observar, numa maneira geral, a temperatura abaixo da 200K é favorável para formação de aglomerados  $\text{HCN} \cdots \text{HCN}$  e  $\text{HCN} \cdots \text{HCOOH}$ , a temperatura abaixo de 150K favorece a formação de  $\text{HCN} \cdots \text{HNO}$ ,  $\text{HCOOH} \cdots \text{HCOOH}$  e  $\text{HNO} \cdots \text{HCOOH}$ , enquanto o aglomerado  $\text{HNO} \cdots \text{HNO}$  se estabiliza na temperatura abaixo de 100K. Finalmente, calculamos as propriedades elétricas tais como polarizabilidade, anisotropia de polarizabilidade, parâmetros de espalhamento Rayleigh, graus de despolarização. Observamos que os valores de polarizabilidade média são aditivos. Esses parâmetros são de grande utilidade astronômica a respeito de detecção e identificação de moléculas e são mensuráveis experimentalmente. Esperamos com esse trabalho contribuir nas pesquisas teóricas no ponto de vista de criar algumas novas informações que sirva de base para os experimentos nas áreas de astroquímica e astrofísica.

## REFERÊNCIAS

- [1] E. Herbst, *Chem. Soc. Rev.* **30**, 168 (2001).
- [2] <http://www.astroiag.usp.br>
- [3] K. Menten, *Max-Planck Research*, **1**, 34 (2006).
- [4] <http://astrochemistry.net/>
- [5] L. E. Synder, *Origins of life and Evolution of the Biosphere* **27**, 115 (1997).
- [6] Y. J. Kuan, S. B. Chanley, H. C. Huuang, W. L. Tseng, Z. Kisiel, *ApJ*, **593**,848 (2003).
- [7] Y. Liu, W. Liu, H. Li, Y. Yang. e S. Cheng, *Chin. J. Chem.* **25**, 44 (2007).
- [8] P. Hobza, V. Špirko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1290 (2003).
- [9] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem. Rev.* **100**, 4253 (2000).
- [10] Y. Yang, W. J. Zhang, S. X. Pei, J. Shao, W. Huang, X. M. Gao, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **732**, 33 (2005).
- [11] A. Arnau, E. Silla e I. Tuñón, *ApJSS*, **88**, 595 (1993)
- [12] J.L.Choe, T. Tipoton, and S.G.Kukulich, *J. Mol. Spec.*117,292 (1986).
- [13] L. W. Bruxton, E. J. Campbell, and W. H. Flygare, *Chem. Phys.* **56**, 399 (1981)
- [14] K. Georgiou, A. C.Legon, O. J. Millen, and P. J. Mjoberg, *Proc. R. Soc. (London) Ser. A* **399**, 377 (1985).
- [15] M. Pettersson, J. Lundell, L. Khriachtchev e M. Rasanen, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11715 (1997).
- [16] J. W. Simons, W. E. Anderson e W. Gordy, *Phys. Rev.* **86**, 1056 (1960).
- [17] B. S. Jursic. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **492** 35 (1999)
- [18] E. Sicilia, N. Russo e T. Mineva *J. Phys. Chem. A* **105**, 442 (2001).
- [19] G. N. Ten. e V. I. Baranov. *J. Appl. Spectrosc.* **68**, 1 (2001)
- [20] T. J. Lee, C. E. Dateo, *J. Chem. Phys.* **103**, 9110 (1995)
- [21] M. Winnewisser et al, *J. Mol. Spectrosc.* **216**, 259 (2002)
- [22] O. I. Baskakov. B. P. Winnewisser, I. R. Medvedev, F. C. De Lucia. *J. Mol. Struct.* **795** 42-48 (2006).
- [23] Y. Kurosaki, K. Yokoama. E Y. Teranishi. *Chem. Phys.* **308** 325 (2005)
- [24] C. P. Rinsland *et. al.*, *Geophys. Res. Lett.* **33**, L23804 (2006)
- [25] A. Karpfen, *Chem. Phys.* **79**, 211 (1983).
- [26] M.D. Bartberger, J.M. Fukuto and K.N. Houk. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **98**, (2194).
- [27] V. Shafirovich e S. V. Lyman, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **99**, 7340 (2002)
- [28] V. Shafirovich and S.V. Lyman. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6547 (2003).



- [29] A. Perrin e J. V. Auwera, JQSRT **108**, 363 (2007).
- [30] J. V. Auwera, J. Mol. Spectrosc. **155**, 136 (1992).
- [31] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [32] G.A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bond*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [33] P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Fundamental Principles of Molecular Modelling*, Ed. Werner Gans *et. al.* Plenum Press, N.Y. ,1996.
- [34] C. Desfrancois, S. Carles and J. P. Svhermann , Chem. Rev. **100** 3493 (2000).
- [35] M. Ziolkowski, S. J. Grabowski e J. Leszczynski, J. Phys. Chem. A, **110**, 6514 (2006).
- [36] A. C. Legon, O. J. Millen, and P. J. Mjoberg, Chem. Phys. Lett. **47**, 589 (1977).
- [37] B. A. Wofford, J. W. Bevan, W. H. Olson, and W. J. Lafferty, J. Chem. Phys. **85**, 105 (1986).
- [38] K. W. Jucks e R. E. Miller, J. Chem. Phys. **88**, 2196 (1988).
- [39] R. Rivelino e S. Canuto, J. Phys. Chem. A **105**, 11260 (2001).
- [40] R. Rivelino , P. Chaudhuri e S. Canuto, J. Chem. Phys. **118**, 10593 (2003).
- [41] T. Malaspina, E. E. Fileti, J. M. Riveros e S. Canuto, J. Chem. Phys. **110**, 10303 (2006).
- [42] S. Scheiner e C. W. Kern, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4081 (1979).
- [43] P. Pérez, G. Zapata-Torres, J. Parra-Mouchet e R. Contreras, Int. J. Quant. Chem. **74**, 387 (1999).
- [44] P. K. Wawrzyniak, J. Panek, Z. L. Iatajkaa e J. Lundell. J. Mol. Struct. **691** 115 (2004).
- [45] Y-C. Tian e W-H. Fang, J. Phys. Chem. A, **110**, 11704 (2006).
- [46] L. F. Pacios, J. Comput. Chem. **27**, 1641 (2006).
- [47] D. Woon, Int. J. Quant. Chem. **88**, 226 (2002).
- [48] R. Rivelino, J. Phys. Chem. A, **112**, L161 (2008).
- [49] Q. Li, X. An, F. Luan, W. Li, B. Gong, J. Cheng e J. Sun, J. Chem. Phys. **128**, 154102 (2008).
- [50] A. M. Bush, A. J. Bell e J. G. Frey, J. Phys. Chem. A, **102**, 4365 (2001).
- [51] S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney e A. K. Soper, Nature **416**, 829 (2002).
- [52] E. E. Fileti, R. Rivelino e S. Canuto, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **36**, 399 (2003).
- [53] M. Born e J.R. Oppenheimer, Annl. Phys. **84**, 457(1927).
- [54] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*, Dover, New York, 1982.
- [55] J. D. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Livraria da Física, São Paulo, 2004.

- [56] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 111, (1928).
- [57] V. A. Fock, Z. Physik, **61**, 126 (1960).
- [58] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **26**, 179 (1960).
- [59] W. Pauli, Z. Physik **36**, 336 (1926).
- [60] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley, New York, 1999.
- [61] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [62] M. A. Castro e S. Canuto, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Ed. N. H. Morgon e K. Coutinho, Editora Livraris da Física, São Paulo, 2007
- [63] P. Löwdin, Phys. Rev. **97**, 1509 (1955).
- [64] C. Moller e M. S. Plessent, Phys. Rev. **46** 618 (1934).
- [65] J. A. Pople e R. K. Nesbet, J. Chem. Phys. **22**, 571 (1954).
- [66] F. Muller-Plather, *Practical Quantum Chemistry*, Nota de Aula, MPI-Mainz (1999).
- [67] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Fourth Edition. Prentice Hall of India, (2001).
- [68] J. B. Foresman e Æleen Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Method*, 2<sup>nd</sup> Ed., Gaussian Inc. (1996)
- [69] W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **51**, 2657 (1969).
- [70] J. S. Binkley, J. A. Pople e W. J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. **102**, 939 (1980).
- [71] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro and W. J. Hehre, J. Amer. Chem. Soc. **104**, 2797 (1982).
- [72] W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople and J. S. Binkley, J. Amer. Chem. Soc. **104**, 5039 (1982).
- [73] R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **54**, 724 (1971).
- [74] W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **56**, 2257 (1972).
- [75] P. C. Hariharan and J. A. Pople, Mol. Phys. **27**, 209 (1974).
- [76] S. Huzinaga, J. Chem. Phys. **42**, 1293 (1965).
- [77] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. **53**, 2823 (1970).
- [78] J. Almlöf, P. R. Taylor, J. Chem. Phys. **86**, 4070 (1987).
- [79] J. Almlöf, P. R. Taylor, Adv. Quantum Chem. **22**, 301 (1991)
- [80] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993).
- [81] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr. and R. J. Harrison, J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992).
- [82] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [83] K. A. Peterson, D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **100**, 7410 (1994).
- [84] A. D. McLean and G. S. Chandler, J. Chem. Phys. **72**, 5639 (1980).
- [85] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **72**, 650 (1980).

- [86] E. F. Laschuk e P. R. Livotto, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Ed. N. H. Morgon e K. Coutinho, Editora Livraris da Física, São Paulo (2007)
- [87] W. Qian e S. Krimm, *J. Phys. Chem A* **106** (2002) 6628
- [88] R. Ramaekers, J. Pajak, B. Lambie e G. Maes, *J. Chem. Phys* **120** (2004) 4182
- [89] A. Chaudhuri, P. K. Sahu e S. Lee, *J. Chem. Phys.* **120** 170 (2004).
- [90] Y. He, C. Wu e W. Kong, *J. Phys. Chem. A* **109** 748 (2005).
- [91] A. A. Hasanein e M. W. Evans, *Computational Methods in Quantum Chemistry*, World Scientific, New Jersey
- [92] L. Pauling, *The nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, New York, 1960
- [93] S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A.* **105**, 10739 (2001).
- [94] ] T. V. M. Fileti, *Estabilidade isomérica e ligações de hidrogênio em agregados são líquidas*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo USP (2006).
- [95] S. F. Boys e Bernardi. *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [96] M. A. Thompson, ArgusLab 4.0.1 Seattle, WA Planaria Software LLC (2004).
- [97] Gaussian 03, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, Jr., Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Lyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Peterson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Startman, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. malick, A.D. rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefano, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [98] H.B. Schlegel, *J. Comp. Chem*, **3**, 214 (1982).
- [99] D. Woon, *ApJ* **571**, L177 (2002).
- [100] Schilke, P.; Benford, D. J.; Hunter, T. R.; Lis, D. C.; Phillips, T. G. *ApJS*..132..281S
- [101] Ulich, B. L.; Hollis, J. M.; Snyder, L. E. *Astrophysical Journal*, **217**, (1977) L105-L108. (2001).
- [102] E. K. Wilson, *Chemical and Engineering News*, **82**, 39 (2004).
- [103] I. R. Kaiser, *Chem. Rev.* 102, 1309 (2002).

- [104] P. Hobza, V. Špirko, Z. Havlas, K. Buchhold, B. Reimann, H.-D. Barth and B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.* **299**,180 (1999)
- [105] S.N. Delanoye, W.A. Herrebout e B.J. van der Veken, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11854 (2002)
- [106] Y. Yang, W. Zhang e X. Gao, *Int. J. Quan. Chem* **106**, 1199 (2006)
- [107] G. Liu e T. He, *Struct. Chem*, **18**, 387 (2007)
- [108] N.W.Brothtem, T.Oka. L.W.Avery,J.M.Macleod and H.W.Kroto, *Astrophys.J.***233** L 105 (1978).
- [109] M.B.Bell, P.A.Feldman, S. Kwork and H.E. Mathews, *Nature* 295 389 (1982).
- [110] K. Kawaguchi, M. Ohishi, S Ishikawa ans. Kaifu, *Astrophys. J.* **386**, L51 (1992)
- [111] W. F. Giaque e R. A. Ruehrwein, *J. Am. Chem, Soc.*, **61**, 2626 (1939)
- [112] P. Chaudhuri e S. Canuto, *J. Mol.Struct. (Theochem)* **760**, 15 (2006)

## Apêndice 1:

Tabela das moléculas encontradas no espaço interestelar até agora [4]

Número	Espécie.	Moléculas com dois átomos	Isótopos
1	H <sub>2</sub>	Hidrogênio Molecular;(Molecular hydrogen; Dihydrogen )	HD
2	OH	Radical hidróxido; (Hydroxyl radical )	
3	OH <sup>+</sup>	Hidróxido ionizado; (Hydroxyl ion )	
4	CH <sup>+</sup>	Íon metilidina; (Methylidyne ion)	
5	CH	Radical metiladina; (Methyladyne radical )	
6	C <sub>2</sub>	Dicarbono: (Dicarbide )	
7	HF	Acido fluorídrico; (Hydrogen fluoride)	
8	CN	Radical Ciano; (Cyanogen radical )	<sup>13</sup> CN
9	CN <sup>+</sup>	Íon Ciano; (Cyanogen radical)	
10	CO	Monóxido de carbono; (Carbon monoxide)	<sup>13</sup> CO, C <sup>18</sup> O, C <sup>17</sup> O, <sup>13</sup> C <sup>17</sup> O
11	CO <sup>+</sup>	Íon Monóxido de carbono (Carbon monoxide)	
13	N <sub>2</sub> <sup>±</sup>	Íon dinitrogenio; (Dinitrogen ion)	
14	NO	Óxido nítrico; (Nitric oxide)	
15	CF <sup>+</sup>	Íon flúor metilino; (Fluoromethylidynium ion)	
16	HS	Hidro sulfurico;(Sulphur hydride)	
17	HS <sup>+</sup>	Íon Hidro sulfúrico; (Sulphur hydride ion)	
18	SiC	Radical carbono silício; (Silicon carbide; SiC radical )	
19	SiN	Nitrído silício; (Silicon nitride)	
20	CP	Mono fosfato de carbono; (Carbon monophosphide; CP radical)	
21	CS	Monosufito de carbono; (Carbon monosulphide)	C <sup>34</sup> S, <sup>13</sup> CS, C <sup>33</sup> S, <sup>113</sup> C <sup>34</sup> S
22	PN	Mono nitrído de fósforo, (Phosphorus mononitride)	
23	AlF	Alumínio fluorídrico; (Aluminium fluoride)	
24	SO	monóxido de enxofre; (Sulphur monoxide)	<sup>34</sup> SO; <sup>33</sup> SO; S <sup>18</sup> O
25	SO <sup>+</sup>	Íon monóxido de enxofre; (Sulphur monoxide ion)	
26	NS	Sufídio nitrogênio; (Nitrogen sulphide)	
27	SiS	Sufídio Silício; (Silicon sulphide)	
28	NH	Hidrído Nitrogênio; (Nitrogen hydride)	
29	S <sub>2</sub>	Enxofre diatômico; (Diatomic sulphur)	
30	HCl	Ácido clorídrico; (Hydrogen chloride; Hydrochloric acid)	
31	SiH	Hidrído silício; (Silicon hydride)	
32	KCl	Colorido potássio; (Potassium chloride)	
33	SiS	Sulfido silício ou silício sulfido; (Silicon sulphide)	
34	SiO	Monóxido de silicone ou monóxido de silício; (Silicon monoxide)	<sup>29</sup> SiO; <sup>30</sup> SiO
35	FeO	Óxido de ferro; (Iron Oxide)	
36	AlCl	Alumínio clorido; (Aluminium chloride)	Al <sup>37</sup> Cl
37	NaCl	Cloreto de sódio; (Sodium chloride)	Na <sup>37</sup> Cl

Número	Espécie.	Moléculas com três átomos	Isótopos
1	H <sub>3</sub> <sup>±</sup>	Di hidrogênio protonado; (Protonated dihydrogen)	H <sub>2</sub> D <sup>±</sup> ; HD <sub>2</sub> <sup>±</sup>
2	CH <sub>2</sub>	Radical metileno; (Methylene radical)	
3	NH <sub>2</sub>	Radical Aminil; (Aminyl radical)	
4	H <sub>2</sub> O	Água; (Water)	HDO; D <sub>2</sub> O
5	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Água ionizada; (Water ion)	
6	C <sub>2</sub> O	Monóxido de carbono; (Dicarbon monoxide)	CCO
7	SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre; (Sulphur dioxide)	<sup>34</sup> SO <sub>2</sub> ; <sup>33</sup> SO <sub>2</sub> ; SO <sup>18</sup> O
8	C <sub>2</sub> H	Radical Etilil; (Ethylyl radical)	CCD
9	HCO	Radical formil; (Formyl radical)	
10	HCO <sup>+</sup>	Íon formil; (Formyl ion)	H <sup>13</sup> CO <sup>+</sup> ; HC <sup>18</sup> O <sup>+</sup> ; HC <sup>17</sup> O <sup>+</sup> ; DOC <sup>+</sup> ; D <sup>13</sup> OC <sup>+</sup>
11	HOC <sup>+</sup>	Hidróxido metilidino; (Hydroxymethylidyniu)	
12	H <sub>2</sub> S	Sulfido de Hidrogênio; (Hydrogen sulphide)	HDS; D <sub>2</sub> S
13	HN <sub>2</sub> <sup>±</sup>	Nitrogênio protonado; (Protonated nitrogen)	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup> ; N <sub>2</sub> D <sup>+</sup>
14	C <sub>3</sub>	Radical; (radical)	
15	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	Íon hidrogênio sulfido; (Hydrogen sulphide ion)	
16	HCN	Ácido Nítrico ou Cianido de hidrogênio; (Hydrogen cyanide)	H <sup>13</sup> CN; HC <sup>15</sup> N; DCN
17	HNC	Isociano de Hidrogênio; (Hydrogen isocyanide)	HN <sup>13</sup> C; DNC
18	CO <sub>2</sub>	Oxido de carbono; (Carbon dioxide)	
19	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Íon dióxido de carbono; (Carbon dioxide ion)	
20	N <sub>2</sub> O	Oxido nitro; (Nitrous oxide)	
21	HCS <sup>+</sup>	Íon tioformil; (Thioformyl ion)	
22	HNO	Nitroxil; (Nitroxyl)	
23	AlNC	Isocianido alumínico; (Aluminium isocyanide)	
24	OCS	Carbonil sulfito; (Carbonyl sulphide)	OC <sup>34</sup> S; <sup>18</sup> OSC; O <sup>13</sup> CS
25	SiCN	Cianido silício; (Silicon cyanide)	
26	SiNC	Isocianido silício; (Silicon isocyanide)	
27	MgCN	Cianito de magnésio; (Magnesium cyanide)	
28	MgNC	Isocianido de magnésio; (Magnesium isocyanide)	
29	C <sub>2</sub> S	Radical; ( radical)	CCS; C <sup>13</sup> CS; <sup>13</sup> CCS
30	NaCN	Cianido sódico ou cianido sódio; (Sodium cyanide)	
31	c-SiC <sub>2</sub>	Dicarbido silício; (Silicon dicarbide)	

Número	Espécie.	Moléculas com quatro átomos	Isótopos
1	CH <sub>3</sub>	Radical metal; (Methyl radical)	
2	H <sub>2</sub> CN	Amidrogenio metileno; (Amidogen; Methylene amidogen)	
3	NH <sub>3</sub>	Anômina; (Ammonia)	ND <sub>2</sub> H; NH <sub>2</sub> D; ND <sub>3</sub>
4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetileno; (Acetylene)	
5	CH <sub>4</sub>	Metano; (Methane)	
6	HCNH <sup>+</sup>	Hidrogênio cianidro protonado; (Protonated hydrogen cyanide)	
7	H <sub>2</sub> CO	Formaldeido ou Metanol; (Formaldehyde, methanal)	D <sub>2</sub> CO; HDCO; H <sub>2</sub> <sup>13</sup> CO
8	HOCO <sup>+</sup>	Dióxido de carbono protonado: (Protonated carbon dioxide)	
9	HCCN	Radical; (radical)	
10	HNCO	Ácido isocianico; (Isocyanic acid)	
11	HNCO <sup>-</sup>	Íon ácido isocianico; (Isocyanic acid ion)	
12	C <sub>3</sub> N	Radical cianoetnilideno; (Cianoethynyl radical)	
13	C <sub>3</sub> S	Radical; (radical)	<sup>13</sup> CCCS; CCC <sup>34</sup> S
14	H <sub>2</sub> CS	Tioformaldeido; (Thioformaldehyde)	HDCS; H <sub>2</sub> <sup>13</sup> CS; H <sub>2</sub> C <sup>34</sup> S; D <sub>2</sub> CS
15	C <sub>3</sub> O	Monóxido tri carbono; (Tricarbon monoxide)	
16	HNCS	Ácido tioisocianico; (Thioisocyanic acid)	
17	c-C <sub>3</sub> H	Radical propinil; (Propynyl radical)	
18	l-C <sub>3</sub> H	Radical propinil; (Propynyl radical)	

Número	Espécie.	Moléculas com cinco átomos	Isótopos
1	H <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>	Formaldeido profonado; (Protonated formaldehyde)	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>
2	NH <sub>4</sub> <sup>±</sup>	Íon amônio ou amônia protonado (Protonated ammonia; Ammonium ion)	
3	C <sub>4</sub> H	Radical butadrinil; (Butadiynyl radical)	C <sub>4</sub> D
4	C <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	Anion butadinil; (Butadiynyl anion)	
5	H <sub>2</sub> CCO	Keteno; (Ketene)	CH <sub>2</sub> CO
6	HCOOH	Ácido fórmico; (Formic acid)	HCOOD; H <sup>13</sup> COOH
7	HCCNC	Isocianoacetileno; (Isocianoacetylene)	
8	HNCCC	Isômero cianoacetileno; (Cianoacetylene isomer)	
9	C <sub>5</sub>	Radical; (radical)	
10	HC <sub>3</sub> N	Propinonitrila ou ciano acetileno; (Cianoacetylene; Propynenitrile)	DC <sub>3</sub> N; HCC <sup>13</sup> CN; HC <sup>13</sup> CCN; H <sup>13</sup> CCCN
11	CH <sub>2</sub> NH	Metanimino ou metalenimino (Methanimine; Methylenimine)	
12	CH <sub>2</sub> CN	Radical cianoretano; (Cyanomethane radical)	
13	H <sub>2</sub> CCC	Propadienilideno; (Propadienylidene)	
14	NH <sub>2</sub> CN	Cianamida; (Cyanamide)	
15	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	Ciclopropenilideno; (Cyclopropenylidene)	C <sub>3</sub> HD; <sup>13</sup> CC <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

Número	Espécie.	Moléculas com seis átomos	Isótopos
1	CH <sub>3</sub> OH	Metanol; (Methanol)	<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> OH; CH <sub>3</sub> OD; CH <sub>2</sub> DOH; CHD <sub>2</sub> OH; CD <sub>3</sub> OH
2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Etileno; (Ethylene)	
3	CH <sub>3</sub> CN	Metil cianidro; (Methyl cyanide)	CH <sub>2</sub> DCN; <sup>13</sup> CH <sub>3</sub> CN; CH <sub>3</sub> <sup>13</sup> CN
4	CH <sub>3</sub> NC	Metil isocianidro; (Methyl isocyanide)	
5	NH <sub>2</sub> CHO	Formamida; (Formamide)	
6	H <sub>2</sub> CCCC	Butatrienilideno; (Butatrienylydene)	H <sub>2</sub> C <sub>4</sub>
7	HCCCCCH	Diacetileno; (Diacyetylene)	
8	CH <sub>3</sub> SH	Metil mercapton; (Methyl mercaptan)	
9	H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	Ciano acetileno protornado; (Protonated cyanoacetylene)	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>
10	C <sub>5</sub> H	Radical perticidino; (Pentynylidyne radical)	
11	C <sub>5</sub> N	Radical ciano butedinil ; (Cyanobutadiynyl radical)	
12	HC <sub>2</sub> CHO	Propinol; (Propynal)	
13	c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	Ciclopropenona; (Cyclopropenone)	
14			

Número	Espécie.	Moléculas com sete átomos	Isótopos
1	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	Metilamino; (Methylamine)	
2	CH <sub>3</sub> CCH	Metil acetileno ou propino; (Methyl acetylene; Propyne)	CH <sub>3</sub> CCD; CH <sub>2</sub> DCCH; CH <sub>3</sub> C <sup>13</sup> CH; CH <sub>3</sub> C <sup>2</sup> H
3	CH <sub>3</sub> CHO	Acefoldeido; (Acetaldehyde)	
4	CH <sub>2</sub> CHCN	Ciamido vinil acrilomitril; (Vinyl cyanide; acrylonitrile)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CN
5	C <sub>6</sub> H	Radical Hexatrinl; (Hexatriynyl radical)	
6	C <sub>6</sub> H <sup>-</sup>	Anio Hexatrinl; (Hexatriynyl anion)	
7	HC <sub>5</sub> N	Ciano butadiene; (Cyanobutadiyne)	DC <sub>5</sub> N; HC <sup>13</sup> CC <sub>3</sub> N; HC <sub>4</sub> <sup>13</sup> CN
8	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	Oxido etileno; (Ethylene oxide)	

Número	Espécie.	Moléculas com oito átomos	Isótopos
1	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Etano; (Ethane)	
2	CH <sub>2</sub> CCHCN	Cianoleni; (Cyanoallene)	
3	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	Propenol ou acrolein; (Propenal; Acrolein)	
4	C <sub>7</sub> H	Radical; ( radical)	
5	CH <sub>2</sub> OHCHO	Glicolaldido; (Glycolaldehyde)	
6	CH <sub>3</sub> COOH	Ácido acético; ( Acetic acid)	
7	HCOOCH <sub>3</sub>	Metil formato; (Methyl formate)	
8	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	Metil ciano acetileno; (Methylcyanoacetylene)	
9	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	Hexa pentenilideno; (Hexapentaenylidene)	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub>
10	HCCCCCCH	Triocetileno; (Triacyetylene)	



Número	Espécie.	Moléculas com nove átomos	Isótopos
1	$C_2H_5OH$	Etanol; (Ethanol)	
2	$CH_3OCH_3$	Dimetil éter; (Dimethyl ether)	
3	$CH_3CH_2CN$	Etil cianido ou propianitrila; (Ethyl cyanide; propionitrile)	$C_2H_5CN$
4	$CH_3CONH_2$	Acetonida; (Acetamide)	
5	$CH_3C_4H$	Metildiacetileno; (Methyldiacetylene)	
6	$C_8H^-$	Anio; (anion)	
7	$HC_7N$	Cianohexatrieno; (Cyanohexatriyne)	
8	$C_8H$	Radical; (radical)	
9			

Número	Espécie.	Moléculas com dez átomos	Isótopos
1	$CH_3CH_2CHO$	Propanol ou propionaldeido; (Propanal, propionaldehyde)	
2	$CH_3COCH_3$	Acetona; (Acetone)	$C_2H_6CO$
3	$HOCH_2CH_2OH$	Etileno glicol; (Ethylene glycol)	
4	$NH_2CH_2COOH$	Glicina; (Glycine)	
5			

Número	Espécie.	Moléculas com onze átomos	Isótopos
1	$HC_9N$	Ciano octrateina; (Cyanooctatetrayne)	
2	$CH_3C_6H$	Metiltriautileno; (Methyltriacetylene)	
3			

Número	Espécie.	Moléculas com doze átomos	Isótopos
1	$C_6H_6$	Benzeno; (Benzene)	
2	$HC_{11}N$	Cianodectapentina; (Cyanodecapentayne)	

**Apêndice 2:**

Grau de depolarização ( $\sigma$ ) e os parâmetros de Rayleigh ( $\mathfrak{R}$ ) calculados no nível de Hartree-Fock para luz natural e polarizados.

HF/6-311++G(d, p)	$\sigma_n$	$\sigma_p$	$\sigma_c$	$\mathfrak{R}_n$	$\mathfrak{R}_\perp$	$\mathfrak{R}_\parallel$
HCN-HCN	0,116	0,062	0,131	46244,0	41441,3	4802,6
HCOOH-HCN	0,071	0,037	0,076	53688,4	50131,7	3556,7
HCN-HNO	0,054	0,028	0,057	32120,7	30484,3	1636,3
HNO-HNO	0,057	0,029	0,060	25875,3	24481,6	1393,7
HCOOH-HCOOH	0,037	0,019	0,039	58829,7	56708,1	2121,5
HNO-HCOOH	0,038	0,019	0,040	40163,1	38691,6	1471,5
HCN	0,092	0,048	0,101	10205,9	9345,6	860,3
HNO	0,076	0,039	0,082	6876,9	6391,4	485,5
HCOOH	0,038	0,019	0,039	14720,4	14182,0	538,4

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)