UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
Centro de Ciências e Tecnologia
Departamento de Física

Cálculo *ab initio* de propriedades optoeletrônicas da L-Alanina

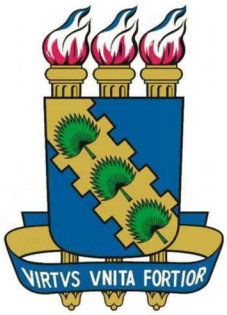
---

Ewerton Wagner Santos Caetano

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Valder Nogueira Freire

19 de Janeiro de 2005



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Curso de Pós-Graduação em Física

Cálculo *ab initio* de propriedades optoeletrônicas da L-Alanina

Ewerton Wagner Santos Caetano

Tese submetida ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Banca Examinadora:

Dr. Valder Nogueira Freire - UFC
Orientador

Dr. Benildo de Sousa Cavada - UFC

Dr. Horácio Wagner Leite Alves - UFSJ

Dr. Eudenilson Lins Albuquerque – UFRN

Dr. Antônio Tadeu Lino - USP/SP

Aprovada em 19 de janeiro de 2005

A Deus, por tudo.

Para minha esposa, Cyntia, e para meus pais,
pelo apoio constante em todos os momentos,
pela paciência, pela generosidade,
pelo amor que não conhece medida.

Agradecimentos

Expresso sincera gratidão a todos os que cito a seguir:

– Professor Doutor Valder Nogueira Freire, por ter me guiado nos meandros da pesquisa acadêmica, orientado esta tese, e também por sua compreensão e apoio.

– Professor Doutor Gil de Aquino Farias, pela colaboração em muitos trabalhos desenvolvidos ao longo da graduação e da pós-graduação.

– Professor Doutor Horácio Wagner Leite Alves, da Universidade Federal de São João del Rei, por seu precioso auxílio no estudo e aplicação de métodos ab initio em moléculas e cristais de L-Alanina.

– Professor Doutor José Roberto Leite (*in memoriam*), Professora Doutora Luísa Scolfaro, pelas medidas experimentais utilizadas nesta tese.

– Professor Doutor Antônio Tadeu Lino, da Universidade de São Paulo, por ter dedicado parte de seu tempo me instruindo na utilização do software WIEN2K, em São Paulo.

– Professor Doutor Sylvio Canuto, pelo suporte no uso do software Gaussian03, em São Paulo.

– Professor Doutor Benildo Sousa Cavada, do BioMol-Lab/UFC, pela oportunidade de conhecer o mundo da bioquímica.

– Coordenador da Pós-Graduação em Física, Professor Doutor José Soares de Andrade Júnior, e o vice-coordenador, Professor Doutor Josué Mendes Filho.

– Todos os professores que conheci e com os quais aprendi muito durante a graduação, o mestrado e o doutorado.

– Os colegas estudantes da graduação, mestrado e doutorado, em particular Francisco Franciné Maia Jr., Marcelo Zimmer Sampaio Flores, Teldo Anderson da Silva Pereira, e Ricardo Pires dos Santos.

– Aos meus irmãos, que me ajudaram em tantos momentos.

"Ne la profonda e chiara sussistenza \ de l'alto lume parvermi tre giri \ di tre colori e d'una contenenza;

e l'un da l'altro come iri da iri \ parea reflesso, e 'l terzo parea foco \ che quinci e quindi igualmente si spiri.

Oh quanto è corto il dire e come fioco \ al mio concetto! e questo, a quel ch'i' vidi, \ è tanto, che non basta a dicer 'poco'.

O luce etterna che sola in te sidi, \ sola t'intendi, e da te intelletta \ e intendente te ami e arridi!

Quella circulazion che sì concetta \ pareva in te come lume reflesso, \ da li occhi miei alquanto circunspetta,

dentro da sé, del suo colore stesso, \ mi parve pinta de la nostra effige: \ per che 'l mio viso in lei tutto era messo.

Qual è 'l geomètra che tutto s'affige \ per misurar lo cerchio, e non ritrova, \ pensando, quel principio ond' elli indige,

tal era io a quella vista nova: \ veder voleva come si convenne \ l'imago al cerchio e come vi s'indova;

ma non eran da ciò le proprie penne: \ se non che la mia mente fu percossa \ da un fulgore in che sua voglia venne.

A l'alta fantasia qui mancò possa; \ ma già volgeva il mio disio e 'l velle, \ sì come rota ch'igualmente è mossa,

l'amor che move il sole e l'altre stelle."

Paradiso XXXIII, 145, Dante Alighieri

"Qu'est-ce que cela fait? Tout est grâce"

Journal d'un curé de campagne, Georges Bernanos

Resumo

São apresentados aqui cálculos de primeiros princípios realizados para a obtenção de propriedades ópticas e eletrônicas da molécula e do cristal de L-alanina. No caso da molécula, foi efetuada a otimização da geometria para três conformações e usando três métodos diferentes: aproximação de Hartree-Fock na base 6-31++G(d,p), aproximação de Hartree-Fock na base 6-311++G(3d,3p) e teoria do funcional da densidade (funcional de troca e correlação B3LYP) na base 6-31++G(d,p). A partir da otimização das geometrias para diferentes conformações, foram obtidas a energia total, momentos de dipolo e quadrupolo, polarizabilidades, propriedades termodinâmicas, modos normais de vibração, espectros Raman, infravermelho e VCD, níveis de energia eletrônicos e orbitais HOMO e LUMO, com comparações com resultados experimentais ao longo do trabalho. Para o cristal de L-alanina, a geometria dos átomos na célula unitária foi otimizada usando as aproximações LDA e GGA, determinando-se a estrutura de bandas, massas efetivas, função dielétrica, absorção, refletividade e índice de refração. Estes dados são usados na investigação do espectro de luminescência do cristal de L-alanina puro e dopado com manganês. Os cálculos *ab initio* permitem associar os picos de fotoluminescência no visível a processos de natureza excitônica relacionados a níveis de polaron e impurezas aprisionadoras de portadores. Calculando as transições vertical e adiabática entre os estados excitados e o estado fundamental de uma molécula de L-alanina simples na forma zwitteriônica, o pico estreito da fotoluminescência no ultravioleta é atribuído a transições intramoleculares nas moléculas de L-alanina fracamente interagentes dentro do cristal, o que deixa uma assinatura molecular específica do aminoácido. Já o estudo da fotoluminescência integrada do cristal dopado com Mn^{2+} revela um forte *quenching* da luminescência provocado pela presença do íon metálico nos interstícios da célula unitária. Resultados de cálculos *ab initio* preliminares indicam que tal quenching está relacionado ao modo como a distribuição de energias excitônicas muda quando o íon é inserido num interstício da célula unitária.

Abstract

Ab initio calculations for the molecule and crystal of L-alanine are presented. Geometry optimizations were performed for three L-alanine molecular conformers using three different methods: Hartree-Fock approximation with a 6-31++G(d,p) basis, Hartree-Fock approximation with a 6-311++G(3d,3p) basis and Density Functional Theory (B3LYP exchange-correlation functional) with a 6-31++G(d,p) basis. From the geometry optimizations, total energies, dipole and quadrupole moments, polarizabilities, thermodynamical properties, normal modes, Raman, infrared and VCD spectra, energy levels and frontier molecular orbitals were obtained and comparisons with experimental results were carried out. For the L-alanine crystal, geometry optimization was performed within the framework of DFT (LDA and GGA), and band structures, effective masses, dielectric function, absorption, reflectivity and refraction index were calculated. Those results were employed to investigate the photoluminescence spectra of undoped and Mn-doped L-alanine crystals. The *ab initio* results allow assignment of the photoluminescence peaks in the visible region to lattice-related processes of exciton nature associated with polaron levels and defect trapping centers for carriers. By evaluating the vertical and adiabatic transitions between the ground state and excited states of a single L-alanine molecule in the zwitterion form, the very thin photoluminescence peak in the ultraviolet region is assigned to intramolecular transitions in the weakly interacting L-alanine molecules forming the crystals, being a signature of the type of the crystalline amino acid. In the case of Mn-doped alanine crystal, the integrated photoluminescence intensity is shown to be dramatically quenched by the intersticial manganese, with a decrease greater than 65% for higher doping. Preliminar *ab initio* calculations indicate that this quenching is related to the change of exciton energy levels due to the charge redistribution in the unit cell when manganese ions are present.

Sumário

1 Introdução p. 17

1.1 Do genoma ao proteoma . . . . . p. 17

1.2 Metaloproteínas e atividade biológica . . . . . p. 23

1.3 Proteínas, aminoácidos e aplicações em biotecnologia e ciências dos materiais . . . . . p. 26

1.4 Breve histórico dos métodos ab initio . . . . . p. 33

1.5 Estado fundamental e estados excitados . . . . . p. 39

1.6 L-Alanina . . . . . p. 43

1.7 Escopo da presente tese . . . . . p. 52

2 Cálculos ab initio para a molécula de L-alanina p. 55

2.1 Definições iniciais . . . . . p. 55

2.2 Conformação I . . . . . p. 62

2.2.1 Convergência . . . . . p. 62

2.2.2 Geometria . . . . . p. 65

2.2.3 Propriedades eletrônicas e vibracionais . . . . . p. 76

2.2.3.1 Análises de população . . . . . p. 81

2.2.3.2 Modos normais de vibração . . . . . p. 85

2.2.3.3 Espectros Raman e IR . . . . . p. 91

2.2.3.4 Depolarizações Raman . . . . . p. 93

2.2.3.5 Espectro VCD . . . . . p. 95

2.2.3.6 Níveis de energia e orbitais moleculares . . . . . p. 97

2.3 Conformação II . . . . . p. 103
2.3.1 Convergência . . . . . p. 103
2.3.2 Geometria . . . . . p. 106
2.3.3 Propriedades eletrônicas e vibracionais . . . . . p. 115
2.3.3.1 Análises de população . . . . . p. 120
2.3.3.2 Modos normais de vibração . . . . . p. 125
2.3.3.3 Espectros Raman, IR, depolarizações Raman e VCD . p. 129
2.3.3.4 Níveis de energia e orbitais moleculares . . . . . p. 134
2.4 Conformação zwitteríon . . . . . p. 139
2.4.1 Convergência . . . . . p. 139
2.4.2 Geometria . . . . . p. 142
2.4.3 Propriedades eletrônicas e vibracionais . . . . . p. 151
2.4.3.1 Análises de população . . . . . p. 156
2.4.3.2 Modos normais de vibração . . . . . p. 160
2.4.3.3 Espectros Raman, IR, depolarizações Raman e VCD . p. 165
2.4.3.4 Níveis de energia e orbitais moleculares . . . . . p. 172
2.5 Sumário do capítulo . . . . . p. 180
2.5.1 Conformação I . . . . . p. 180
2.5.2 Conformação II . . . . . p. 182
2.5.3 Conformação zwitteríon . . . . . p. 185

3 Cálculos ab initio para o cristal de L-alanina p. 191
3.1 Estrutura cristalina da L-alanina . . . . . p. 191
3.2 Otimização da geometria . . . . . p. 196
3.3 Propriedades optoeletrônicas na aproximação LDA . . . . . p. 204
3.3.1 Densidade de estados parcial . . . . . p. 214
3.3.2 Propriedades ópticas . . . . . p. 221

3.4 Propriedades optoeletrônicas na aproximação GGA . . . . . p. 228

3.4.1 Densidade de estados parcial . . . . . p. 235

3.4.2 Propriedades ópticas . . . . . p. 241

3.5 Luminescência do cristal de L-alanina . . . . . p. 249

3.6 Dopagem do cristal com Mn^{2+} . . . . . p. 255

3.7 Sumário do capítulo . . . . . p. 265

3.7.1 Otimizações de geometria . . . . . p. 265

3.7.2 Estrutura de bandas e propriedades optoeletrônicas . . . . . p. 267

3.7.3 Luminescência do cristal de L-alanina puro . . . . . p. 271

3.7.4 Quenching da luminescência no cristal de L-alanina dopado com Mn . . . . . p. 273

4 Conclusões e Perspectivas p. 277

Anexo A – Fundamentos teóricos p. 285

A.1 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . . p. 285

A.2 O método autoconsistente de Hartree-Fock . . . . . p. 288

A.2.1 Orbitais de *spin* . . . . . p. 288

A.2.2 Produtos de Hartree e determinantes de Slater . . . . . p. 290

A.2.3 As equações de Hartree-Fock . . . . . p. 292

A.2.4 Teoremas de Koopman e Brillouin . . . . . p. 297

A.2.5 Orbitais espaciais . . . . . p. 299

A.2.6 Equações de Roothaan . . . . . p. 301

A.2.7 Bases de funções . . . . . p. 307

A.2.8 Erro de superposição de conjuntos de base . . . . . p. 312

A.2.9 Análises de população e valores esperados . . . . . p. 312

A.3 Propriedades moleculares e interações de moléculas com radiação . . . . p. 316

A.3.1 Cálculo de propriedades vibracionais e termodinâmicas em moléculas . . . . . p. 316

A.3.2 Estados atômicos, regras de Hund, hibridização de orbitais, orbitais HOMO e LUMO . . . . . p. 321

A.3.3 Princípio de Franck-Condon . . . . . p. 325

A.3.4 Fluorescência e fosforescência . . . . . p. 327

A.3.5 Espectros infravermelho e Raman . . . . . p. 331

A.4 Espectro VCD . . . . . p. 337

A.5 Métodos derivados da aproximação de Hartree-Fock . . . . . p. 339

A.6 Teoria do funcional da densidade . . . . . p. 342

A.6.1 Funcionais da densidade eletrônica . . . . . p. 342

A.6.2 O teorema de Hellmann-Feynman . . . . . p. 345

A.6.3 Os teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . . p. 347

A.6.4 O método de Kohn-Sham . . . . . p. 355

A.6.5 A aproximação de densidade local (Local Density Approximation - LDA) . . . . . p. 361

A.6.6 A aproximação de densidade de spin local (Local-Spin-Density Approximation - LSDA) . . . . . p. 366

A.6.7 Funcionais corrigidos pelo gradiente e funcionais híbridos . . . . p. 367

A.6.8 Efeitos relativísticos em moléculas . . . . . p. 374

A.6.9 Solvatação . . . . . p. 375

A.7 Cristais . . . . . p. 379

A.7.1 Definições básicas e teorema de Bloch . . . . . p. 379

A.7.2 Integração sobre a zona de Brillouin . . . . . p. 387

A.7.3 Densidade de estados . . . . . p. 389

A.8 Pseudopotenciais . . . . . p. 391

A.8.1 Ondas planas ortogonalizadas e pseudopotenciais . . . . . p. 391

A.8.2 Pseudopotenciais de norma conservada . . . . . p. 396
A.8.3 Pseudopotenciais ultramacios . . . . . p. 407
A.8.4 Ondas aumentadas projetoras . . . . . p. 410
A.8.5 Algumas diretrizes para a geração de pseudopotenciais . . . . . p. 413
A.9 Cálculos ab initio em sistemas periódicos . . . . . p. 419
A.10 Cálculo de propriedades ópticas em cristais . . . . . p. 430
A.11 Sumário . . . . . p. 434

Anexo B – Artigos publicados ou submetidos p. 437

Lista de Figuras p. 441

Lista de Tabelas p. 453

Referências p. 463

Bibliografia p. 463

Apêndice – Unidades Atômicas p. 481

1 Introdução

1.1 Do genoma ao proteoma

Iniciado oficialmente nos anos 90, o projeto Genoma Humano [1] tinha como objetivos identificar todos os genes (entre vinte e vinte e cinco mil) e seqüenciar os (aproximadamente) três bilhões de pares de bases nitrogenadas do ADN (ácido desoxirribonucléico, em inglês, DNA - DeoxyriboNucleic Acid) humano. Para analisar a enorme quantidade de dados obtida, foi necessário o desenvolvimento de novas ferramentas de análise bioinformática, motivando o intercâmbio de recursos e tecnologias entre os setores público e privado.

O genoma é todo o ADN de um organismo, incluindo seus genes. Estes últimos contêm a informação para fabricar as proteínas de que o organismo vivo necessita. Tais proteínas determinam, entre muitas outras coisas, a aparência do ser vivo, a eficiência de seu metabolismo, e o modo como responde a infecções. O genoma também traz profundas implicações sobre a resposta do organismo ao meio.

O ADN é feito basicamente a partir de quatro bases nitrogenadas: adenina (A), timina (T), citosina (C) e guanina (G), e de um açúcar, a desoxirribose (ver Fig. 1). A ordem dessas quatro letras no DNA determina a transcrição de proteínas que irão construir e governar o metabolismo de um ser vivo.

Uma seqüência rascunho e a análise preliminar do genoma humano foram publicadas em fevereiro de 2001 e em abril de 2003 em várias edições das revistas *Nature* e *Science* [2]. O conhecimento dos efeitos das variações de ADN entre indivíduos pode levar a maneiras novas e revolucionárias de diagnosticar, tratar e prevenir milhares de desordens. O estudo do ADN de organismos não-humanos pode ajudar no desenvolvimento de medicamentos, plantas e animais geneticamente modificados para a agricultura e a pecuária, novas formas de produção de energia, processamento de informação e gerenciamento racional dos

recursos naturais (interação homem - meio ambiente).

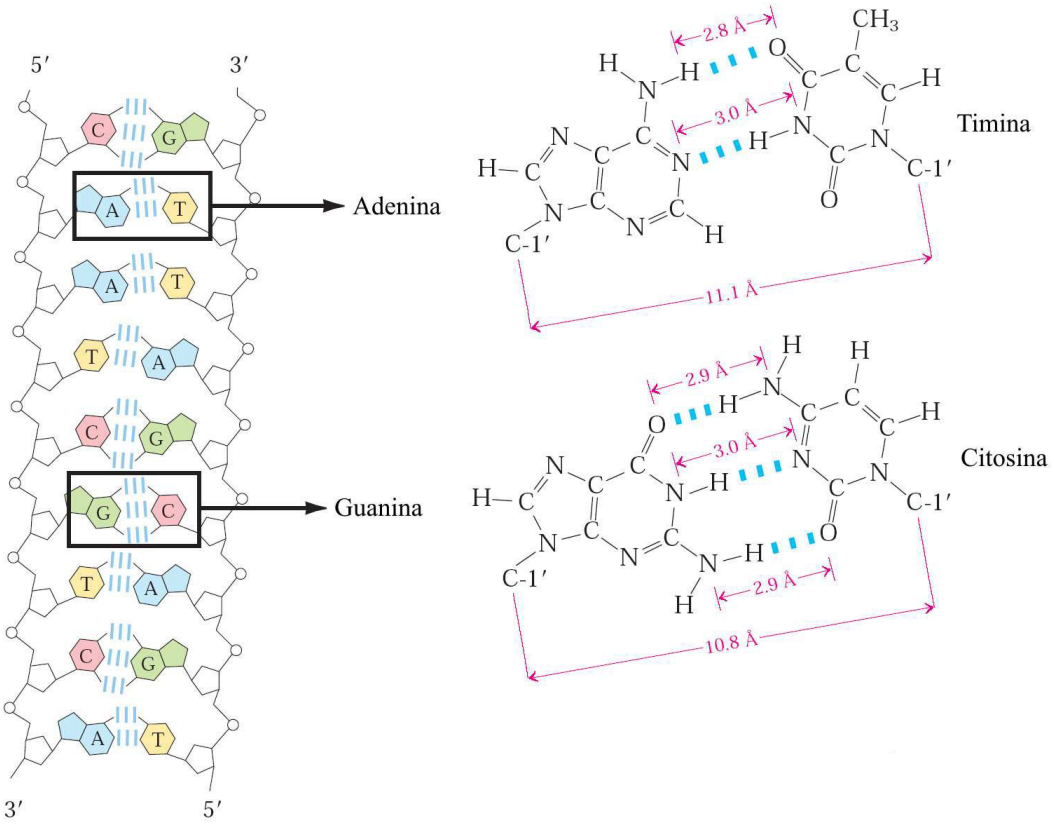


Figura 1: Padrões de ligações de hidrogênio nos pares de base do ADN e tamanhos característicos [3].

Seguindo o projeto do Genoma Humano, o projeto Proteoma Humano [4] pretende deslindar os segredos das proteínas, porquanto as pistas para a cura de muitas doenças pode não estar nos genes, mas nas proteínas que estes codificam (para se ter uma idéia, existem cerca de 2000 medicamentos desenvolvidos pelo homem, os quais se baseiam em aproximadamente 500 proteínas conhecidas).

A estrutura tridimensional das proteínas é bastante complexa e pode ser caracterizada em quatro níveis de organização estrutural: níveis primário, secundário, terciário e quaternário:

1. A estrutura primária representa o arranjo linear dos aminoácidos individuais na seqüência protéica. Proteínas são, basicamente, polímeros de aminoácidos ligados por ligações peptídicas.

2. A estrutura secundária descreve a arquitetura local dos segmentos lineares da cadeia polipeptídica (por exemplo, hélice α, folha β) sem considerar a conformação das cadeias laterais. Outro nível de organização estrutural, recentemente introduzido, é a estrutura

supersecundária, que descreve a associação de elementos estruturais secundários através de interações de cadeia lateral, os assim chamados "motivos".

3. A estrutura terciária revela a topologia global da cadeia polipeptídica dobrada.

4. A estrutura quaternária descreve o arranjo de subunidades separadas ou monômeros dentro da proteína funcional.

Devido a notável capacidade das cadeías polipeptídicas se dobrarem *in vivo* e *in vitro*, é fato atualmente aceito que a maior parte dos aspectos que envolvem a arquitetura das proteínas e sua estabilização derivam diretamente das propriedades da seqüência particular de aminoácidos que compõem a cadeia polipeptídica (ou seja, a estrutura primária). Essas propriedades incluem as características individuais das cadeias laterais de cada resíduo e a influência da espinha dorsal polipeptídica na conformação da proteína. Somente com base nesta informação a estrutura tridimensional de uma proteína pode ser compreendida.

Em geral, apenas 20 aminoácidos são encontrados nas proteínas obtidas da natureza (ver Fig. 2), embora existam mais de 100 aminoácidos conhecidos e algumas proteínas apresentem aminoácidos raros.

As propriedades físico-químicas das cadeias laterais, tais como tamanho, forma, hidrofobia, carga e capacidade de formar ligações tipo ligação de hidrogênio, variam muito. A estrutura de um aminoácido típico é mostrada na Fig. 3. Pode-se distinguir na estrutura o chamado carbono α, que se liga de modo covalente aos grupos amina e carboxila. Estes são grupos fracamente ácidos ionizáveis (com a amina protonada), os quais existem sob equilíbrio protônico em solução, com pK 2 ou 10, respectivamente. Também ligado ao carbono α está um átomo de hidrogênio e uma cadeia lateral de tamanho variável. É esta cadeia lateral, chamada também de grupo R, que diferencia os aminoácidos entre si. Conforme varia o pH do meio, um aminoácido pode ser carregado positiva ou negativamente, ou ainda assumir uma forma neutra.

Partindo de uma solução fortemente ácida, o próton do ácido carboxílico sofrerá ionização, e o aminoácido terá a sua carga efetiva variando de +1 a 0 se o pH for aumentando aos poucos. Entrando na região de pH básico, o próton do grupo -NH_3^+ passa a sofrer ionização, e a carga efetiva do aminoácido tende para -1. Em solução neutra (pH 7), o grupo carboxila existe na forma COO^- e o grupo amina como NH_3^+. Como o aminoácido neutro forma, em tais condições, um dipolo elétrico, ele é chamado de zwitteríon (íon dipolar, betaína). A existência de um zwitteríon depende do meio (em solução há três

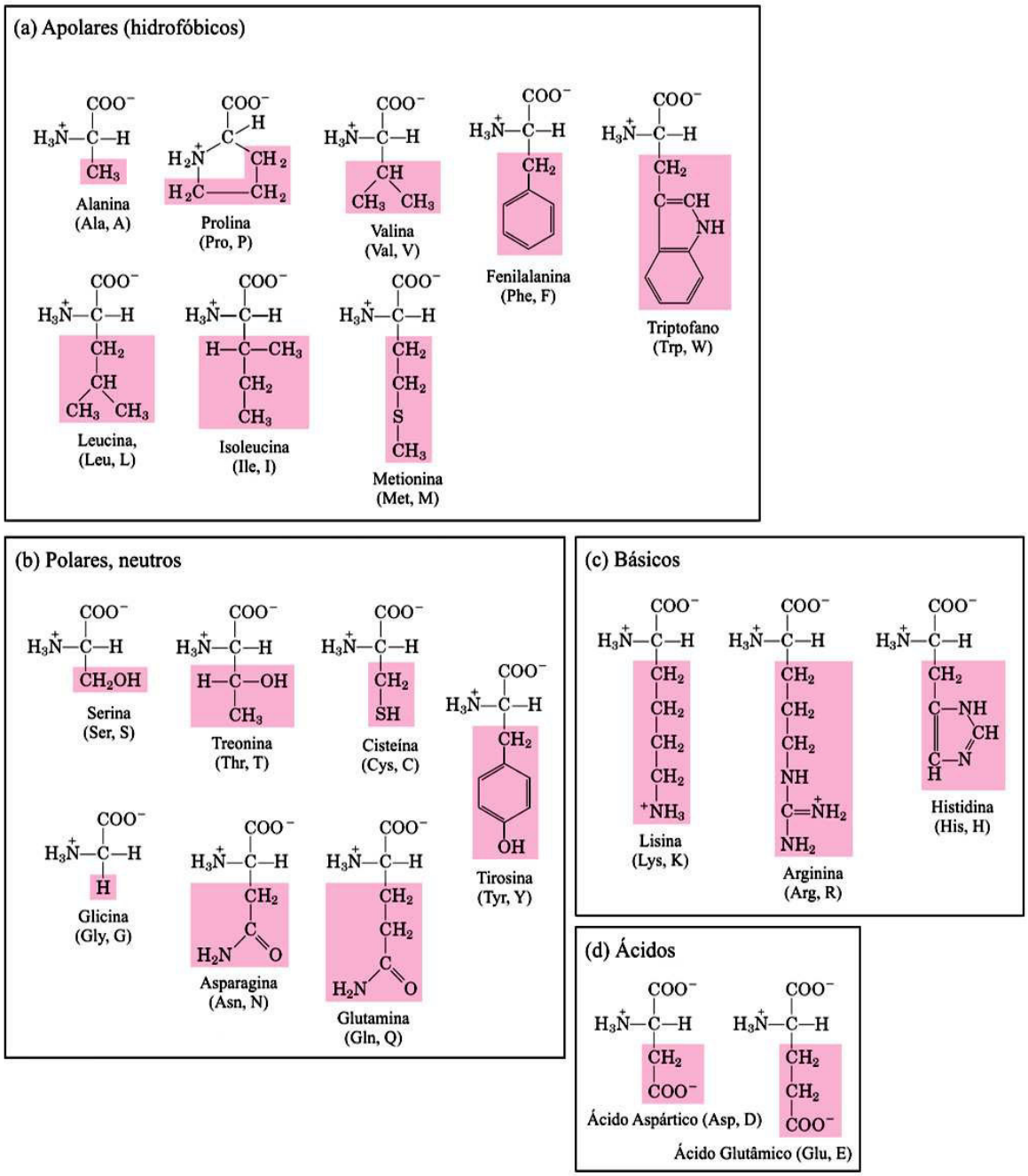


Figura 2: Os 20 aminoácidos que formam os blocos de construção da maior parte das proteínas podem ser classificados como (a) apolares, (b) polares ou neutros, (c) básicos e (d) ácidos. Destaque para as cadeias laterais [3].

formas zwitteriônicas, dependendo da acidez ou alcalinidade do meio). Há evidências sugerindo que em geral os aminoácidos em fase gasosa não existem na forma zwitteriônica. Tal configuração é estável apenas apenas em soluções e sólidos [5, 6].

A flexibilidade conformacional dos aminoácidos é um fato agora bem estabelecido tanto experimental [7, 8, 9, 10, 11, 12] como teoricamente [13, 14]. Tal liberdade, no caso da glicina, fez com que por 15 anos existisse uma contradição entre os experimentos [7, 8] e cálculos *ab initio* na aproximação de Hartree-Fock [15] para a conformação de mais baixa energia da glicina neutra. A disputa que surgiu [10] foi rapidamente resolvida [11, 16] em favor da teoria, o que reforçou a utilidade de cálculos *ab initio*.

A glicina na fase gasosa não é zwitteriônica, como provaram medidas de pressão de sublimação, espectroscopia de massa e microscopia de microondas [7, 8, 11, 17, 18, 19, 20]. Zwitteríons formam ligações de hidrogênio na forma $\mathrm{N-H^+ - - - O^- - C}$, as quais desempenham um papel importante na determinação das estruturas de cristais de aminoácidos. Pontes de hidrogênio típicas em sistemas de aminoácidos diluídos em água são $\mathrm{-COO^- - - - H_3^+ - N-}$, $\mathrm{-COO^- - - - H_2O}$ e $\mathrm{-NH_3^+ - - - OH_2}$. Como as ligações de hidrogênio criadas entre zwitteríons são muito fortes, suas possíveis conformações estruturais são limitadas apenas a configurações energeticamente estáveis [6, 21, 22].

A presença dos grupos amina e carboxila deixa as proteínas em solução resistentes a mudanças de pH, tornando-as importantes tampões biológicos.

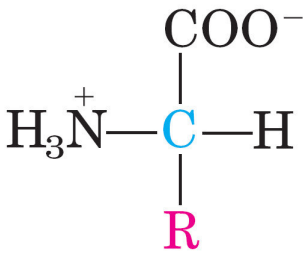


Figura 3: Estrutura geral de um α-aminoácido. Esta estrutura é comum a todos os aminoácidos comumente encontrados nos seres vivos, excetuando-se a prolina. O grupo R ou cadeia lateral (em vermelho) ligado ao carbono α (em azul) é diferente para cada aminoácido.

Os aminoácidos também são moléculas quirais (exceto pela glicina). Por possuir quatro grupos diferentes conectados, o carbono α é assimétrico. As duas possíveis configurações para o carbono α formam isômeros que são a imagem um do outro refletida em um espelho (enantiômeros). A propriedade física que diferencia os enantiômeros é a direção na qual eles giram a luz plano-polarizada. Os dois enantiômeros são diferenciados em dextrógiros (D, R, +) caso a polarização da luz seja girada no sentido horário, e levógiros (L, S, −) se o giro for oposto. Soluções contendo um excesso de uma das duas for-

mas enantiomórficas são opticamente ativas. Uma solução contendo concentrações iguais dos enantiômeros é chamada de mistura racêmica e é opticamente inativa.

Característica fundamental dos aminoácidos é sua capacidade de polimerização em peptídeos e proteínas. Os grupos carboxila e amina podem interagir, formando uma ligação covalente e liberando uma molécula de água (ligação peptídica). Em solução aquosa, o equilíbrio da reação de formação de ligações peptídicas favorece a hidrólise das ligações. Por esta razão, sistemas biológicos devem formar as ligações peptídicas de modo indireto e com gasto de energia.

As estruturas e abreviações dos 20 aminoácidos encontrados comumente nas proteínas aparecem na Fig. 2. Todos os aminoácidos, menos a prolina, possuem grupos amina e carboxila livres. Dentre as várias maneiras usadas para classificar os aminoácidos, a mais útil é baseada na polaridade das cadeias laterais. Temos então aminoácidos com cadeias apolares ou hidrofóbicas, aminoácidos neutros, mas polares, aminoácidos ácidos (que possuem carga líquida negativa em água) e aminoácidos básicos (com carga líquida positiva em meio com pH neutro). Os aminoácidos apolares incluem todos os que possuem cadeia lateral alquila (alanina, valina, leucina e isoleucina), bem como a prolina (com sua estrutura cíclica pouco usual), metionina (um dos dois aminoácidos com enxofre) e dois aminoácidos aromáticos, fenilalanina e triptofano. Já os aminoácidos polares eletricamente neutros (glicina, serina, asparagina, glutamina, treonina, tirosina, cisteína) apresentam grupos R que podem formar ligações de hidrogênio com a água, sendo mais hidrossolúveis que os aminoácidos apolares em geral (há exceções, por exemplo, a tirosina é o aminoácido menos solúvel em água entre os 20 aminoácidos, enquanto a prolina é bastante solúvel. A alanina é tão solúvel em água como a arginina e a serina). Os dois aminoácidos ácidos são o ácido aspártico e o ácido glutâmico, que apresentam cada um grupo carboxila na cadeia lateral. Esses aminoácidos carregados negativamente desempenham papéis importantes nas proteínas. Muitas proteínas que ligam íons metálicos com propósitos funcionais ou estruturais possuem sítios de ligação metálico contendo uma ou mais cadeias laterais de aspartato e glutamato. Os grupos carboxila também podem agir como nucleófilos em certas reações enzimáticas e podem participar em uma variedade de interações de ligação eletrostáticas. Por fim, três aminoácidos possuem cadeia lateral com carga líquida positiva. São os aminoácidos básicos, histidina, arginina e lisina. As cadeias laterais da arginina e da lisina, protonadas em condições fisiológicas, participam de interações eletrostáticas em proteínas.

Foram realizados diversos trabalhos usando modelos contínuos para representar a

solvatação de aminoácidos em água. As limitações desta abordagem são várias: a estrutura molecular do solvente é ignorada e o solvente é modelado como um meio dielétrico contínuo infinito que envolve uma cavidade contendo uma molécula do soluto. O dielétrico contínuo é caracterizado por sua constante dielétrica (também chamada de permissividade relativa), cujo valor é obtido experimentalmente a partir do solvente colocado à mesma temperatura e pressão da solução, e efeitos quânticos são ignorados. Mais recentemente, cálculos *ab initio* feitos com base em um tratamento mais detalhado das interações com as moléculas de água procuraram esclarecer os efeitos do solvente sobre a estrutura e o espectro vibracional desses aminoácidos. Especificamente para a L-alanina, existem os trabalhos de Jalkanen *et al.* [23], Frimand *et al.* [24] e Tajkhorshid *et al.* [25].

As estruturas cristalinas dos aminoácidos preservam características moleculares, e podem ser empregadas para o estudo de interações entre moléculas. Tal característica é relevante especialmente para a biologia, onde as macromoléculas de interesse formam sistemas fechados com grupos polares a apolares [26]. Além disso, a maior parte (90%) dos fármacos produzidos possuem formulação particulada, em geral na forma de cristais [27]. A produção desses particulados, por conseguinte, implica na cristalização a partir de soluções do fármaco. No processo de cristalização são definidas várias características físico-químicas da substância cristalizada, tais como forma, tamanho, pureza química, estabilidade, biodisponibilidade, solubilidade, dopagem e taxa de dissolução. Daí a relevância, tanto do ponto de vista experimental como do teórico, da caracterização de cristais de aminoácidos. A forma dos cristais e sua pureza ainda não conseguem ser controladas de modo satisfatório, e os processos de crescimento e nucleação ainda não são bem entendidos [28]. Quando se lembra que os processos bioquímicos se desenrolam em meio aquoso, o modo distinto como as moléculas biológicas se comportam nos estados cristalino e diluído em água não pode ser ignorado.

1.2 Metaloproteínas e atividade biológica

A presença de pequenas concentrações de metais em biomoléculas desempenha um papel fundamental. Vários íons metálicos são essenciais para o metabolismo de seres vivos (Zn, Cu, Fe, Na, K, Mg, Ca). Alguns desses íons ativam cascatas de enzimas e se responsabilizam pelo equilíbrio dinâmico celular, equilibrando cargas elétricas de macromoléculas orgânicas no meio celular e equilibrando a pressão osmótica, impedindo o colapso da célula [29, 30]. Muitas proteínas retêm íons metálicos em caráter permanente ou transitório. Esses íons desempenham uma variedade de papéis nas metaloproteínas: trans-

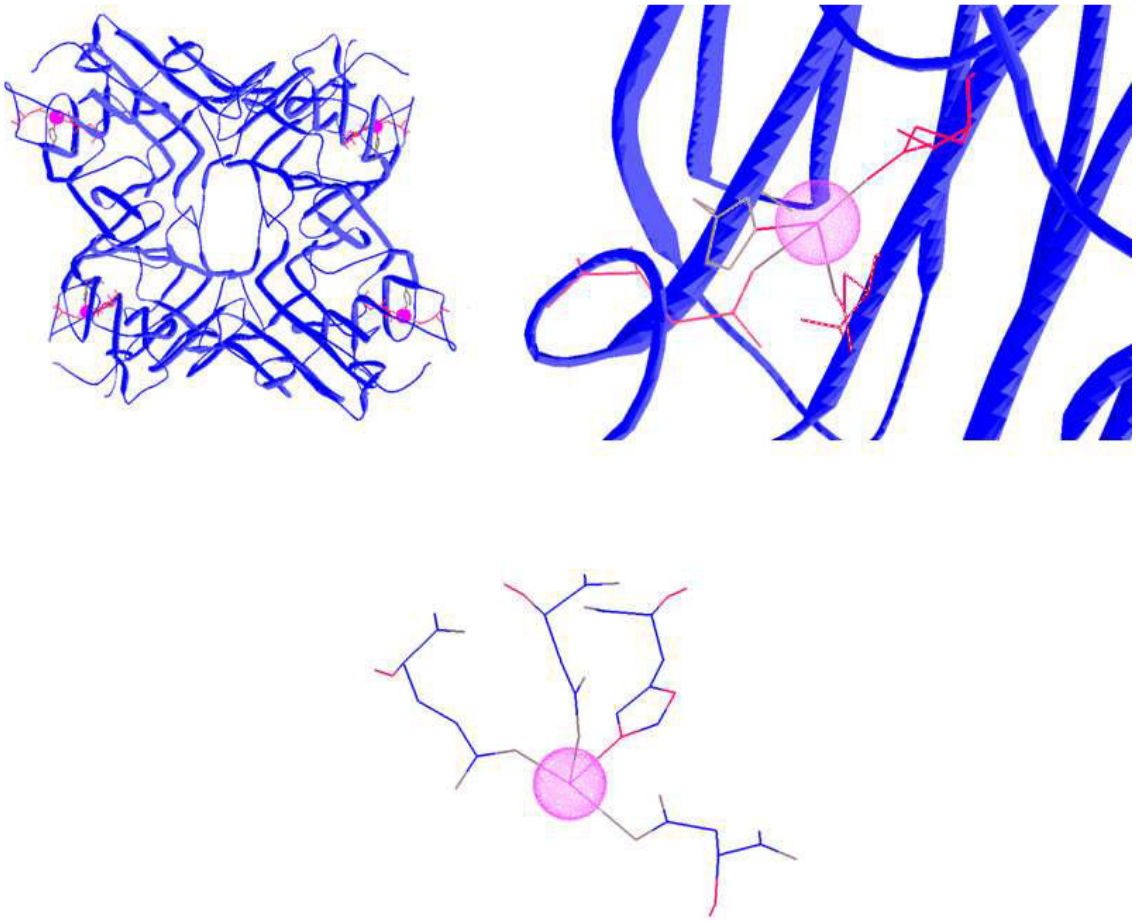


Figura 4: Representação da lectina extraída de sementes de Canavalia brasiliensis complexada com Mn (esferas rosadas) e cálcio [31]. Da esquerda para a direita: *Ribbons* do tetrâmero da lectina com indicação dos sítios de Mn; ampliação do sítio de ligação ao Mn em uma das cadeias da lectina; ligação dos aminoácidos glutamato-8, aspartato-10, aspartato-19 e histidina-24 ao manganês.

ferência de elétrons, conservação da estrutura protéica, retenção de oxigênio, formação de radicais hidróxido coordenados, fixação de substratos, e catálise eletrofílica. Nos últimos anos tornou-se evidente que as metaloproteínas também desempenham papel importante no controle de expressão da informação genética. Tais proteínas retiram quantidades estequiométricas de traços de íons metálicos e sofrem mudanças conformacionais que produzem notáveis diferenças em suas habilidades de se ligarem a sítios específicos do ADN ou do ARN (ácido ribonucléico) de um organismo. Os efeitos fisiológicos da ligação de metaloproteínas a, ou sua liberação por, ácidos nucléicos incluem resistência aumentada a metais pesados, controle de caminhos de absorção e armazenamento de ferro, reconhecimento de sinais bioquímicos no ARN de retrovírus, controle de eventos no desenvolvimento de vertebrados e reconhecimento de hormônios esteróides. Minerais presentes em altas concentrações, como Na^+, K^+ e Mg^+ podem desempenhar importantes papéis na estabi-

lização de ácidos nucléicos, mas é improvável seu uso amplo na regulação dos genes. As metaloproteínas ilustram o nível de complicação das interações entre metais e aminoácidos [32]. O modo como o oxigênio se liga de modo reversível ao grupo heme da mioglobina e da hemoglobina é um exemplo disso [29, 30]. Metais atuam como co-fatores (compostos químicos essenciais para a ação de uma enzima, mas não fazem parte do sítio onde se dá a catálise) de diversas enzimas, as quais se dividem geralmente em classes cujas atividades estão relacionadas a presença de metais. A Fig. 4 ilustra como um metal fica ligado a um aminoácido em uma proteína. Em tempos recentes, proteínas que transportam metais do meio extracelular para o interior das células têm recebido considerável atenção [30].

Através da ressonância paramagnética nuclear e ressonância dupla nuclear eletrônica, vem sendo possível investigar sítios iônicos de metais paramagnéticos em cristais de proteínas [33]. No caso específico do Mn, cuja interação com a l-alanina é estudada na presente tese, as proteínas Smf1 e Smf2 efetuam o seu transporte na espécie Saccharomyces cerevisae. A enzima PMR1, da família ATPase do tipo P, localiza-se no complexo de Golgi onde acumula altas concentrações de íons de Mn. Nos mamíferos, as proteínas Nramp1 e Nramp2 possuem elevado grau de homologia com as Smf1 e Smf2, respectivamente. Sabe-se agora que a Nramp2 complementa a função da Smf em leveduras mutantes, ao mesmo tempo em que a Nramp1 é incapaz de exercer esse papel. Por esta razão foi sugerido que a Nramp2 pode estar envolvida no transporte de Mn celular [30]. Entre as metaloproteínas encontradas na natureza, as que possuem Mg(II), Ca(II) e Zn(II) são as de maior abundância e com maior número de trabalhos publicados a respeito [34].

Questões relevantes para o entendimento de como agem as metaloproteínas é o modo como são capazes de selecionar um cátion específico de metal na mistura iônica em que estão dissolvidas, e porque os íons metálicos preferem ligar-se nas proteínas tipicamente em meios esféricos internos em centros de alto contraste hidrofóbico. A resposta para essas questões pode depender de estudos da interação de íons metálicos com aminoácidos [35]. Pesquisas em cristais de aminoácidos com dopagens diversas (Fe, Cu e Zn) foram realizadas tendo como objetivo a compreensão das diferentes funções desses íons nos complexos metal-aminoácidos, e suas diferentes interações. Usando ressonância paramagnética eletrônica (*Electronic Paramagnetic Ressonance* - EPR) e ressonância dupla nuclear eletrônica (*Electronic Nuclear Double Ressonance* - ENDOR), foram feitos estudos da L-alanina dopada com cobre, os quais revelaram detalhes sobre a ocupação de sítios por impurezas no cristal [36, 37, 38, 39, 40].

Também foi efetuado um estudo da L-alanina dopada com ferro, combinando EPR,

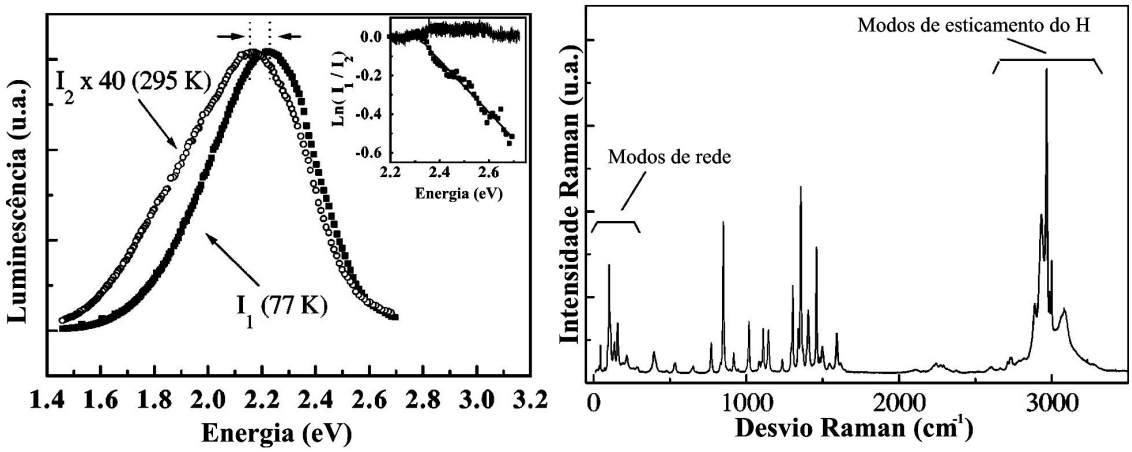


Figura 5: Esquerda: Medidas de luminescência normalizada para cristais de de L-alanina dopados com 1% de Fe, obtidas a 77 K e 295 K [41]. Direita: Espectro Raman na configuração $a(b,b)\bar{a}$ para um cristal de L-alanina não-irradiado a temperatura ambiente [41]. Modos em torno de 2900 cm^{-1} originam-se do estiramento intra-molecular dos átomos de hidrogênio do grupo metila. Já os modos em torno de 100 cm^{-1} são oriundos das vibrações da rede devido a ligações de hidrogênio entre moléculas através do grupo amônia.

luminescência e espalhamento Raman ressonante (*Ressonant Raman Scattering* - RRS) [41] (ver Fig. 5). Os resultados indicaram que os íons metálicos nos cristais de L-alanina parecem localizar-se em sítios intersticiais, como propuseram Takeda *et al.* [37].

1.3 Proteínas, aminoácidos e aplicações em biotecnologia e ciências dos materiais

Com os avanços no domínio da nanotecnologia, aproximamo-nos cada vez mais das escalas naturais de tempo e espaço em que ocorrem os fenômenos fundamentais que constituem os processos biológicos. Começam, então, a aparecer espontaneamente pontes ligando as mais diversas disciplinas: física, química, bioquímica, biologia, bioinformática, etc. As ferramentas teóricas e experimentais dos mais diversos ramos do conhecimento começam a ser usadas para ajudar no progresso da investigação desses fenômenos.

Existe uma notável convergência entre as tecnologias sintéticas e físicas e o mundo da biologia molecular que abrirá oportunidades sem precedentes para a criação novas biomoléculas funcionais. Os sistemas biológicos apresentam uma complexidade de arquitetura com ordem hierárquica em escalas de distância maiores que as que podem ser alcançadas atualmente em sistemas sintéticos. As estruturas complexas da biologia são formadas através do auto-arranjo de componentes moleculares, intermediada através de interações supramoleculares específicas programadas na própria estrutura desses compo-

nentes. O ápice desse processo é o crescimento e a diferenciação de células vivas e sua integração em tecidos, orgãos, sistemas e organismos biológicos.

Nas últimas décadas, a pesquisa básica sobre a estrutura de macromoléculas começou a esclarecer os princípios estruturais subjacentes à especificidade única dos sistemas orgânicos. Embora tal processo esteja longe de completar-se, a informação obtida a partir desses estudos fez com que a comunidade científica adquirisse uma compreensão dos princípios físicos relevantes que conduzem o auto-arranjo de estruturas biológicas. Pode-se prever a utilização dos mesmos princípios para o projeto e construção de materiais que apresentam a especificidade e funcionalidade única das biomoléculas que ocorrem na natureza.

Um exemplo ilustrativo deste *crossover* entre biologia e a ciência de novos materiais é o uso de nanopartículas metálicas ou semicondutoras com tamanho da ordem de 10 a 100 Å juntamente com macromoléculas biológicas (ácidos nucléicos, proteínas). A similaridade de tamanhos dessas estruturas pode permitir uma integração entre a nanotecnologia e a biologia, levando a avanços sem precedentes no diagnóstico de doenças, terapêutica direcionada, biologia molecular e biologia celular [42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52]. Espera-se que nanocristais ultrafinos sejam amplamente empregados em biotecnologia e aplicações médicas para separar biomateriais, para identificação de substâncias através de ação antigênica, diagnósticos, e transporte de medicamentos (*drug delivery*).

A fluorescência é uma ferramenta amplamente utilizada em biologia como forma de rastrear o composto desejado, seja para estudo da farmacodinâmica, seja para monitoração de processos celulares *in vivo* ou do desenvolvimento de culturas celulares, como fungos e células cancerosas. A iniciativa de medir mais indicadores biológicos simultaneamente impõe novas demandas às amostras usadas nestes experimentos. No entanto, os materiais comumente utilizados apresentam capacidades de absorção limitadas porque seu espectro de absorção é muito estreito ou porque o início de tal processo não pode ser controlado facilmente. Por exemplo, cristais semicondutores *bulk* possuem um amplo espectro de absorção. O único problema é que o mesmo é plano demais e, portanto, difícil de ajustar numa certa faixa de comprimentos de onda. Já os corantes orgânicos possuem picos de absorção bem distintos os quais, infelizmente, tendem a ser assimétricos e pouco controláveis. Para piorar o quadro, experimentos usando corantes orgânicos são limitados a ensaios de curta duração por causa do baixo tempo de fluorescência dessas substâncias. Tais corantes não são adequados para períodos longos de observação usando microscopia fluorescente e confocal. Muitas vezes é difícil ou impossível registrar imagens fluorescentes

de boa resolução enquanto as sondas orgânicas coloridas se apagam durante o ajuste do foco.

Em contraste, pontos quânticos combinam o amplo espectro de absorção de um cristal semicondutor com os picos de absorção bem definidos de um corante orgânico, além de apresentar tempos de fluorescência mais longos e brilho mais intenso. Finalmente, estas nanoestruturas podem ser fabricadas de modo a produzir linhas de emissão gaussianas em qualquer freqüência no visível ou infravermelho passíveis de excitação por lâmpada de mercúrio.

Inicialmente, pontos quânticos sintetizados quimicamente não foram empregados em aplicações bioquímicas por não serem solúveis em água. Uma vez que foram desenvolvidos tratamentos para tornar as superfícies dos pontos quânticos hidrofílicas, abriram-se as portas para possíveis aplicações na área de obtenção de imagens biológicas *in vivo*. Apesar disso, os pontos são instáveis em condições de acidez ou salinidade, agregando-se facilmente em meios ácidos ou isotônicos. Logo, é difícil produzir biomoléculas conjugadas a pontos quânticos porque estas, em sua maioria, encontram-se em condições isotônicas *in vivo*. As moléculas que podem ser conjugadas são poucas: streptavidina, oligopeptídeos, e alguns anticorpos.

Para superar tal dificuldade, Alivisatos *et al.* [53, 54] usaram um revestimento de sílica/siloxano para criar pontos quânticos de ZnS revestidos com CdSe solúveis em água e altamente estáveis contra agregação, embora seu método permita apenas a fabricação de pequenas quantidades (miligramas) por vez. Zou *et al.* [55] obtiveram a silanização de nanopartículas de silício, produzindo pontos quânticos revestidos com SiO_2. Tais pontos exibem notável estabilidade e apresentam potencial para fácil manipulação. Li *et al.* [56] prepararam nanopartículas de sílica porosa para aplicações em controle de liberação de medicamentos. As nanopartículas produzidas foram aplicadas como portadores para estudar o comportamento de liberação controlada do corante azul brilhante F, o qual foi inserido no interior e na superfície das nanopartículas. Este corante foi liberado vagarosamente em uma solução líquida ao longo de 1140 min, em comparação com os 10 min normalmente obtidos para nanopartículas de SiO_2. Além disto, observou-se que valores baixos de pH e baixas temperaturas aumentaram o tempo de liberação do corante. Recentemente, nanopartículas de $CaCO_3$ revestidas com SiO_2 foram fabricadas, abrindo novas possibilidades para o desenvolvimento de aplicações biológicas [57].

Uma abordagem recente para o problema da hidrofobia dos pontos quânticos é o emprego de encapsulamento em micelas. A micela é um ligante químico simples consistindo

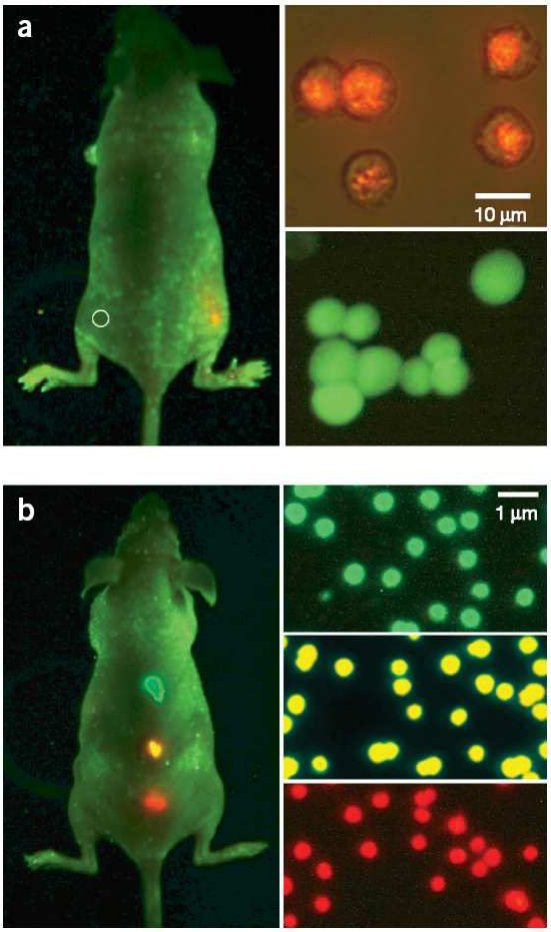


Figura 6: Sensibilidade e multiplicidade de cores no uso de pontos quânticos para obtenção de imagens *in vivo*. (a,b): sensibilidade e comparação espectral entre células cancerosas marcadas com pontos quânticos e células marcadas com proteínas fluorescentes (a), e obtenção simultânea de imagem *in vivo* de microcontas codificadas com pontos quânticos (b). As imagens do lado direito em (a) mostram células cancerosas marcadas com pontos quânticos (laranja, acima) e células marcadas com proteínas fluorescentes (verde, embaixo). Aproximadamente mil das células marcadas com pontos quânticos foram injetadas no flanco direito de um rato, enquanto o mesmo número de células marcadas com proteína fluorescente foram injetadas no flanco esquerdo (círculo) no mesmo animal. Similarmente, as imagens do lado direito em (b) mostram microcontas codificadas com pontos quânticos (0.5 μm) emitindo nas cores verde, amarela ou vermelha. Aproximadamente um ou dois milhões de contas de cada cor foram injetadas sob a pele do animal em três pontos adjacentes [44].

de duas partes: uma região hidrofóbica e outra hidrofílica. Empresas farmacêuticas empregam micelas como revestimento para medicamentos dotados de qualidades hidrofóbicas. Dubertret *et al.* [50] fabricaram pontos quânticos de ZnS revestidos com CdSe e encapsularam-nos dentro do interior hidrofóbico de micelas usadas comumente para entrega de medicamentos e diagnóstico por imagem. Após um processo de purificação, eles conseguiram injetar os pontos quânticos em células embrionárias de Xenopus (uma espécie de sapo), atingindo concentrações da ordem de até 109 pontos quânticos em uma única célula.

Os processos de diferenciação das células de um embrião em rápido processo de divisão celular tornam o embrião altamente sensível a mudanças físicas e químicas do meio. O fato de que a presença de um número considerável de pontos quânticos não perturbou o processo de divisão celular é uma notícia promissora para o estudo do desenvolvimento embrionário. Observou-se no experimento que quatro horas depois da fertilização, após os pontos quânticos se dispersarem pelo citoplasma, ocorre uma súbita relocalização dos mesmos em torno do núcleo, sinalizando o início da atividade de transcrição. Graças aos pontos quânticos, o estudo também comprovou que nos primeiros estágios do desenvolvimento do Xenopus não existe síntese de RNA, ou seja, não ocorre transferência de informação contida no DNA do embrião e, conseqüentemente, síntese das proteínas necessárias para o seu desenvolvimento. Nestes estágios, o embrião utiliza proteína e RNA fornecidos pela mãe. Uma vez, no entanto, que o embrião efetua sua 12^a divisão celular (4000 células), seu próprio RNA passa a controlar a síntese de proteínas.

Gao *et al.* [44] descreveram o desenvolvimento de sondas multifuncionais nanoparticuladas baseadas em pontos quânticos semicondutores ZnS-CdSe com marcadores de células cancerosas em animais vivos. O design estrutural desses marcadores envolve o encapsulamento de pontos quânticos luminescentes dentro de um revestimento polimérico e a ligação deste polímero a ligantes marcadores de tumor e funcionalidades para transporte específico de medicamentos. Estudos *in vivo* de células de câncer de próstata humano crescidas em ratos indicam que as sondas baseadas em pontos quânticos se acumulam nos tumores em virtude da maior permeabilidade e capacidade de retenção de sítios tumorais e através da ligação de anticorpos a biomarcadores específicos na superfície das células cancerosas. Usando ao mesmo tempo a injeção subcutânea de células cancerosas marcadas com pontos quânticos e a injeção sistêmica de sondas multifuncionais baseadas em pontos quânticos, foram obtidas imagens precisas e coloridas de células cancerosas *in vivo*, abrindo novas possibilidades para obtenção de imagens ultra-sensíveis e multiplexadas de alvos moleculares *in vivo*.

Usando ainda a capacidade das células vivas de reconhecimento molecular, foram feitos contatos elétricos seletivos com neurônios [58, 59]. Contatos de pontos quânticos de CdS agem como fotodetectores, permitindo comunicação com as células usando comprimentos de onda preciso. Processos de difusão de receptores laterais de neurotransmissores mostraram que apenas um ponto quântico interage por sítio de receptores de glicina, de modo que a microscopia eletrônica desses receptores confirma a entrada destes na sinapse por difusão.

Uma idéia promissora consiste em tentar acoplar lectinas vegetais às micelas. As lectinas são de origem não imune e têm a capacidade de se ligar reversivelmente a carboidratos, ou seja, não modificam quimicamente os receptores (carboidratos) aos que se ligam [60]. Sabe-se que este tipo de proteína se une a seus açucares receptores através de ligações de hidrogênio e forças de Van Der Walls. É fato conhecido também que em células tumorais existem diferenças estruturais marcantes. Glicoproteínas existentes na membrana celular de células cancerígenas podem ter formas distintas em comparação com as de células sadias. Muitos genes que codificam enzimas do tipo glicosiltransferases são sujeitos a modificações que ocasionam mudanças pós-transducionais diferentes, ou seja, glicanos que deveriam ser incorporados em estruturas protéicas de uma forma, são inseridos de outra, concorrendo para a formação de uma célula anômala [61].

Pelo fato de as lectinas se ligarem a açúcares presentes em membranas celulares de uma maneira bastante específica, estas podem, em alguns casos, ser utilizadas como excelentes marcadores, podendo, até mesmo, serem marcadores específicos para determinados tipos de células cancerígenas. Pode-se mencionar o exemplo da jacalina, lectinas de sementes de jaca que tiveram sua estrutura cristalográfica em complexo com antígeno T [62] determinada.

Os polipeptídeos (polímeros formados a partir de aminoácidos) são excelentes candidatos para a fabricação de biomateriais por conta de sua biocompatibilidade e pelo fato de serem biodegradáveis. Materiais baseados em peptídeos podem ter suas seqüências de aminoácidos programadas e é fácil controlar seu comprimento e estequiometria. Instruções de montagem minuciosas podem ser codificadas em seqüências de peptídeos, e o uso de biopolímeros para a construção de materiais avançados a partir de polipeptídeos é uma possibilidade real [63, 64, 65, 66]. Existem trabalhos sobre o emprego de polipeptídeos sintéticos como matrizes para materiais compósitos a fim de fabricar novos materiais para engenharia (plásticos para usos em dispositivos, substitutos de implantes ósseos, filmes para tratamento de queimaduras) com propriedades de interesse. Tal pesquisa pode levar, por exemplo, à criação de um filme plástico capaz de conservar os alimentos frescos limitando a exposição ao oxigênio e matando as bactérias, ao mesmo tempo em que apresenta biodegradação após poucas semanas ou meses.

Materiais baseados em polipeptídeos podem ser preenchidos com enchimentos nanométricos para melhorar suas características mecânicas. O uso desses enchimentos, incluindo argilas inorgânicas e fibras de peptídeos autofabricadas, permite reforçar um material (as propriedades do material nanocompósito não mudam com o acréscimo desses

enchimentos, mas são melhoradas). Fibras de peptídeos já existem na natureza associadas a doenças como o mal Alzheimer e a diabetes tipo II. Numa pessoa com Alzheimer, fibras compridas e rígidas de proteínas são formadas no tecido cerebral porque as proteínas se agregam sem realizar suas funções naturais. Fibras benignas poderiam ser formadas em laboratório e usadas como enchimento em um compósito [65, 66]. Tais materiais baseados em peptídeos são alternativas sustentáveis para materiais baseados em petróleo (um recurso não-renovável) e como base para novas tecnologias de engenharia para produção de uma nova classe de materiais e dispositivos nanoestruturados, como plataformas bioativas para a construção de tecidos e sistemas inteligentes de entrega de fármacos (*Drug Delivery Systems*), bem como, num futuro um tanto mais distante, nanomáquinas moleculares.

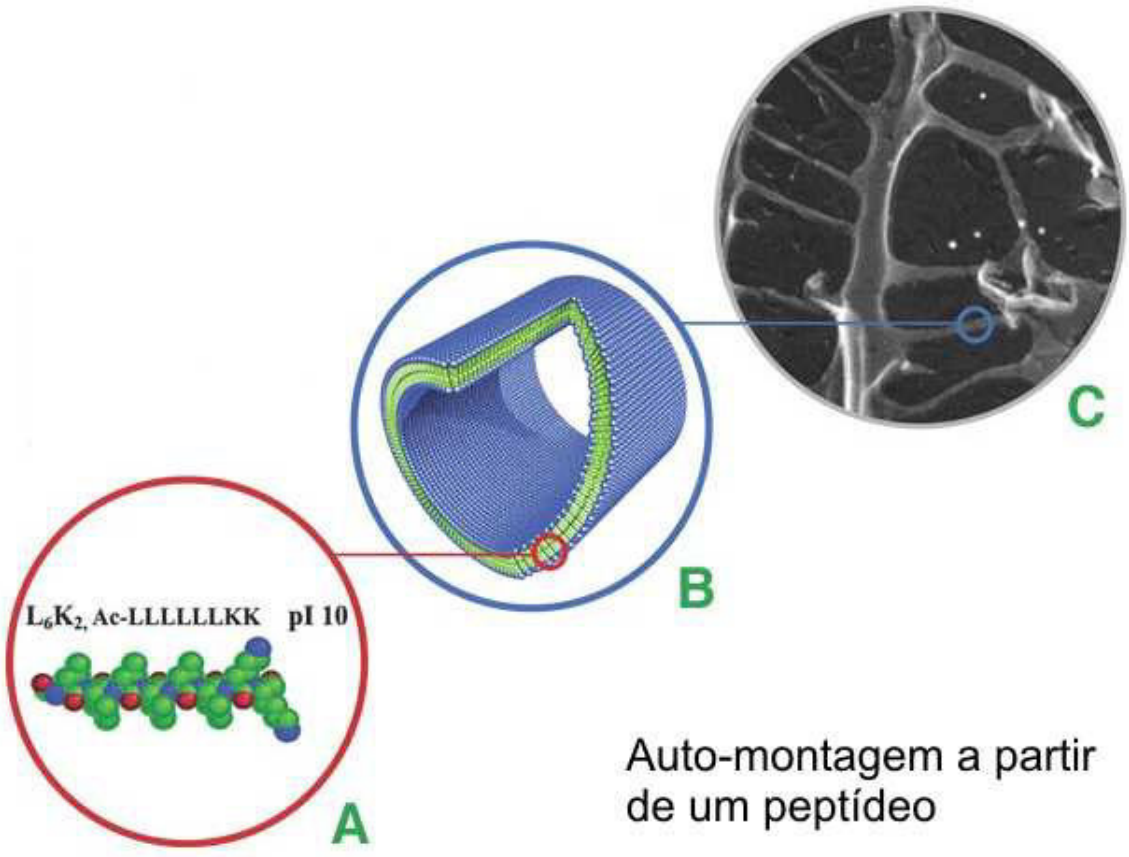


Figura 7: Uso de peptídeos para fabricação de uma nanoestrutura. A: peptídeo. B: nanotubo formado a partir do peptídeo. C: imagem real da estrutura formada pelo peptídeo [67].

Há vários relatos na literatura sobre nanotubos construídos a partir de peptídeos cíclicos artificiais [67, 68]. Os nanotubos construídos nesta técnica apresentam tamanhos de poros ajustáveis, químicas de superfície facilmente modificável, extremidades abertas para empacotar metais, íons ou pequenas moléculas, e facilidade de síntese.

Para compreender melhor todos esses novos sistemas e suas interações básicas, é ne-

cessário uma abordagem que leve em conta os efeitos quânticos relevantes na escala nanométrica. É neste ponto que entra com força a física com suas ferramentas teóricas e experimentais. Partir dos princípios fundamentais que governam o comportamento da matéria para estudar sistemas com muitos elétrons (como os aminoácidos, que são um dos blocos fundamentais da vida), é a essência dos métodos de primeiros princípios, ou métodos *ab initio*, que são a principal ferramenta do presente trabalho.

1.4 Breve histórico dos métodos ab initio

Apesar de os fenômenos elétricos serem conhecidos deste a antiguidade, apenas com a descoberta do elétron, em 1897, por Joseph John Thomson [69, 70], começamos a ter uma compreensão mais profunda de sua importância na descrição da estrutura da matéria. Um pouco antes, Hendrik Anton Lorentz havia modificado a teoria de Maxwell do eletromagnetismo para interpretar as propriedades elétricas e magnéticas das diferentes substâncias em termos do movimento de partículas eletricamente carregadas (o elétron possui carga negativa). Com a descoberta do núcleo de carga positiva por Ernst Rutherford, em 1911 [71], a física clássica deparou-se com o problema da estabilidade do átomo. o qual foi resolvido quando Niels Böhr [72] propôs a quantização do momento angular orbital dos elétrons no hidrogênio (era o ano de 1913). Pela hipótese de Böhr, os elétrons movem-se em torno do núcleo em um conjunto discreto de órbitas circulares com energias bem definidas (quantização da energia). Quando um elétron muda de órbita, é emitido ou absorvido um quantum de radiação eletromagnética, originando um espectro de raias confirmado pelo experimento. A teoria quântica de Böhr, embora errônea sob muitos aspectos, lançou as bases para a descoberta das leis da mecânica quântica, na primeira metade da década de 20, mormente através das notáveis contribuições de Louis de Broglie, Erwin Schrödinger e Werner Heisenberg.

Os elétrons foram cruciais como campo de teste da mecânica quântica. Os experimentos de Otto Stern e Walther Gerlach, realizados em 1921 [73, 74], nos quais átomos eram defletidos por campos magnéticos, foram formulados como testes da aplicabilidade da nova teoria quântica a partículas em campos magnéticos. Pouco depois, Arthur Holly Compton [75] propôs a idéia de que o elétron possui um momento magnético intrínseco com base em observações da convergência de feixes de raios. O acoplamento do momento angular orbital com o *spin* do elétron foi formulado por Samuel Goudschmidt e George Ühlenbeck [76], que consideraram a hipótese aduzida por Compton.

Um dos grandes triunfos da nova teoria quântica foi a explicação da tabela periódica de elementos químicos em termos da ocupação de estados atômicos por elétrons obedecendo ao princípio de exclusão enunciado por Wolfgang Pauli, em 1925 [77]. No início de 1926, Enrico Fermi levou adiante as conseqüências do princípio da exclusão, estabelecendo uma fórmula geral para a estatística de partículas não interagentes, obtendo uma fórmula parecida com a obtida para a estatística de Bose-Einstein [78, 79, 80]. Werner Heisenberg e Paul Dirac, separadamente, discutiram a questão da simetria de troca da função de onda de sistemas formados por várias partículas em 1926 [81, 82]. Juntando a equação de onda relativística de Dirac e as leis da mecânica estatística quântica, os grandes avanços feitos nos anos 20 constituem a base de todas as teorias modernas sobre a estrutura eletrônica da matéria, dos átomos e moléculas isolados até a matéria condensada.

Rapidamente os progressos da teoria levaram a uma melhor compreensão do comportamento dos elétrons em moléculas e sólidos. Usando novas ferramentas, as noções mais fundamentais sobre as ligações químicas em moléculas (como as desenvolvidas por Gilbert Newton Lewis [83] e outros antes de 1920) foram explicadas em termos do comportamento das funções de onda eletrônicas quando os átomos se aproximam. As regras para o número de ligações químicas foram determinadas a partir do fenômeno quântico da deslocalização, o qual permite o compartilhamento de elétrons entre dois ou mais átomos, reduzindo sua energia cinética e tirando vantagem da atração elétron-núcleo.

Para estudar o comportamento dos elétrons na matéria condensada, é necessário resolver um problema de muitos corpos, o qual exige conceitos estatísticos para determinar as propriedades intrínsecas dos materiais no limite termodinâmico. Com o fito de obter resultados quantitativos é necessário fazer várias simplificações e aproximações, sendo a primeira e mais simples a aproximação na qual os elétrons não interagem entre si. Nesta aproximação, não se correlacionam diretamente os movimentos eletrônicos, mas se impõe o princípio da exclusão de Fermi e cada elétron se move em algum tipo de potencial efetivo médio produzido pelos seus companheiros. O estado do sistema é especificado por autoestados independentes de uma única partícula e por números de ocupação, estes últimos determinados no equilíbrio térmico através da estatística de Fermi-Dirac.

Um dos primeiros feitos da nova teoria quântica foi a solução da maior parte dos problemas da teoria clássica de Drude-Lorentz por Wolfgang Pauli e Arnold Sommerfeld [84, 85]. Num primeiro momento, Pauli, em paper submetido no final de 1926 [84], explicou o paramagnetismo através de um modelo de polarização do *spin* de elétrons obedecendo à estatística de Fermi-Dirac. Na ausência de campos magnéticos e para $T = 0\text{K}$, os

elétrons apresentam *spins* emparelhados e preenchem os estados de mais baixa energia até o nível de Fermi, deixando estados vazios acima deste nível. Aumentando um pouco a temperatura ou o campo magnético (ou seja, produzindo excitações energéticas bem menores que as energias eletrônicas características), somente estados eletrônicos próximos do nível de Fermi podem contribuir para a definição de propriedades como condutividade elétrica, capacidade térmica e paramagnetismo. Pauli e Sommerfeld basearam sua teoria dos metais num modelo de gás homogêneo de elétrons livres, que resolveu a maior parte dos problemas da teoria de Drude-Lorentz. No entanto, ainda não estavam claras as conseqüências de incluir os núcleos e, por conseguinte, a periodicidade de uma estrutura cristalina na teoria, elementos que certamente afetariam o comportamento dos elétrons.

Portanto, o passo seguinte foi incluir os efeitos de um potencial periódico sobre os estados quânticos eletrônicos. Foi o que fez Felix Bloch em sua tese. Bloch [86] lançou o conceito de estrutura de bandas a partir da demonstração de um teorema fundamental – o teorema de Bloch – demonstrando que um elétron num cristal pode existir apenas em estados quânticos que são autoestados do operador "momentum cristalino". Com isto, foi resolvido um dos maiores problemas da teoria de condutividade de Pauli-Sommerfeld, a saber, a mobilidade sem empecilhos dos elétrons em uma rede cristalina perfeita, sendo esta propriedade afetada apenas pela presença de perturbações na periodicidade da rede (imperfeições, impurezas, vibrações).

Com base na teoria de bandas foi possível mostrar, a partir do princípio da exclusão de Pauli, que os estados permitidos (o conjunto de estados contidos numa banda) para cada *spin* podem conter, cada um, um número máximo de um elétron por célula unitária do cristal. Rudolf Peierls mostrou a importância do preenchimento de bandas e da presença de "buracos" (lacunas de elétrons nas bandas) para explicar o efeito Hall e certas propriedades dos metais [87, 88]. Contudo, foi somente com o trabalho de Alan Herries Wilson [89, 90] que foram estabelecidos os fundamentos para a classificação teórica de todos os cristais em metais, semicondutores e isolantes:

– Isolantes: apresentam bandas completamente preenchidas e um grande *gap* de energias proibidas separando o estado eletrônico fundamental dos estados excitados.

– Semicondutores: possuem *gap* pequeno, de modo que energias térmicas são suficientes para levar os elétrons a estados excitados. Por conta disso, apresentam condutividade elétrica intermediária entre isolantes e metais.

– Metais: possuem bandas parcialmente preenchidas e não apresentam *gaps* de excitação, de modo que os elétrons podem conduzir eletricidade mesmo a $T = 0K$.

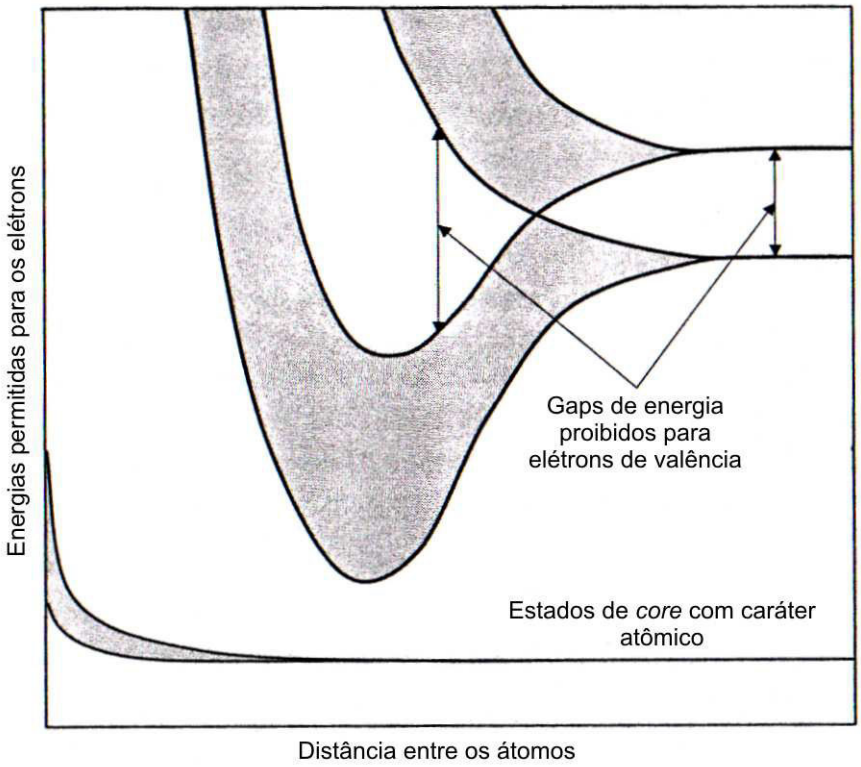


Figura 8: Ilustração esquemática dos níveis de energia eletrônicos, indicando a evolução dos níveis eletrônicos discretos dos átomos isolados para as bandas eletrônicas que se formam quando os átomos se aproximam. Os preenchimento das bandas e os *gaps* proibidos determinam se o material é isolante, semicondutor ou metálico. Figura retirada de [91]

Douglas Rayner Hartree e Egil Hylleraas foram pioneiros no cálculo de propriedades de átomos com vários elétrons usando a mecânica quântica [92, 93, 94]. Hartree introduziu o método do campo auto-consistente, no qual cada elétron se move em um campo médio criado pelos núcleos atômicos e pelos demais elétrons, lançando as sementes de vários métodos numéricos ainda em uso nos dias atuais. Apesar disso, sua abordagem carecia de rigor. Foi só em 1930 que Vladimir Fock [95] publicou os primeiros cálculos empregando funções de onda anti-simétricas, no que hoje conhecemos como método de Hartree-Fock.

Os anos 30 registraram as primeiras formulações da maior parte dos atuais métodos teóricos para cálculo de estrutura eletrônica em sólidos. Entre os primeiros cálculos quantitativos de estados eletrônicos se encontra o trabalho sobre o sódio metálico publicado por Eugene Wigner e Frederick Seitz, publicado em 1933 e 1934 [96, 97], no qual foi empregado o método celular. As bandas de energia eletrônicas foram obtidas em trabalhos separados por John Slater e Wigner e Seitz [97, 98]. Embora a função de onda tenha caráter atômico nas vizinhanças imediatas do núcleo, as bandas calculadas revelaram que os elétrons se comportavam com grande liberdade de movimento no metal, resultado que

se tornou a base de muito do entendimento teórico dos metais com ligações do tipo *sp*.

Uma das grandes dificuldades no trato de sólidos em geral é ajustar a precisão com que os estados eletrônicos serão descritos perto do núcleo e nas regiões de ligação. Slater utilizou ondas planas aumentadas (*Augmented Plane Waves* - APWs) em 1937 [99], usando diferentes conjuntos de base e condições de contorno apropriadas. Ondas planas ortogonalizadas (*Orthogonalized Plane Waves* - OPWs) foram definidas por Conyers Herring em 1940 [100] para levar em conta efeitos de caroço sobre os elétrons de valência. Potenciais efetivos, precursores dos pseudopotenciais, foram introduzidos em vários campos da física (por exemplo, Fermi, em 1934 [101], adotou a técnica para estudar o espalhamento de elétrons por átomos e espalhamento de nêutrons por núcleos). Hans Hellmann desenvolveu uma teoria para elétrons de valência em metais notavelmente similar aos modernos cálculos de pseudopotencial [102, 103]. Embora não fosse possível completar os cálculos para sólidos em geral, o desenvolvimento dos conceitos - juntamente com o trabalho experimental - levou a muitos desenvolvimentos importantes, dentre eles destacando-se o transistor.

Os primeiros cálculos quantitativamente precisos de estrutura de bandas em materiais mais difíceis, como os semicondutores (nestes os estados eletrônicos são bastante diferentes dos estados atômicos originais), começaram a surgir nos anos 50. Apesar do seu sucesso, entretanto, a teoria de bandas até então desenvolvida não levava em conta os efeitos diretos das interações elétron-elétron. Um dos efeitos mais importantes desse tipo de interação foi a explicação do magnetismo da matéria dada por Heisenberg e Dirac [104, 105] em termos da "energia de troca" dos elétrons interagentes, que depende do *spin* e do fato de a função de onda mudar de sinal quando dois elétrons são "trocados" (permutados). Tanto na física atômica quanto na química, sentiu-se a necessidade de descrições mais precisas que fossem além das aproximações de elétrons independentes, tendo em vista a forte correlação em sistemas localizados e os tamanhos típicos das ligações químicas nas moléculas [106].

Na física de matéria condensada, as linhas essenciais traçadas pelo problema das interações elétron-elétron foram expostas por Eugene Wigner e Nevill Mott [107, 108, 109, 110] em termos de transições metal-isolante. Uma maneira de apresentar a questão é contrastar a formação de bandas quando se aproximam os átomos na estrutura cristalina com os efeitos intensos de interação em sistemas isolados (nos quais os átomos se acham muito distantes para que exista *overlap* significativo dos estados eletrônicos). Se o átomo é um sistema de camada aberta, sabe-se que interações coulombianas produzem a separação dos

estados eletrônicos independentes em multipletos, com o estado fundamental dado pelas regras de Hund [111, 112, 113]. Em geral, existe competição entre efeitos "formadores de banda", os quais devem dominar em altas densidades, e efeitos de muitos corpos tipicamente atômicos, dominantes em baixas densidades. O desafio é resolver problemas em densidades intermediárias, nas quais efeitos de banda e efeitos de muitos corpos produzem contribuições de mesma ordem.

O papel da correlação entre elétrons permanece como elemento definidor das grandes questões no campo da determinação de estruturas eletrônicas. Descobertas experimentais, como a existência de materiais supercondutores ou com magnetoresistência gigantesca, estimularam novos desenvolvimentos na teoria de sistemas eletrônicos com alto grau de correlação. Interações podem produzir transições de fase para estados com quebra de simetria, ordem de longo alcance, e outros comportamentos coletivos interessantes.

As últimas décadas do século XX trouxeram promissores desenvolvimentos para aprimorar nossa compreensão da física da matéria condensada. Relevantes contribuições experimentais, como a descoberta dos fulerenos, a fabricação de nanotubos de carbono, a síntese materiais supercondutores em altas temperaturas, o crescimento de nanoestruturas semicondutoras, o emprego de novas tecnologias de microscopia (microscopia de tunelamento, força atômica), abriram as portas para vastos campos de investigação. No aspecto teórico, a teoria da supercondutividade criada por John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer (teoria BCS) [114] influenciou várias áreas da física fornecendo um alicerce para a emergência de fenômenos completamente novos a partir do comportamento cooperativo de sistemas de muitas partículas. Novos métodos para o cálculo de propriedades eletrônicas foram desenvolvidos, dentre os quais os seguintes merecem destaque:

– Teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT) para o estado fundamental e extensões para estados excitados.

– Métodos de Monte Carlo quânticos, que podem lidar diretamente com o sistema de muitos corpos formado por elétrons e núcleos.

– Métodos de muitos corpos perturbativos para o espectro de excitações do sistema eletrônico.

– Avanços computacionais que tornam possíveis cálculos realistas e influenciam decisivamente o desenvolvimento deste campo de pesquisa.

1.5 Estado fundamental e estados excitados

Podemos dividir as propriedades da matéria em dois conjuntos: aquelas que são determinadas a partir do estado fundamental e aquelas definidas pelos estados excitados dos elétrons:

– Estado fundamental: energia de coesão, estrutura cristalina no equilíbrio, transições de fase estruturais, constantes elásticas, densidade de carga, ordem magnética, suscetibilidades dielétricas e magnéticas no caso estático, vibrações dos núcleos e seus movimentos em geral (na aproximação adiabática ou de Born-Oppenheimer), etc.

– Estados excitados: excitações de baixa energia em metais que contribuem para o calor específico, suscetibilidade de *spin* de Pauli, transporte; excitações de alta energia que determinam *gaps* isolantes, propriedades ópticas, espectro de energias para adição e remoção de elétrons, etc.

A razão para esta divisão reside no fato de as energias cinéticas eletrônicas serem bem maiores que as nucleares, de modo que o estado de mais baixa energia para os elétrons determina os movimentos de baixa energia e a distribuição espacial dos núcleos. As diversas formas de matéria são, em larga medida, manifestações do estado fundamental dos elétrons. O movimento dos núcleos, por exemplo, em vibrações da rede cristalina, ocorre em uma escala de tempo muito maior que a dos elétrons, o que justifica a suposição de que, instantaneamente, os elétrons sempre se encontram no estado de mais baixa energia [115, 116].

Como o estado fundamental dos elétrons é crucial para o cálculo das propriedades eletrônicas na matéria condensada, boa parte do trabalho teórico desenvolvido nesta disciplina visa estabelecer métodos adequados e precisos para lidar com o estado fundamental. No presente, a abordagem mais utilizada para cálculo de primeiros princípios do estado fundamental é a teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT) [117, 118, 119].

A estrutura estável dos sólidos é classificada de um modo mais natural através do estado fundamental eletrônico, que determina como os átomos formam ligações. O estado de mais baixa energia eletrônica determina a estrutura espacial dos núcleos, suas cargas e o número de elétrons, exatamente as informações que são o *input* para a equação de Schrödinger do sistema. Considerando a natureza geral das ligações químicas, podemos apontar esquematicamente cinco tipos principais de materiais quanto ao tipo de ligação que se forma entre seus átomos constituintes:

1. Sistemas de camada fechada (*closed-shell*), tais como os gases nobres e os sólidos moleculares, apresentam estados eletrônicos qualitativamente parecidos com os estados dos átomos (ou moléculas) componentes. As bandas formadas não são largas, e as estruturas formadas são sólidos com célula unitária bem compacta (*close-packed*), no caso dos gases nobres, e estruturas complexas, no caso de sólidos formados por moléculas sem simetria esférica. A ligação é muitas vezes descrita como oriunda da fraca atração de Wan der Waals equilibrada pela repulsão criada pelo *overlap* dos estados quânticos eletrônicos. Uma análise mais detalhada revela que outros mecanismos também são relevantes.

2. Cristais iônicos, formados por elementos com eletronegatividades muito diferentes, podem ser caracterizados pela transferência de carga de modo a formar íons de camada fechada, criando estruturas com ânions grandes em um arranjo compacto (hcp, fcc, ou bcc), e pequenos cátions localizados em posições que maximizam a atração coulombiana. Experimentos quantitativos e a teoria mostram, entretanto, que não é possível identificar cargas associadas de modo único a um dado íon. Tais sistemas são isolantes com um *gap* de energia.

3. Sistemas metálicos não apresentam *gaps* de excitação e são excelentes condutores. As bandas de um metal aceitam facilmente números diferentes de elétrons, possibilitando a formação de ligas entre átomos de diferentes valências em estruturas compactas. O gás eletrônico homogêneo é uma excelente aproximação para tais sistemas. Metais de transição são particularmente importantes por suas propriedades mecânicas e magnéticas, bem como por seus efeitos de muitos corpos, os quais proporcionam boa parte dos desafios teóricos a resolver.

4. Ligações covalentes implicam numa mudança radical no caráter dos estados eletrônicos dos átomos isolados. Tal mudança envolve o preenchimento de bandas eletrônicas até o *gap* de energia. Ligações covalentes direcionais criam estruturas abertas, bastante diferentes do empacotamento compacto típico dos outros tipos de ligação. É o que ocorre com materiais semicondutores, por exemplo.

5. Pontes de hidrogênio são freqüentemente identificadas como outro tipo de ligação. O hidrogênio é o único elemento químico sem elétrons de caroço. Seu núcleo, um próton, é atraído mais fortemente por elétrons próximos por conta da ausência da blindagem criada pelos elétrons de caroço em outros elementos. As propriedades da água são fortemente afetadas pela formação de ligações de hidrogênio. Tais ligações também são especialmente importantes para a bioquímica.

Em geral, num dado material, as ligações químicas misturam em diferentes proporções

os cinco tipos acima mencionados.

Por outro lado, para certas estruturas as excitações eletrônicas são o cerne das propriedades eletrônicas da matéria - incluindo condutividade elétrica, propriedades ópticas, excitação térmica de elétrons, fenômenos causados por elétrons extrínsecos em semicondutores, etc. Estas propriedades são governadas pelo espectro de energias de excitação e pela natureza dos estados excitados. Existem dois tipos básicos de excitação: adição ou subtração de elétrons, e excitações que conservam constante o número de elétrons. Como as excitações podem ser considerados rigorosamente como sendo perturbações do estado fundamental, os métodos de teoria de perturbação são não poucas vezes a chave para o entendimento teórico e o cálculo de tais propriedades.

Excitações eletrônicas também se acoplam ao movimento nuclear, levando a efeitos como a interação entre elétrons e fônons. Tal interação afeta os estados eletrônicos (*electronic states broadening*) e implica em fortes efeitos nos metais (uma vez que estes possuem energias de excitação arbitrariamente pequenas, levando a misturas com excitações nucleares de baixa energia). O acoplamento pode produzir transições de fase e novos estados da matéria, como o estado supercondutor.

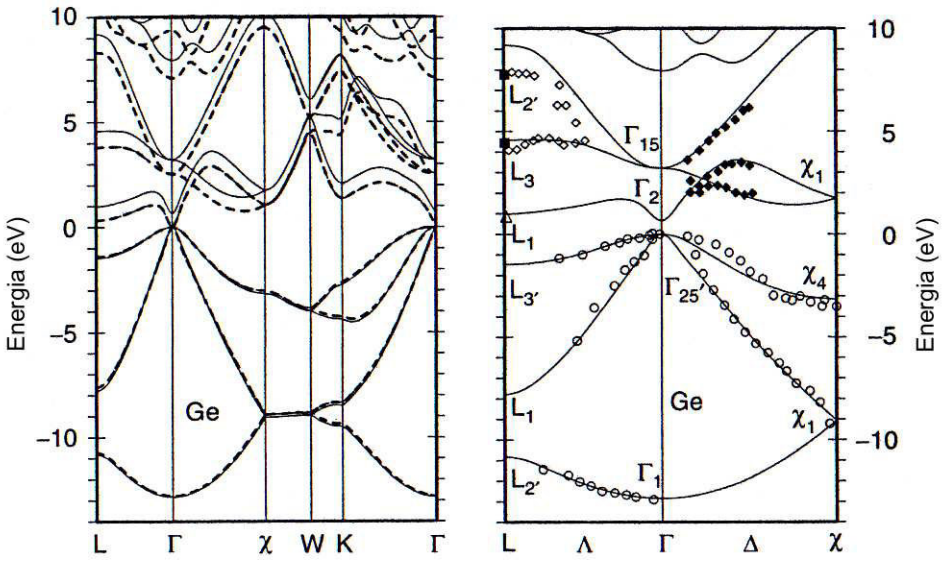


Figura 9: Bandas de "quase-partícula" no germânio calculadas através da aproximação GW com pseudopotenciais e uma base gaussiana [120] comparadas com resultados experimentais (lado direito) obtidos por fotoemissão [121] e fotoemissão inversa [122], e um resultado teórico usando a aproximação LDA (*Local Density Approximation*), indicado pelas linhas tracejadas na figura da esquerda. As bandas LDA ilustram o conhecido problema do *band-gap* que produz *gap* zero para o germânio. Este problema praticamente desaparece quando são usados métodos de muitos corpos ou quando se emprega o funcional de troca exato (EXX).

A despeito dos impressionantes triunfos da teoria DFT para o estado fundamental, esta teoria ainda não é capaz de produzir resultados confiáveis para as excitações. O *gap* fundamental é o ponto chave do problema. Os *gaps* calculados através dos funcionais DFT se encontram bem abaixo dos valores experimentais para praticamente todos os materiais. Obter avanços na teoria de excitações em isolantes constitui boa parte do esforço atual em pesquisa. A obtenção de *gaps* reduzidos não é intrínseca à abordagem DFT e pode ser corrigida através de um tratamento mais apropriado da energia de troca não-local, como o uso de um termo de troca exato (*Exact Exchange* - EXX, ver Ref. [123]) e funcionais híbridos, que incluem características ausentes nos funcionais comumente utilizados. Por exemplo, o funcional EXX produz excelentes valores para os *gaps* sem destruir a precisão do cálculo de energia do estado fundamental se um funcional de correlação local é incluído. Outra opção, computacionalmente muito dispendiosa, é o cálculo de correções perturbativas de muitos corpos (aproximação GW).

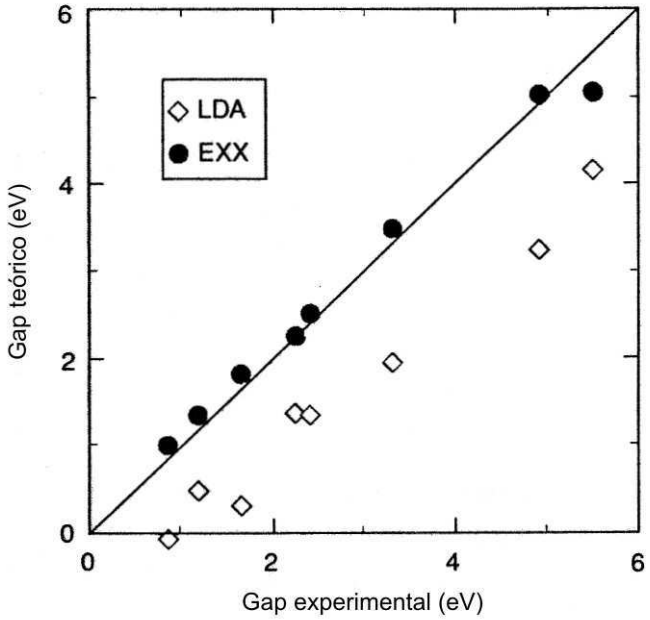


Figura 10: *Gaps* de energia para diferentes semicondutores usando os funcionais da densidade LDA e EXX. Os resultados usando o funcional LDA subestimam os *gaps* na maioria dos cálculos DFT. A teoria do potencial de troca exato exige maior trabalho computacional, mas fornece *gaps* bem próximos dos resultados experimentais. Figura retirada de [124].

Excitações que conservam o número de elétrons podem ser vistas como excitações do tipo elétron-buraco, em que o elétron adicionado interage com a "lacuna" deixada pela remoção de um elétron na banda de valência. A energia do éxciton assim formado é inferior ao *gap* entre as bandas. A medida mais universal de excitações que conservam o número de elétrons é a capacidade térmica, por abranger todas as excitações possíveis

sem distinções. A capacidade térmica a baixas temperaturas é a medida que distingue definitivamente sistemas com *gaps* de energia e sistemas sem *gap*, e a base da distinção entre metais e isolantes. Nos metais, "quase-partículas", excitações de baixa energia que atuam como elétrons fracamente interagentes, fornecem uma descrição bastante adequada do calor específico, da condutividade elétrica e do paramagnetismo de Pauli. Introduz-se, nesta descrição, o conceito de superfície de Fermi, conjunto de pontos no espaço recíproco onde o tempo de vida das "quase-partículas" é infinito e a energia é igual à energia de Fermi. Tal superfície já foi minuciosamente mapeada para muitos cristais metálicos.

As funções dielétricas e a condutividade são as funções resposta mais importantes em física da matéria condensada por serem determinantes para as propriedades ópticas, condutividade elétrica, e muitas outras propriedades interessantes para aplicações tecnológicas. Além disso, os espectros ópticos são, provavelmente, a ferramenta de estudo de excitações mais amplamente utilizada. A formulação fenomenológica das equações de Maxwell na presença de meios polarizáveis ou condutores inclui a função dielétrica $\epsilon(\omega)$ e a condutividade $\sigma(\omega)$, onde ω é uma freqüência complexa. Note-se que o número de elétrons não muda, ou seja, a absorção óptica pode ser vista como a adição simultânea de um elétron e um buraco, os quais podem interagir.

Uma outra abordagem para o cálculo do espectro de excitação para o caso em que o número de elétrons não muda é a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (*Time-Dependent Density Functional Theory* - TDDFT) [125], que fornece, em princípio, uma solução exata para a densidade de carga eletrônica em função do tempo. Tal abordagem vem sendo utilizada juntamente com funcionais de troca e correlação aproximados com considerável sucesso no cálculo de espectros ópticos de sistemas confinados, como moléculas e clusters, e também no cálculo de excitações magnéticas em sólidos.

À medida que a teoria progride e se torna mais acurada, torna-se mais relevante a consideração de efeitos de muitos corpos decorrentes da interação elétron-elétron. Isto não apenas para melhorar as descrições teóricas sobre materiais e fenômenos já conhecidos, como também para prever novas propriedades e fenômenos coletivos fora do alcance das teorias de campo médio.

1.6 L-Alanina

O objeto de estudo da presente tese é o aminoácido α-L-alanina (L significa a forma enantiomórfica levógira), fórmula química $C_3H_7NO_2$. As duas formas enantiomórficas da

alanina são apresentadas na Fig. 11, juntamente com duas perspectivas da molécula de L-alanina. Vale salientar que, de todos os aminoácidos quirais, a alanina é o mais simples e que, na natureza, os aminoácidos apresentam-se na forma levógira.

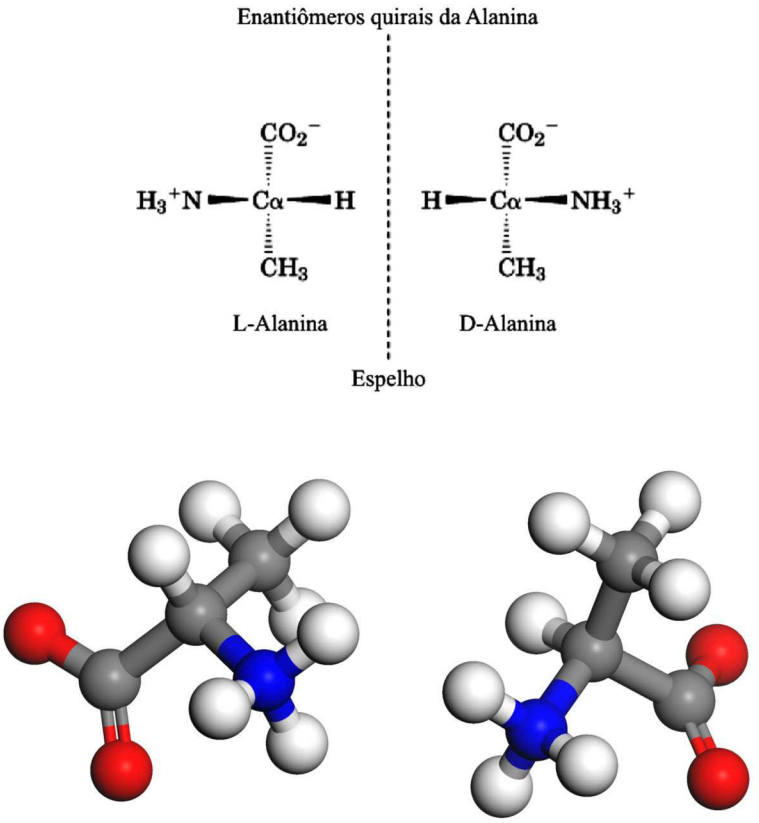


Figura 11: Na parte superior, formas enantiomórficas da alanina, juntamente com (abaixo) duas perspectivas diferentes da molécula de L-alanina (zwitteríon neutro). Os átomos cinzentos são de carbono, os azuis, nitrogênio, os vermelhos, oxigênio e os brancos, hidrogênio.

A alanina é incorporada na cadeia polipeptídica nascente durante a biossíntese protéica em resposta a quatro códons (um códon é uma seqüência de três bases nitrogenadas, ou nucleotídeos): GCU, GCC, GCA e GCG, e representa aproximadamente 8.3% dos resíduos de proteínas que já foram caracterizadas [126]. O resíduo alanil incorporado possui uma massa de 71.09 unidades de massa atômica (ou dalton), um volume de van der Waals de 67 $Å^3$ e uma superfície acessível de 113 $Å^2$ [126]. Resíduos de alanina são muitas vezes variáveis através de várias espécies, sendo muitas vezes substituídos em proteínas homólogas por resíduos de serina, treonina, valina, ácido glutâmico e prolina. A cadeia lateral da alanina consiste num grupo metila. Esta cadeia lateral apolar torna os resíduos de alanina não-reativos quimicamente, relativamente hidrofóbicos e pouco hidrofílicos. Conseqüentemente, 38% dos resíduos de alanina ficam profundamente enterrados nas conformações dobradas das proteínas [126]. Nessas condições, a cadeia lateral de metila sofre rápidas rotações em torno da ligação simples entre o carbono α e o carbono β (o

carbono do grupo CH_3). A alanina possui, dentre todos os resíduos de aminoácidos, a maior tendência para adotar a conformação α-hélice em peptídeos. A ocorrência da alanina em estruturas de proteínas dobradas em α-hélices é duas vezes mais freqüente que em β-folhas e reversões.

No organismo humano, a L-alanina é um aminoácido essencial cuja principal função parece ser o metabolismo do triptofano e da piridoxina. Tem pouca relevância terapêutica, mas é uma importante fonte de energia para os músculos, sistema nervoso central e cérebro e também toma parte na fabricação de anticorpos. Existe alanina no fluido da próstata, e ela pode desempenhar um papel importante na saúde deste orgão [127]. Altos níveis de alanina juntamente com baixos níveis de tirosina e fenilalanina vem sendo associados com o vírus de Epstein-Barr [128] e a síndrome de fadiga crônica [129]. Baixos níveis do aminoácido têm sido encontrados em pacientes com hipoglicemia, diabetes e hepatite alcóolica.

Cao *et al.* [130] otimizaram usando técnicas *ab initio* (método de Hartree-Fock e teoria da perturbação MP2) 13 conformações da alanina, encontrando bom acordo com resultados experimentais. Ellzy *et al.* [131] fizeram medidas do espectro vibracional infravermelho e do espectro de dicroísmo circular vibracional (*Vibrational Circular Dichroism* - VCD) para os zwitteríons α-D-alanina, α-L-alanina, α-D-manose e α-L-manose. Os dados experimentais foram comparados com cálculos de otimização de geometria usando o funcional híbrido B3LYP e a base 6-31G*. A estrutura zwitteriônica da α-L-alanina foi estabilizada pela adição de moléculas de água. O estudo concluiu que a abordagem DFT/B3LYP fornece uma boa descrição do VCD para as moléculas estudadas. Tulip e Clark [132] calcularam os tensores de polarizabilidade e as freqüências normais de vibração para a alanina (e também para a leucina, isoleucina e valina) usando teoria da perturbação do funcional da densidade com um pseudopotencial de ondas planas. Eles verificaram que o comportamento da densidade eletrônica quando são aplicados campos externos depende em larga medida da estrutura da molécula estudada, e não somente dos grupos funcionais constituintes. Os modos normais podem ajudar a diferenciar os diferentes tipos de ligação de hidrogênio intramoleculares e ajudam a explicar a razão de os cálculos mostrarem a leucina estabilizada na forma zwitteriônica mesmo na fase gasosa. O espectro infravermelho calculado mostrou uma notável diferença entre os resultados obtidos para moléculas neutras e zwitteriônicas. Tais diferenças podem ser atribuídas aos diferentes tipos de ligação de hidrogênio e substâncias químicas presentes.

O pioneiro na cristalização da L-alanina foi J. D. Bernal, em 1931 [133], seguido

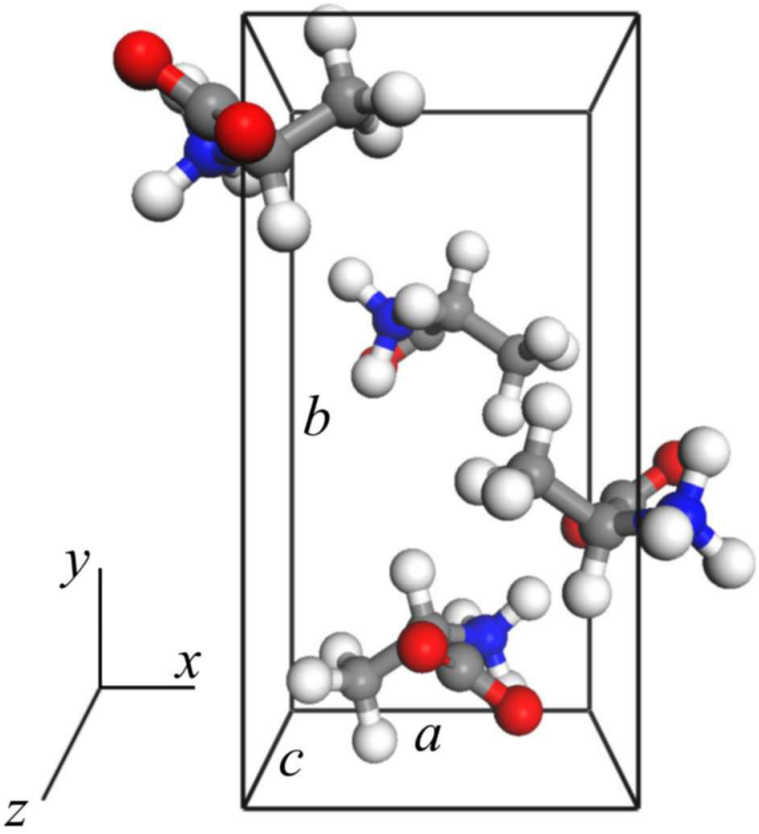


Figura 12: Célula unitária da L-alanina. Os parâmetros de rede são a=6.023 Å, b=12.343 Å e c=5.784 Å, de acordo com experimentos de difração de raios X e difração de nêutrons [134, 135].

por H. J. Simpson *et al.* [134] e R. Destro *et al.* [136]. Os cristais obtidos por esses trabalhos iniciais eram pequenos e não puderam ser usados para investigações ópticas. Mesmo assim, bastaram para determinar a estrutura ortorrômbica do cristal, com grupo de simetria espacial $P212121$ e quatro moléculas por célula unitária. Cristais maiores foram crescidos por Misoguti *et al.* [137], sem que fossem revelados maiores detalhes sobre o modo de crescimento e a qualidade das amostras.

Estudos posteriores [138] detalharam o crescimento em solução e caracterizaram cristais de alanina pura, sendo proposto um modelo preditivo para a forma dos cristais [28]. As amostras de maior qualidade foram conseguidas usando soluções tamponadas e autosemeadura, com cristais crescendo no fundo do recipiente. Os hábitos de crescimento pertencem às famílias {020}, {011} e {120}, segundo o esperado para o sistema ortorrômbico (ver Fig. 13). As maiores faces foram as {120}, que sofriam da existência de degraus múltiplos encadeados e macrodegraus. As menores faces são as {020}, em geral, embora apresentem melhor qualidade óptica.

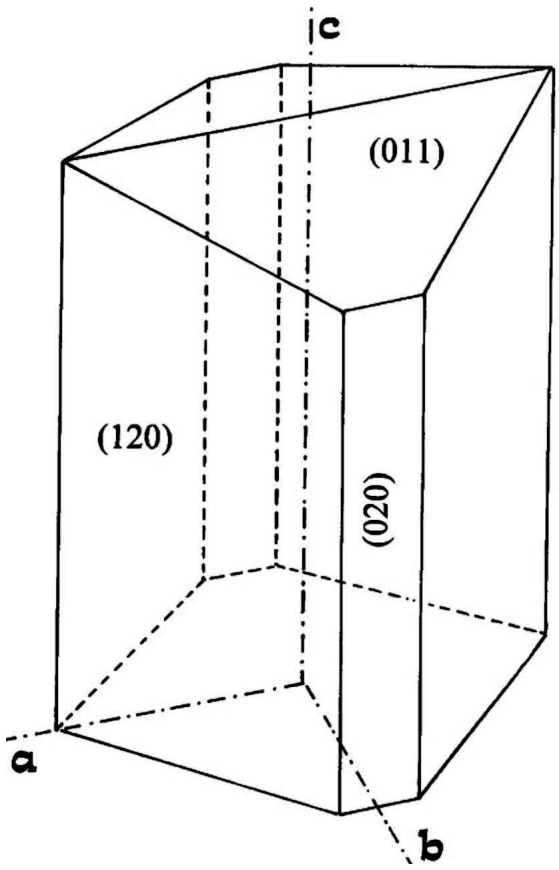


Figura 13: Hábitos do cristal de L-alanina pura, com indicação das faces.

O modo como as moléculas estão dispostas na face de um cristal de aminoácido determina sua energia superficial, enquanto o número de sítios disponíveis determina como se dará a adsorção das moléculas que vão sendo acrescentadas. Apesar de a composição química numa face ser uniforme, as energias superficiais exibidas podem variar por causa dos tipos de grupos funcionais de cada face. É esta a razão pela qual as faces de cristais de aminoácidos apresentam velocidades de crescimento e qualidades ópticas distintas [28, 138].

Uma rede de ligações de hidrogênio envolvendo todas as ligações $N-H---O$ é responsável pela estabilização do cristal de L-alanina. Cada próton do grupo amina é empregado na formação dessas ligações de hidrogênio, duas com o oxigênio número 2 (ver Fig. 14) e uma com o oxigênio número 1, promovendo um pequeno mas relevante aumento no comprimento da ligação $C-O^2$ em relação ao comprimento da ligação $C-O^1$. Uma das ligações $N-H---O^2$ liga as moléculas de alanina entre si formando uma cadeia ao longo do eixo c do cristal, enquanto as outras duas ligações de hidrogênio ligam estas cadeias entre si, configurando uma estrutura tridimensional. Os canais formados ao longo desta rede são ocupados pelos grupos metila (ver Fig. 15). A molécula de L-alanina

no cristal *bulk* forma seis ligações de hidrogênio com as moléculas vizinhas. Todas estas ligações de hidrogênio são aproximadamente idênticas em comprimento [28, 135, 138, 139].

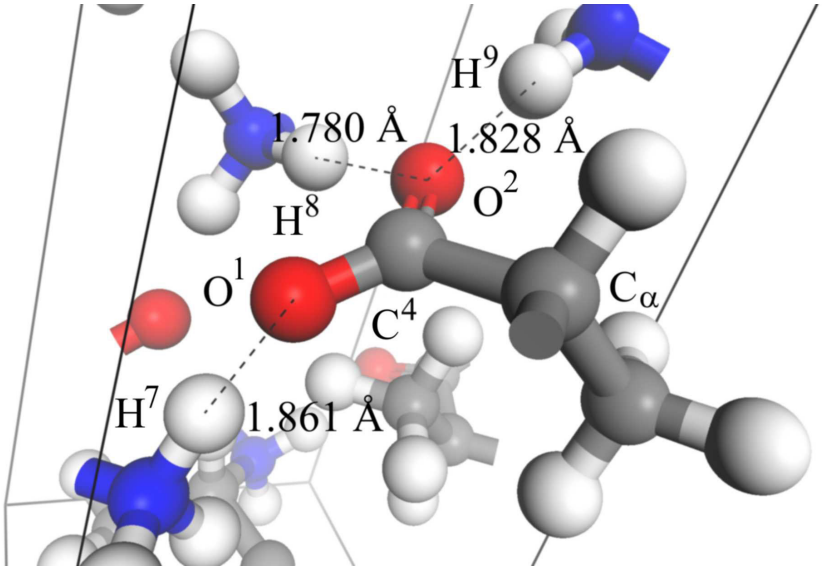


Figura 14: Pontes de hidrogênio formadas pelos átomos de oxigênio no cristal de L-alanina [135].

A cristalização se dá usualmente a partir de uma solução ou a partir de um banho fundido ou térmico, mas algumas vezes formam-se cristais por sublimação a partir da fase gasosa. Diversos aspectos do processo de condensação de vapor são também comuns ao processo de cristalização. Cristais podem ser formados também a partir de soluções de reagentes, que ao mesmo tempo produzem e depositam materiais, como na cristalização hidrotérmica do quartzo. Em alguns aspectos, pode-se enxergar a cristalização como o inverso da decomposição, mas com diferenças essenciais. Por exemplo, a quantidade de partículas presentes durante a decomposição permanecerá a mesma ou diminuirá, ao passo que, na cristalização, o número de núcleos sobre os quais a substância se deposita pode aumentar constantemente. Além disso, enquanto na decomposição poucas vezes ocorre resistência apreciável ao processo de transferência de substância através da interface entre as duas fases, o mesmo não se aplica ao caso da cristalização.

O processo de cristalização consiste de duas etapas, que, via de regra, acontecem ao mesmo tempo, mas que podem em alguma medida ser controladas de modo independente. A primeira etapa é a formação de pequenas partículas ou núcleos e a segunda etapa é o crescimento desses núcleos. Se o número de núcleos é controlado, também o será o tamanho dos cristais, o que é fundamental no processo de cristalização.

No processo de nucleação, moléculas ou agregados não-cristalinos livres em uma solução juntam-se formando um agregado termodinamicamente estável e cristalino. A formação e dissolução desses núcleos cristalinos obedece a uma lei de tamanho: se o agre-

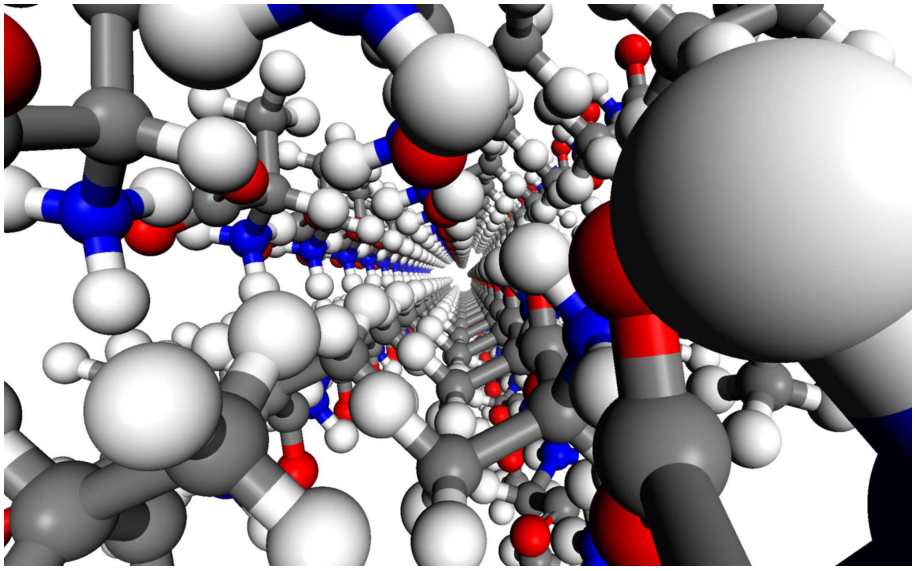


Figura 15: Vão na estrutura tridimensional do cristal de L-alanina ocupado por grupos metila. O eixo c aponta para fora da página.

gado excede um tamanho crítico, torna-se um núcleo capaz de favorecer o crescimento de um cristal macroscópico. Caso contrário, dissolve-se espontaneamente. A intensidade da nucleação é determinada pelo grau de supersaturação da solução.

Segundo a teoria de ligação de cadeia periódica, existem três tipos diferentes de crescimento de faces: faces planas, faces em degrau, e faces dobradas. As faces planas exigem uma nucleação bidimensional (a formação de folhas de moléculas com tamanhos crescentes) para induzir o crescimento, e assim crescem mais devagar. Faces em degrau crescem como colunas de moléculas, com taxas de nucleação unidimensionais, com velocidade de crescimento intermediária. Por fim, as faces dobradas são locais de crescimento que não precisam de nucleação, crescendo mais rapidamente do que os outros dois tipos de faces. Logo, o tipo da face cristalina (plana, degrau, ou dobrada) pode influenciar fortemente na taxa de crescimento do cristal.

Em trabalho desenvolvido para obtenção do grau de mestre em física no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, Jean Reinildes Pinheiro obteve o crescimento de cristais de L-alanina com e sem dopagem metálica pela técnica da evaporação lenta de solvente [140]. Tal escolha baseou-se na disponibilidade de equipamentos no Grupo de Semicondutores quando foi iniciado o trabalho. O método de evaporação lenta do solvente já vinha sendo empregado no crescimento de aminoácidos puros (alanina, glicina, arginina, asparagina, histidina, treonina, prolina, etc), e de outros cristais tais como sal de Rochelle, KDP, ADP, etc.

Todos os cristais de L-alanina dopados apresentados no trabalho de Pinheiro seguiram

o mesmo procedimento desde a preparação da solução até o momento de sua deposição na sala de crescimento de cristais. Vários cristais de aminoácidos apresentaram certas características tais como: redução no tempo de cristalização, estrutura morfológica, tamanho do cristal e propriedades óticas e magnéticas, dependendo da dopagem metálica. Foi feita a caracterização dos cristais pelas mais diversas técnicas: microscopia de força atômica, luminescência, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, raios X e ICP (*Inductively Coupled Plasma* - Mass Spectrometry, espectrometria de massa de plasma indutivamente acoplado, para determinar a presença, concentração e quantidade de dopantes metálicos). Também foi usada a técnica da ressonância paramagnética eletrônica (*Electronic Paramagnetic Ressonance* - EPR). Medidas inéditas de EPR realizadas em cristais de L-alanina dopados com manganês (Mn^{2+}) foram apresentadas e analisadas. Tais medidas foram feitas no Laboratório de EPR do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), pela equipe do prof. Klaus Krumbrock. Investigou-se o efeito de dopagem a partir do crescimento de cristais de L-alanina em soluções com concentrações de 0,5%, 1%, 2%, 3% e 5% de Mn^{2+} em cristais de L-alanina crescidos por evaporação lenta de soluções aquosas a temperaturas de 4 ^{o}C, 8^{o}C e 27 ^{o}C.

Com base na teoria sobre as características espectrais do Mn^{2+}, as medidas de EPR permitem concluir que no crescimento por evaporação nas condições de temperatura especificadas, os íons Mn^{2+} se incorporam aos cristais de L-alanina. Para baixas densidades de dopagem ($< 3\%$ para baixas temperaturas de crescimento), esses íons ocupam individualmente sítios intersticiais, enquanto que para dopagens maiores as medidas EPR sugerem fortemente a existência de *clusters* de íons Mn^{2+} no cristal. Também foi provado que as amostras são crescidas com maior eficiência a baixas temperaturas (mas longe do intervalo de temperaturas do comportamento anômalo da água, 0 ^{o}C-4 ^{o}C). Ao mesmo tempo, as medidas EPR indicam também que, embora razoável controle da dopagem tenha sido obtido, novos esforços devem ser realizados para melhorar a qualidade e homogeneidade dos cristais de L-alanina com dopagem metálica.

Guzman *et al.* [141] estudaram como a presença de um campo magnético afeta a topografia da superfície (120) de cristais de L-alanina através de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) *ex situ* (ver Fig. 16). A aplicação de um campo magnético de 5 T modificou a intensidade e a altura das ilhas bidimensionais observadas nesta face. Sob a ação do campo magnético, a quantidade e o tamanho típico das ilhas diminuem, e conseqüentemente a taxa de crescimento do cristal também é reduzida.

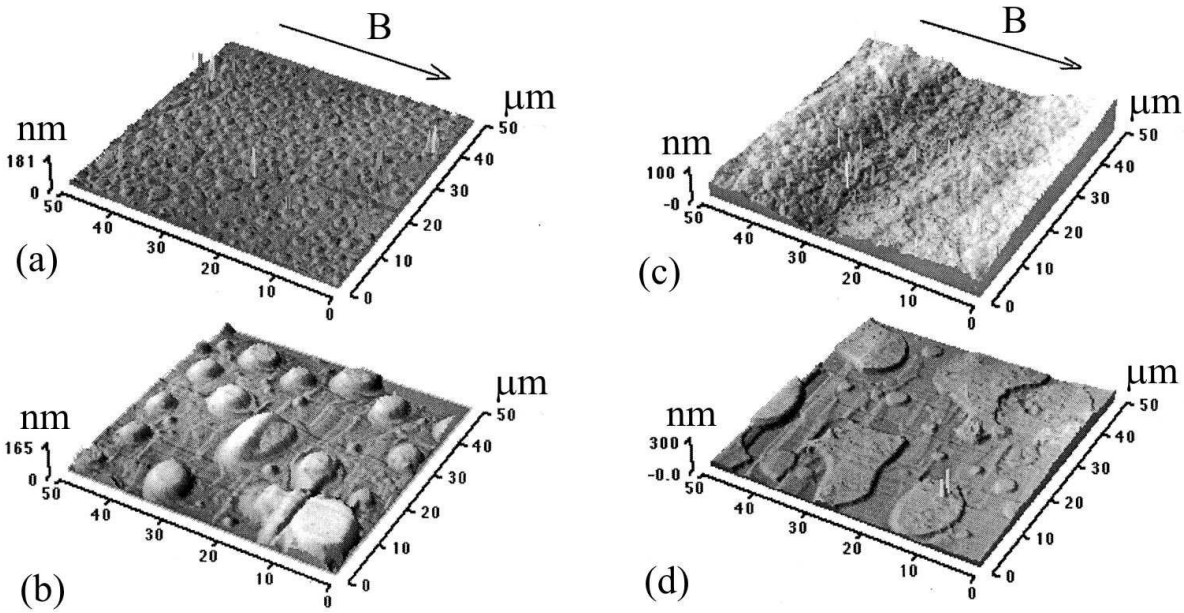


Figura 16: Imagens de microscopia de força atômica revelando a topografia da superfície da face (120) de um cristal de L-alanina crescido a 3 ^{o}C: (a) submetido a um campo magnético de 5 T, (b) submetido a um campo magnético de 0 T; crescido a 7 ^{o}C: (c) submetido a um campo magnético de 5 T, e (d) submetido a um campo magnético de 0 T [141].

Na literatura existem estudos sobre o espectro vibracional de aminoácidos há pelo menos cinco décadas [142]. Para a L-alanina cristalina, há indícios de que existem dois grupos de modos: modos associados a vibrações entre as moléculas na rede, com freqüências mais baixas que ≈ 400 cm^{-1}, originárias de interações intermoleculares mediadas por ligações de hidrogênio entre grupos carboxila e amina; e modos com freqüências acima desse limite, originados de diferentes vibrações do grupo carboxila nas moléculas [36]. O espalhamento coerente inelástico de nêutrons em cristais de L-alanina foi usado para efetuar medidas da relação de dispersão dos fônons na L-alanina [26]. Também foi mostrada a existência de uma transição de fase na L-alanina sob pressões hidrostáticas da ordem de 22.8 kbar [143]. Sinais de eco de fônon foram observados em um pó cristalino finamente disperso de L-alanina [144]. Medidas do tempo de relaxação revelaram uma transição de fase nos cristais de L-alanina a uma temperatura de cerca de 440 ^{o}C. Durand /etal [145] examinaram algumas das vibrações em cristais de L-alanina usando espalhamento de nêutrons e simulações computacionais, encontrando evidências para a interação entre os dois fônons ópticos de mais baixa freqüência e o modo acústico longitudinal. A velocidade do som é anisotrópica e pode ser ligada ao arranjo de ligações de hidrogênio no cristal. Embora algumas das freqüências vibracionais calculadas tenham ficado um tanto elevadas, a forma das relações de dispersão calculadas está em bom acordo com o experimento. Crowell *et*

al. [146] obtiveram a dependência das taxas de defasamento dos dois fônons ópticos da L-alanina (42 e 49 cm^{-1}) em função da temperatura através de medidas de Raman coerente. As intensidades Raman anômalas determinadas para esses modos são atribuídas a uma instabilidade termicamente induzida no modo de 49 cm^{-1} e ao processo de localização dinâmica a baixa temperatura [147].

1.7 Escopo da presente tese

A presente tese de doutoramento divide-se em quatro capítulos, sendo o primeiro esta introdução.

No capítulo segundo, são apresentados resultados teóricos de diversas propriedades ópticas, eletrônicas e vibracionais obtidos para a molécula de L-alanina. Otimização de geometria, cálculos de funções de onda, orbitais HOMO e LUMO, densidades eletrônicas, potenciais eletrostáticos, análises populacionais e espectros Raman, infravermelho e VCD são calculados e discutidos em confronto com dados experimentais e outros resultados teóricos.

O capítulo terceiro contém os resultados dos cálculos teóricos para o cristal de L-alanina, com a apresentação da otimização da geometria, densidades eletrônicas, estrutura de bandas, estimativa do *band gap* e massas efetivas, função dielétrica, absorção e refletividade óptica. É feito um estudo comparativo dos resultados em vários níveis de refinamento computacional. Excitações moleculares são investigadas através do método CIS, em busca de uma interpretação adequada dos picos de luminescência observados no espectro da L-alanina cristalizada. Também se estuda o comportamento de sistemas com várias moléculas de alanina em série e as implicações das propriedades moleculares nas propriedades ópticas de cristais de L-alanina (efeitos de polaron). Por fim, uma análise do efeito da presença de um íon Mn^{2+} entre quatro moléculas de L-alanina é apresentada.

O quarto capítulo apresenta as conclusões da tese e as perspectivas de novos desdobramentos. Em um anexo são apresentados os fundamentos teóricos dos métodos usados para determinação das propriedades optoeletrônicas da L-alanina. Primeiramente é descrita a aproximação de Hartree-Fock para um sistema de muitos elétrons, começando da aproximação de Born-Oppenheimer, passando pelas implicações do princípio da exclusão sobre a forma da função de onda de muitos elétrons, pela expansão da função de onda em determinantes de Slater, pela definição do operador de Fock e chegando ao conjunto de equações de Roothaan para um sistema de camada fechada (método de Hartree-Fock

restrito). São realizados em seguida vários comentários sobre o cálculo de propriedades moleculares e sobre métodos derivados a partir da aproximação de Hartree-Fock.

Na seqüência, é apresentada uma introdução à teoria do funcional da densidade com a prova dos teoremas de Hohenberg-Kohn e a definição e descrição do método dos orbitais de Kohn-Sham. Várias aproximações para o funcional de troca e o funcional de correlação são discutidas, bem como o uso de funcionais híbridos. A aplicação dos métodos *ab initio* a cristais vem logo em seguida, com a apresentação de alguns conceitos básicos e o teorema de Bloch. Também são feitos comentários sobre métodos de integração na zona de Brillouin e o emprego de pseudopotenciais e ondas planas como funções de base em sistemas periódicos.

O apêndice consiste numa breve descrição do sistema de unidades atômicas.

2 Cálculos ab initio para a molécula de L-alanina

É grande na literatura o número de resultados de primeiros princípios para moléculas de aminoácidos. No entanto, uma parte significativa dos trabalhos publicados procura apenas identificar as geometrias moleculares que minimizam a energia total [6, 130, 148, 149, 150]. No presente capítulo serão apresentados cálculos teóricos de otimização de geometria, determinação dos orbitais moleculares, análises de população eletrônica, modos normais de vibração, espectros Raman e infravermelho, depolarizações Raman e espectros VCD (*Vibrational Circular Dichroism*) para o aminoácido L-alanina nas condições neutra e zwitteriônica (solvatação em água).

2.1 Definições iniciais

Para facilitar a apresentação e discussão dos dados obtidos, os átomos da molécula de L-alanina neutra e zwitteriônica serão identificados de acordo com a Fig. 17. Cálculos teóricos indicam que a molécula de alanina isolada pode adotar diversas conformações [130, 148, 151, 152], cuja estabilidade depende de um sutil equilíbrio entre o efeito de correlação eletrônica e a formação de ligações de hidrogênio intramoleculares. Isto pruduz uma certa variação nas predições teóricas conforme o método de cálculo adotado. Das 13 conformações moleculares identificadas nesses estudos, as configurações de energia mais baixa possuem valores de energia extremamente próximos, o que implica teoricamente na coexistência de diversas conformações a alta temperatura com populações mais ou menos iguais. Contudo, a primeira determinação estrutural por difração de elétrons na fase gasosa [153] encontrou evidências da existência de uma única conformação (conformação I da Fig. 17). Experimentos posteriores de espectroscopia rotacional [9] identificaram a presença de uma segunda conformação da alanina (conformação II da Fig. 17), em uma

proporção de uma molécula na conformação II para cada 8 moléculas na conformação I. Os outros tipos de geometria molecular não foram observados. Um segundo estudo de difração de elétrons [154], uma análise de dados guiada por resultados de espectroscopia rotacional [9] e cálculos teóricos [148] confirmaram a coexistência das conformações I e II numa proporção de 8 para 1 e a ausência de outras geometrias. Pouca informação a mais foi obtida a respeito da fase gasosa da alanina além do espectro de fotoelétrons He I [155, 156, 157]. Tais resultados podem ser interpretados de modo a se obter informação sobre a estrutura eletrônica da molécula. Também foi indicado recentemente [158] que esses espectros de fotoelétrons de baixa resolução parecem ter sido produzidos predominantemente pela conformação do tipo I.

Pode-se facilmente identificar na Fig. 17 os grupos carboxila, amina e a cadeia lateral metila. A ordem em que os números aparecem é a mesma usada nos *inputs* para os cálculos, e segue o número atômico dos elementos em ordem decrescente. O carbono α é indicado pelo número 5, enquanto o carbono do grupo carboxila é o átomo de número 4. O átomo de hidrogênio ligado ao C_α é o átomo de número 13. O nitrogênio do grupo amina possui número 3 e o hidrogênio que, na molécula zwitteriônica passa para o nitrogênio possui o número 7. O carbono do grupo metila é o de número 6, e seus hidrogênios possuem os números 10, 11 e 12. Os dois hidrogênios que sempre estão ligados ao nitrogênio são numerados 8 e 9. Os dois oxigênios possuem números 1 (o que, na Fig. 17, forma a ligação simples com o carbono número 4) e 2 (forma ligação dupla com C^4). No total são 13 átomos com 48 elétrons, sendo 36 elétrons de valência e 12 elétrons de caroço. As configurações eletrônicas na tabela periódica são: O - $1s^2 2s^2 2p^4$, N - $1s^2 2s^2 2p^3$, C - $1s^2 2s^2 2p^2$, H - $1s^1$.

Como o maior valor de Z presente é 8, não será necessário efetuar correções relativísticas nos cálculos. Explica-se: um critério razoável para determinar se é ou não necessário um cálculo relativístico é medir a razão entre o número atômico do elemento mais pesado na molécula e o inverso da constante de estrutura fina, que é aproximadamente 137 (ver seção A.6.8 no Anexo A). Se a razão for próxima de 1, ou for uma fração significativa desse número, é necessário incluir efeitos relativísticos. No caso da alanina, o maior valor de Z é 8, e $8/137 \approx 0.058394$, o que é bem menor do que 1.

A parte (c) da Fig. 17 apresenta os mesmos átomos numa molécula zwitteriônica. A conformação neutra estável que mais se aproxima da geometria zwitteríon é a forma II. Note-se, em comparação, que a ligação dupla da forma neutra II entre o carbono 4 e o oxigênio 2 passa a ser uma ligação ressonante compartilhada com o oxigênio 1, que perde

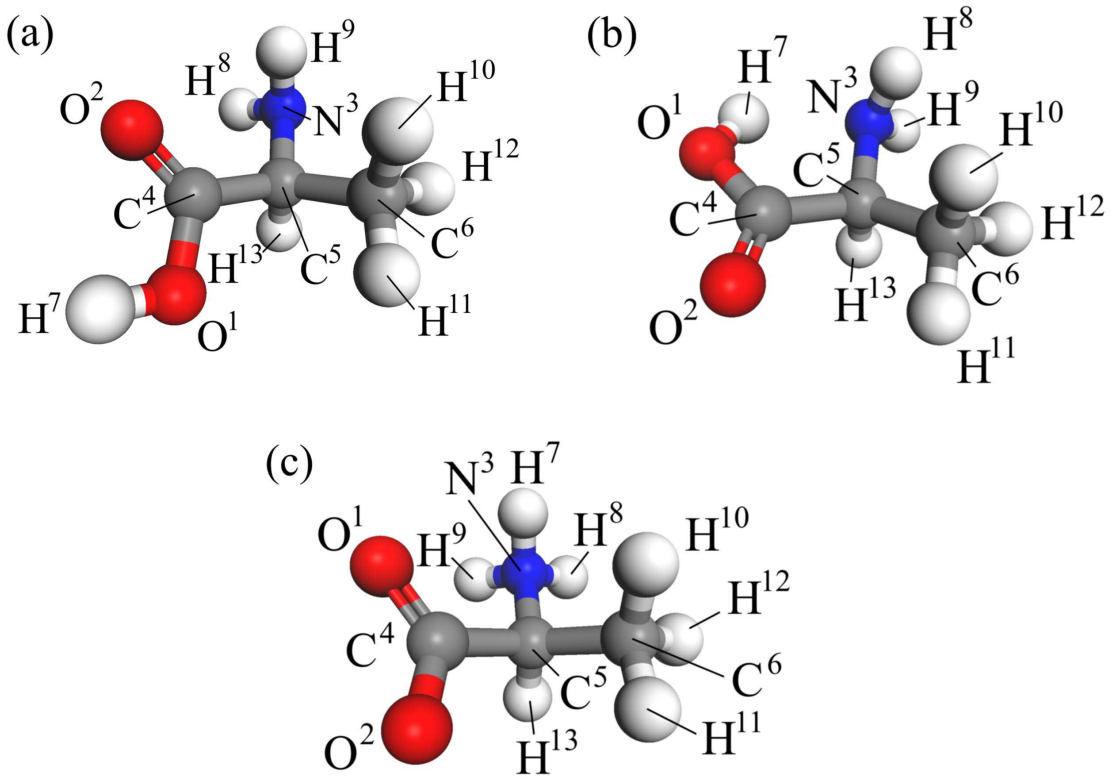


Figura 17: Convenção para identificar os átomos da molécula de L-alanina: (a) L-alanina na conformação neutra I, (b) conformação neutra II, e (c) forma zwitteriônica.

o hidrogênio 7 para o nitrogênio 3. Observe-se também como os hidrogênios 8 e 9 abrem espaço e giram para que o hidrogênio 7 possa se ligar ao átomo de nitrogênio na forma molecular zwitteríon em comparação com a molécula neutra.

Removendo os graus de liberdade associados à translação do centro de massa e ao movimento de rotação, a molécula de L-alanina possui 33 graus de liberdade (e, por conseguinte, 33 modos normais de vibração).

Todos os cálculos foram realizados usando o *software* Gaussian03 [159], revisão B.04, gentilmente cedido pelo Prof. Sylvio Canuto da Universidade de São Paulo, empregando funções de base gaussianas. Para as formas neutra I, neutra II e zwitteríon, a tabela 1 apresenta as coordenadas xyz (cartesianas) em Å que foram usadas como ponto de partida para os cálculos, enquanto a tabela 2 contém as distâncias (em Å) entre os átomos nas configurações iniciais. A tabela 3 apresenta os comprimentos das ligações, os ângulos entre os átomos e os ângulos de diedro para as três conformações. Em todos os casos, o grupo de simetria pontual da molécula é C_1 (apenas a operação identidade).

Conformação I

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O^1	0.971700	-0.805200	0.303600
O^2	0.969400	1.542600	-0.779000
N^3	-1.723800	1.310600	0.171800
C^4	0.616700	0.524300	-0.185900
C^5	-0.778500	0.233400	0.373500
C^6	-1.270200	-1.101100	-0.193400
H^7	1.922600	-0.733800	0.150000
H^8	-1.300800	2.190700	0.392600
H^9	-2.041700	1.332000	-0.776000
H^{10}	-1.199700	-1.108600	-1.306100
H^{11}	-0.650300	-1.932300	0.216900
H^{12}	-2.332400	-1.281700	0.098400
H^{13}	-0.654600	0.120900	1.494500

Conformações II e zwitterion

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O^1	0.000000	0.000000	0.000000
O^2	0.000000	0.000000	2.094453
N^3	2.641514	0.000000	-0.226764
C^4	0.537297	0.098078	1.034158
C^5	2.029985	0.379053	1.058515
C^6	2.290354	1.834036	1.353194
H^7	2.190437	0.514212	-1.044536
H^8	3.696372	0.266653	-0.218414
H^9	2.576972	-1.064600	-0.346156
H^{10}	1.881088	2.480014	0.551521
H^{11}	1.827990	2.148663	2.308943
H^{12}	3.378518	2.021533	1.421801
H^{13}	2.485262	-0.262680	1.842899

Tabela 1: Coordenadas iniciais (cartesianas) para os átomos em diferentes conformações da molécula de L-alanina.

Conformação I

	O^1	O^2	N^3	C^4	C^5
O^1	0.000000				
O^2	2.585381	0.000000			
N^3	3.429242	2.865514	0.000000		
C^4	1.460550	1.230081	2.494826	0.000000	
C^5	2.036363	2.469294	1.447285	1.531057	0.000000
C^6	2.315315	3.513956	2.481012	2.490456	1.531024
H^7	0.965868	2.636973	4.180464	1.844185	2.877737
H^8	3.761329	2.635619	1.001128	2.605448	2.025879
H^9	3.848862	3.018457	0.999922	2.840368	2.030750
H^{10}	2.719957	3.465789	2.882950	2.687102	2.190760
H^{11}	1.977057	3.961083	3.416261	2.793281	2.175136
H^{12}	3.344583	4.432650	2.663794	3.469820	2.187650
H^{13}	2.218278	3.134870	2.075599	2.145386	1.133423
	C^6	H^7	H^8	H^9	H^{10}
C^6	0.000000				
H^7	3.232152	0.000000			
H^8	3.343693	4.359113	0.000000		
H^9	2.618131	4.565159	1.628473	0.000000	
H^{10}	1.114956	3.465467	3.712302	2.635621	0.000000
H^{11}	1.115130	2.839136	4.177697	3.684766	1.816549
H^{12}	1.116258	4.290441	3.634324	2.771373	1.812621
H^{13}	2.172845	3.029877	2.432248	2.923351	3.106793
	H^{11}	H^{12}	H^{13}		
H^{11}	0.000000				
H^{12}	1.807424	0.000000			
H^{13}	2.418245	2.594493	0.000000		

Conformações II e zwitteríon

	O^1	O^2	N^3	C^4	C^5
O^1	0.000000				
O^2	2.094453	0.000000			
N^3	2.651230	3.516482	0.000000		
C^4	1.169526	1.192699	2.455051	0.000000	
C^5	2.320555	2.310344	1.472953	1.519098	0.000000
C^6	3.231183	3.026363	2.446072	2.487678	1.507184
H^7	2.480621	3.862082	1.066131	2.688310	2.113489
H^8	3.712409	4.368481	1.088072	3.402516	2.102386
H^9	2.809623	3.705500	1.073216	2.723484	2.087206
H^{10}	3.161192	3.474133	2.708218	2.777108	2.166390
H^{11}	3.645479	2.829188	3.421751	2.737857	2.176210
H^{12}	4.185988	3.994176	2.710635	3.452895	2.155982
H^{13}	3.105125	2.511733	2.092110	2.139807	1.111016
	C^6	H^7	H^8	H^9	H^{10}
C^6	0.000000				
H^7	2.738800	0.000000			
H^8	2.627457	1.735398	0.000000		
H^9	3.372244	1.769122	1.744020	0.000000	
H^{10}	1.107910	2.550974	2.964291	3.722145	0.000000
H^{11}	1.107351	3.748148	3.663379	4.235042	1.789174
H^{12}	1.106329	3.125120	2.423003	3.645869	1.791615
H^{13}	2.161948	3.004624	2.448672	2.333120	3.091125
	H^{11}	H^{12}	H^{13}		
H^{11}	0.000000				
H^{12}	1.790899	0.000000			
H^{13}	2.542396	2.488547	0.000000		

Tabela 2: Distâncias (em Å) entre os átomos em diferentes conformações da molécula de L-alanina.

Conformação I

Átomos envolvidos	R (Å)	Átomos envolvidos	θ (graus)	Átomos envolvidos	τ (graus)
R(1-4)	1.4605	A(4-1-7)	96.8173	D(7-1-4-2)	11.0038
R(1-7)	0.9659	A(5-3-8)	110.3407	D(7-1-4-5)	-171.0164
R(2-4)	1.2301	A(5-3-9)	110.8353	D(8-3-5-4)	-44.5559
R(3-5)	1.4473	A(8-3-9)	108.9396	D(8-3-5-6)	-169.1479
R(3-8)	1.0011	A(1-4-2)	147.7209	D(8-3-5-13)	72.1619
R(3-9)	0.9999	A(1-4-5)	85.7613	D(9-3-5-4)	76.2053
R(4-5)	1.5311	A(2-4-5)	126.4942	D(9-3-5-6)	-48.3867
R(5-6)	1.531	A(3-5-4)	113.7573	D(9-3-5-13)	-167.0769
R(5-13)	1.1334	A(3-5-6)	112.7918	D(1-4-5-3)	-179.7322
R(6-10)	1.115	A(3-5-13)	106.446	D(1-4-5-6)	-53.0458
R(6-11)	1.1151	A(4-5-6)	108.8435	D(1-4-5-13)	63.4628
R(6-12)	1.1163	A(4-5-13)	106.2965	D(2-4-5-3)	-1.0741
		A(6-5-13)	108.3492	D(2-4-5-6)	125.6123
		A(5-6-10)	110.7985	D(2-4-5-13)	-117.879
		A(5-6-11)	109.5686	D(3-5-6-10)	74.4992
		A(5-6-12)	110.4772	D(3-5-6-11)	-165.0838
		A(10-6-11)	109.0886	D(3-5-6-12)	-45.9777
		A(10-6-12)	108.6605	D(4-5-6-10)	-52.7391
		A(11-6-12)	108.1918	D(4-5-6-11)	67.6779
				D(4-5-6-12)	-173.216
				D(13-5-6-10)	-167.926
				D(13-5-6-11)	-47.509
				D(13-5-6-12)	71.5971

Conformações II e zwitterion

Átomos envolvidos	R (Å)	Átomos envolvidos	θ (graus)	Átomos envolvidos	τ (graus)
R(1-4)	1.1695	A(5-3-7)	111.687	D(7-3-5-4)	57.6198
R(2-4)	1.1927	A(5-3-8)	109.4349	D(7-3-5-6)	-64.8085
R(3-5)	1.473	A(5-3-9)	109.1099	D(7-3-5-13)	174.8696
R(3-7)	1.0661	A(7-3-8)	107.3296	D(8-3-5-4)	176.3213
R(3-8)	1.0881	A(7-3-9)	111.5719	D(8-3-5-6)	53.893
R(3-9)	1.0732	A(8-3-9)	107.5933	D(8-3-5-13)	-66.4289
R(4-5)	1.5191	A(1-4-2)	124.9062	D(9-3-5-4)	-66.197
R(5-6)	1.5072	A(1-4-5)	118.7583	D(9-3-5-6)	171.3747
R(5-13)	1.111	A(2-4-5)	116.3346	D(9-3-5-13)	51.0528
R(6-10)	1.1079	A(3-5-4)	110.2651	D(1-4-5-3)	-20.7445
R(6-11)	1.1074	A(3-5-6)	110.323	D(1-4-5-6)	101.5354
R(6-12)	1.1063	A(3-5-13)	107.2942	D(1-4-5-13)	-137.6263
		A(4-5-6)	110.5753	D(2-4-5-3)	159.5847
		A(4-5-13)	107.8872	D(2-4-5-6)	-78.1354
		A(6-5-13)	110.4126	D(2-4-5-13)	42.7029
		A(5-6-10)	110.9515	D(3-5-6-10)	58.9137
		A(5-6-11)	111.7714	D(3-5-6-11)	179.1898
		A(5-6-12)	110.2213	D(3-5-6-12)	-60.6967
		A(10-6-11)	107.7356	D(4-5-6-10)	-63.3322
		A(10-6-12)	108.0228	D(4-5-6-11)	56.9439
		A(11-6-12)	107.9995	D(4-5-6-12)	177.0574
				D(13-5-6-10)	177.3436
				D(13-5-6-11)	-62.3802
				D(13-5-6-12)	57.7333

Tabela 3: Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina em diferentes conformações.

Foi realizada a otimização da geometria de uma molécula de L-alanina neutra nas conformações I, II e zwitteríon usando o algoritmo de Berny [160, 161] empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) e a teoria do funcional da densidade (funcional B3LYP [162]). Foi usado o *software* Gaussian03 com três critérios para convergência:

1. Convergência no valor médio quadrático da matriz densidade: variação inferior a 10^{-8} unidades atômicas num limite de 128 ciclos em dois passos consecutivos.

2. Convergência no valor máximo da matriz densidade: variação inferior a 10^{-8} unidades atômicas em dois passos consecutivos.

3. Convergência no valor da energia: variação inferior a 10^{-6} H em dois passos consecutivos.

Nas próximas páginas serão apresentados os resultados dos cálculos com comentários e discussões.

2.2 Conformação I

2.2.1 Convergência

A Fig. 18 revela a convergência na energia e na força média quadrática para três otimizações da conformação I da L-alanina usando os métodos RHF e DFT. O primeiro cálculo efetuado partiu da configuração inicial dada na última seção e usou a aproximação RHF na base 6-31++G(d,p). Como a configuração inicial estava bem longe da configuração ótima, foram necessários mais passos (20, no total) para alcançar convergência. Em seguida, usou-se esta configuração convergida como ponto de partida para os cálculos RHF na base 6-311++G(3d,3p) e DFT na base 6-31++G(d,p). O número de iterações em cada um desses métodos caiu de 20 para 4 (RHF) e 6 (DFT), indicando que o resultado RHF na base 6-31++G(d,p) é bastante razoável. A tabela 4 apresenta as forças sobre cada átomo na configuração convergida pelos três métodos.

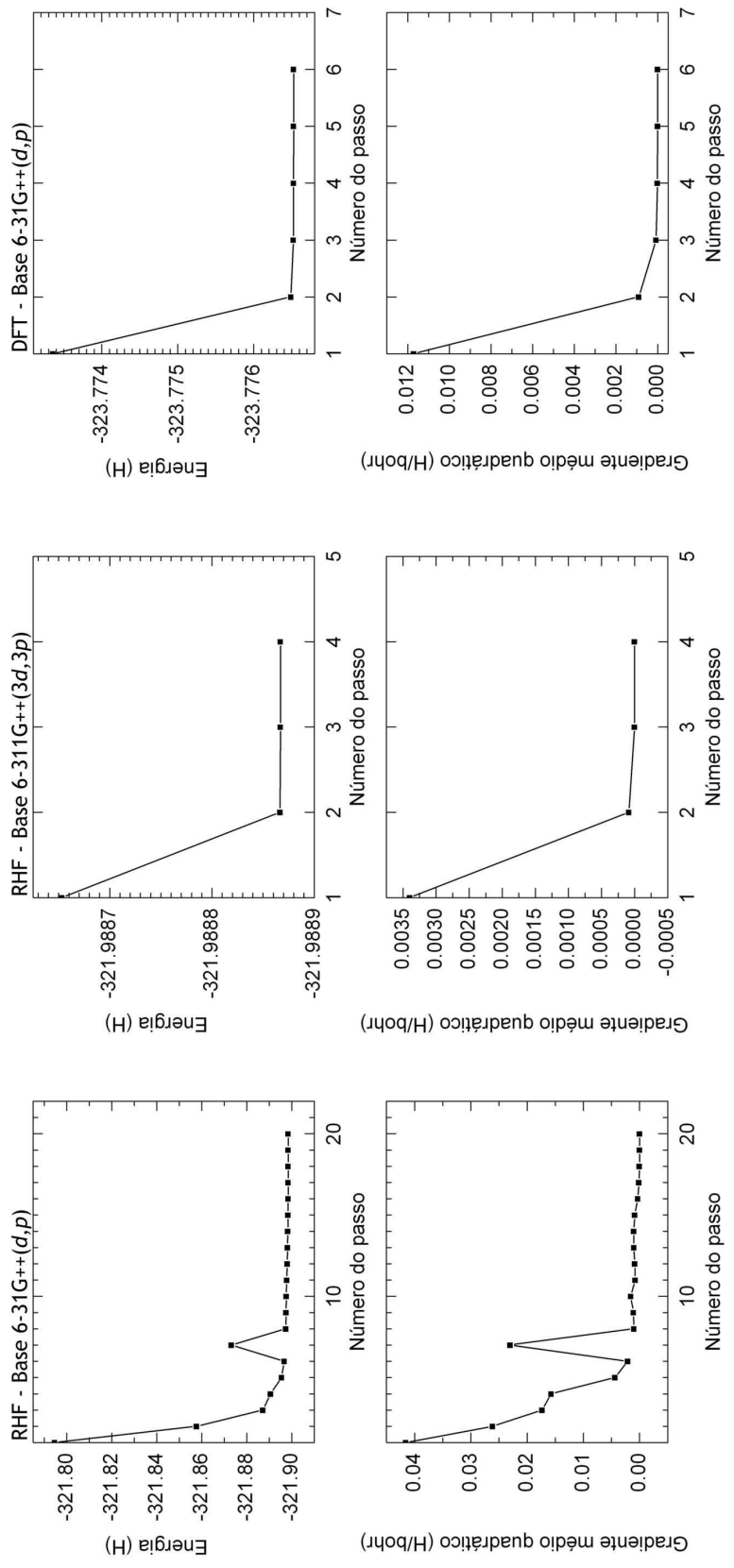


Figura 18: Convergência da energia e da força média quadrática no cálculo RHF para a L-alanina na conformação I usando três métodos distintos.

RHF - Base 6-31G++(*d*,*p*)

Átomo	F_x (H/bohr)	F_y (H/bohr)	F_z (H/bohr)
O^1	-0.000035712	0.000010376	-0.000023139
O^2	-0.000009424	-0.000007501	-0.000015375
N^3	-0.000006295	-0.000000970	-0.000001006
C^4	0.000029891	-0.000015305	0.000060874
C^5	0.000011691	0.000018320	-0.000020081
C^6	-0.000001675	-0.000003472	-0.000004522
H^7	-0.000006501	0.000001276	-0.000001091
H^8	-0.000002862	0.000002196	0.000005606
H^9	0.000004982	-0.000001313	-0.000000792
H^{10}	-0.000000158	-0.000002400	0.000005020
H^{11}	0.000002372	0.000003699	-0.000002358
H^{12}	0.000010168	-0.000002388	0.000003220
H^{13}	0.000003523	-0.000002517	-0.000006357

RHF - Base 6-311G++(3*d*,3*p*)

Átomo	F_x (H/bohr)	F_y (H/bohr)	F_z (H/bohr)
O^1	0.000002415	-0.000000340	0.000000972
O^2	-0.000004336	0.000004858	-0.000007740
N^3	-0.000008878	-0.000001379	-0.000002127
C^4	0.000002870	-0.000000926	0.000006137
C^5	0.000001581	-0.000000538	0.000003882
C^6	-0.000001439	-0.000002397	-0.000000716
H^7	0.000001741	-0.000000530	-0.000000376
H^8	0.000003120	0.000000465	-0.000000404
H^9	0.000002509	0.000001053	0.000001900
H^{10}	0.000000959	0.000000749	0.000000170
H^{11}	-0.000000173	0.000000803	0.000000286
H^{12}	-0.000000635	0.000000294	-0.000000409
H^{13}	0.000000265	-0.000002111	-0.000001576

DFT - Base 6-31G++(*d*,*p*)

Átomo	F_x (H/bohr)	F_y (H/bohr)	F_z (H/bohr)
O^1	0.000000457	-0.000002439	-0.000005295
O^2	-0.000002170	-0.000004028	0.000001250
N^3	-0.000000213	-0.000000347	-0.000001228
C^4	0.000002916	-0.000000131	0.000004851
C^5	0.000000335	0.000005699	0.000002476
C^6	0.000000504	-0.000000132	-0.000000140
H^7	-0.000002171	-0.000004465	0.000000313
H^8	-0.000003751	-0.000001118	-0.000000698
H^9	-0.000000174	0.000003840	-0.000001546
H^{10}	0.000003211	0.000000748	0.000000060
H^{11}	0.000002046	0.000000787	0.000000676
H^{12}	0.000000848	0.000002458	0.000000341
H^{13}	-0.000001838	-0.000000873	-0.000001059

Tabela 4: Forças sobre cada átomo após convergência.

2.2.2 Geometria

A tabela 5 apresenta as coordenadas finais dos átomos da molécula de L-alanina na conformação I após convergência usando os três métodos já mencionados, e as tabelas 6, 7 e 8 mostram as distâncias entre todos os átomos da molécula. As tabelas 9, 10 e 11 contêm os comprimentos de ligação, ângulos e torções obtidos pelos três métodos. É importante fazer uma comparação desses resultados com outros trabalhos teóricos e dados experimentais. Cao *et al.* [130] otimizaram a geometria de 13 conformações da L-alanina usando cálculos de Hartree-Fock e MP2 nas bases 6-31G(d,p). Através da comparação com estruturas sem correlação eletrônica (HF) e com correlação (MP2), foi possível detectar algumas diferenças. A magnitude desses efeitos é da ordem de 0.03 Å nos comprimentos de ligação e 3^0 nos ângulos (na seqüência C–O > C–N > C–C e H–O–C > H–N–C > H–C–C.

Uma comparação com a referência [130] é apresentada para alguns comprimentos de ligação e ângulos na tabela 12. Por exemplo, o comprimento da ligação C–N é igual a 1.4425 Å na aproximação RHF/6-31G(d,p) e 1.4548 Å na aproximação MP2/6-31G(d,p). Para esta ligação, a inclusão de efeitos de correlação eletrônica aumenta a distância entre o carbono e o nitrogênio em mais ou menos 0.85%. O resultado obtido na presente tese é de 1.4419 Å na aproximação RHF/6-31++G(d,p) e 1.4552 Å na aproximação DFT/6-31++G(d,p), um aumento de 0.91%. Tais comprimentos são menores que o valor experimental de 1.471 Å [153]. A ligação entre os átomos de carbono C^4 e C^5 possui comprimento de 1.5219 Å na aproximação RHF/6-31G(d,p) e 1.5205 Å na aproximação MP2/6-31G(d,p) (uma diferença relativa bem pequena, de 0.09%), enquanto o resultado aqui obtido é de 1.5233 Å na aproximação RHF/6-31++G(d,p) e 1.5325 Å na aproximação DFT/6-31++G(d,p) (uma diferença relativa de 0.6%). Para efeito de comparação, o resultado experimental para esse comprimento de ligação é de 1.507 Å [153] Aparentemente, a ligação entre C^4 e C^5 é um pouco menos afetada pela correlação eletrônica em comparação com a ligação entre C^5 e N^3. A ligação entre o átomo C^4 e o átomo O^2 possui comprimento de 1.1886 Å na aproximação RHF/6-31G(d,p) e 1.2194 Å na aproximação MP2/6-31G(d,p), diferença relativa de 2.5%, bem maior que as mencionadas nas duas ligações anteriores. 1.192 Å é o valor experimental da ligação C=O [153]. Para nossos cálculos, os comprimentos obtidos foram de 1.1898 Å (RHF/6-31++G(d,p)) e 1.2134 Å (DFT/6-31++G(d,p)), diferença relativa de 1.9%.

As ligações de hidrogênio entre o grupo carboxila e os átomos H^8 e H^9 possuem, respectivamente, comprimentos de 2.87233 Å e 2.688954 Å no cálculo RHF simples. No

cálculo DFT, essas mesmas distâncias, na mesma ordem, mudam para 2.939173 Å e 2.680154 Å.

O ângulo A(1-4-2), envolvendo o átomo de carbono e os dois oxigênios do grupo carboxila é de 122.2796^0 de acordo com o cálculo RHF/6-31++G(d,p) e 122.4057^0 segundo o resultado obtido via DFT/6-31++G(d,p). Na referência [130], os ângulos obtidos foram de 122.38^0 (RHF/6-31G(d,p)) e 122.92^0 (MP2/6-31G(d,p)). A correlação eletrônica tende a aumentar a abertura do ângulo O-C=O. Já para o ângulo A(8-3-9), os resultados obtidos foram 106.9913^0 (RHF/6-31++G(d,p)), 106.3742^0 (DFT/6-31++G(d,p)) em comparação com 106.32^0 (RHF/6-31G(d,p)) e 104.66^0 (MP2/6-31G(d,p)).

A molécula de alanina é muito pequena para exibir as sutis tendências de comportamento das distâncias interatômicas que são características de sistemas nos quais vários ângulos de diedro entre átomos pesados ocorrem em seqüência [163]. Mesmo assim, a comparação entre estruturas sem correlação eletrônica e estruturas que incluem este efeito permite detectar características importantes da geometria que são influenciadas pela correlação eletrônica.

Comparando os resultados obtidos nas tabelas 9 e 11, podem ser observadas várias tendências. Os comprimentos de ligação calculados usando DFT são, via de regra, maiores que os obtidos de acordo com o método RHF, indicando que a correlação eletrônica produz o alongamento dos comprimentos de ligação, sendo tal efeito mais intenso nas ligações entre o carbono e os oxigênios. No caso dos ângulos entre as ligações não existe uma tendência tão nítida. Os ângulos A(1-4-2) (O–C=O, diferença de 0.1261^0), A(3-5-4) (C–C–N, diferença de 0.259^0) e A(4-5-13) (C–C–H, diferença de 0.3249^0) são maiores com a inclusão de correlação eletrônica, enquanto os ângulos A(8-3-9) (NH_2, diferença de -0.6171^0), A(4-5-6) (C–C–C, diferença de -0.27^0) e A(4-1-7) (C–O–H, diferença de -1.6928^0) são menores. O ângulo C–C–N é de 110.1^0 de acordo com dados experimentais [153], enquanto o valor obtido usando DFT é de 113.516^0. Para o ângulo C-C=O, o resultado experimental é 125.6^0 [153] e o valor previsto de acordo com o cálculo DFT do presente trabalho é de 125.5083^0.

Os ângulos de diedro não apresentam uma tendência clara, mas podem ser divididos em dois grupos: ângulos que aumentam com a correlação eletrônica e ângulos que diminuem. A lista dos que se enquadram neste último grupo é formada por D(7-1-4-5), D(8-3-5-6), D(8-3-5-13), D(9-3-5-13), D(1-4-5-3), D(1-4-5-13), D(2-4-5-6), D(3-5-6-11), D(3-5-6-12), D(4-5-6-10), D(13-5-6-10) e D(13-5-6-11). Todos esses ângulos envolvem o carbono de número 5, ou carbono α, com 7 ocorrências para o carbono de número 6 e 6

ocorrências para o nitrogênio. A correlação eletrônica produz modificações nos ângulos de diedro por alguns graus (no máximo algo em torno de 4^0). O ângulo de diedro D(7-1-4-5) teórico (DFT) é de 178.2569^0, enquanto o experimental [153] é de 180^0.

Olhando agora para as tabelas 9 e 10, que apresentam dados usando o método RHF com bases diferentes, observa-se que o refinamento da base tende, em geral, a reduzir ainda mais os comprimentos de ligação (a exceção é a ligação C–N, que aumenta um pouco). O mesmo ocorre com os ângulos, exceto aqueles que envolvem o átomo de nitrogênio, os quais tendem a aumentar com o emprego de uma base maior. Os ângulos de diedro não apresentam uma tendência nítida, ora aumentando, ora diminuindo.

RHF - Base 6-31G++(*d*,*p*)

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O^1	1.608840	0.801656	-0.390513
O^2	1.158581	-1.131293	0.576814
N^3	-1.522849	-1.031899	-0.286691
C^4	0.781051	-0.166733	-0.008704
C^5	-0.663592	0.120710	-0.396889
C^6	-1.206099	1.271719	0.456518
H^7	2.488820	0.585200	-0.110537
H^8	-1.225758	-1.770962	-0.891535
H^9	-1.516393	-1.396371	0.645502
H^{10}	-1.230058	0.991669	1.506174
H^{11}	-0.597685	2.161735	0.351954
H^{12}	-2.218163	1.494282	0.143109
H^{13}	-0.648348	0.440652	-1.433782

RHF - Base 6-311G++(3*d*,3*p*)

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O^1	1.613833	0.784067	-0.408234
O^2	1.144661	-1.114953	0.599767
N^3	-1.523225	-1.028295	-0.301755
C^4	0.779636	-0.167017	-0.004963
C^5	-0.661860	0.125108	-0.398049
C^6	-1.202600	1.267929	0.464800
H^7	2.485715	0.563197	-0.118737
H^8	-1.206329	-1.760422	-0.901758
H^9	-1.504425	-1.398140	0.626069
H^{10}	-1.235447	0.973197	1.508050
H^{11}	-0.586445	2.152043	0.377305
H^{12}	-2.208146	1.503879	0.147587
H^{13}	-0.641350	0.455284	-1.429221

DFT - Base 6-31G++(*d*,*p*)

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O^1	1.640605	0.789500	-0.437545
O^2	1.150249	-1.131975	0.633773
N^3	-1.543706	-1.022917	-0.331610
C^4	0.781392	-0.167500	-0.003490
C^5	-0.667531	0.136997	-0.398762
C^6	-1.212437	1.267245	0.492920
H^7	2.529300	0.543984	-0.127557
H^8	-1.232973	-1.748964	-0.971939
H^9	-1.513053	-1.430230	0.600729
H^{10}	-1.243575	0.948521	1.541081
H^{11}	-0.591058	2.163679	0.421806
H^{12}	-2.230686	1.508143	0.178215
H^{13}	-0.647384	0.494628	-1.434892

Tabela 5: Coordenadas finais (cartesianas) para os átomos da molécula de L-alanina na conformação I.

	O^1	O^2	N^3	C^4	C^5
O^1	0.000000				
O^2	2.207882	0.000000			
N^3	3.630452	2.818792	0.000000		
C^4	1.329959	1.189847	2.476639	0.000000	
C^5	2.372273	2.415766	1.441865	1.523255	0.000000
C^6	2.976962	3.373522	2.441177	2.496866	1.532136
H^7	0.948475	2.277791	4.328918	1.868756	3.199289
H^8	3.860613	2.872333	1.000157	2.716656	2.034485
H^9	3.958754	2.688954	1.000933	2.686679	2.028642
H^{10}	3.419483	3.328103	2.719360	2.771517	2.168202
H^{11}	2.696261	3.738858	3.385719	2.729972	2.175061
H^{12}	3.925613	4.299319	2.655142	3.431807	2.143592
H^{13}	2.512695	3.127059	2.061304	2.107829	1.085238
	C^6	H^7	H^8	H^9	H^{10}
C^6	0.000000				
H^7	3.800696	0.000000			
H^8	3.327994	4.467611	0.000000		
H^9	2.692713	4.532103	1.608500	0.000000	
H^{10}	1.086636	4.075417	3.658026	2.554502	0.000000
H^{11}	1.083157	3.496552	4.172151	3.686504	1.761015
H^{12}	1.082605	4.800673	3.566115	3.016746	1.756963
H^{13}	2.138923	3.407888	2.349185	2.907160	3.047186
	H^{11}	H^{12}	H^{13}		
H^{11}	0.000000				
H^{12}	1.764953	0.000000			
H^{13}	2.480634	2.461918	0.000000		

Tabela 6: Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina I após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

	O^1	O^2	N^3	C^4	C^5
O^1	0.000000				
O^2	2.200560	0.000000			
N^3	3.624517	2.817422	0.000000		
C^4	1.327807	1.182170	2.476501	0.000000	
C^5	2.369200	2.407677	1.442761	1.522421	0.000000
C^6	2.988077	3.347534	2.441937	2.491789	1.530670
H^7	0.944865	2.265141	4.317168	1.859264	3.190167
H^8	3.830313	2.863278	0.998217	2.699488	2.026176
H^9	3.944026	2.664309	0.998998	2.670356	2.019658
H^{10}	3.438940	3.293973	2.713703	2.765838	2.163671
H^{11}	2.707333	3.703982	3.384262	2.718519	2.171481
H^{12}	3.928688	4.278325	2.661378	3.426662	2.142365
H^{13}	2.497271	3.126064	2.061527	2.105937	1.082937
	C^6	H^7	H^8	H^9	H^{10}
C^6	0.000000				
H^7	3.800110	0.000000			
H^8	3.322409	4.432100	0.000000		
H^9	2.687942	4.508081	1.598238	0.000000	
H^{10}	1.084582	4.081860	3.644269	2.544303	0.000000
H^{11}	1.081184	3.494089	4.162648	3.675374	1.757688
H^{12}	1.080471	4.794595	3.572174	3.024216	1.754602
H^{13}	2.136050	3.392278	2.346651	2.899017	3.041176
	H^{11}	H^{12}	H^{13}		
H^{11}	0.000000				
H^{12}	1.761477	0.000000			
H^{13}	2.479020	2.457789	0.000000		

Tabela 7: Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina I após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p).

	O^1	O^2	N^3	C^4	C^5
O^1	0.000000				
O^2	2.253938	0.000000			
N^3	3.665503	2.863783	0.000000		
C^4	1.357387	1.213413	2.499096	0.000000	
C^5	2.398907	2.445556	1.455196	1.532428	0.000000
C^6	3.038726	3.370220	2.456508	2.506047	1.539312
H^7	0.972702	2.300053	4.368775	1.891239	3.234025
H^8	3.871282	2.939173	1.016721	2.737990	2.050636
H^9	3.993841	2.680154	1.017890	2.687758	2.042080
H^{10}	3.501249	3.298798	2.735621	2.780592	2.180227
H^{11}	2.758110	3.733419	3.410216	2.738410	2.187835
H^{12}	3.985286	4.313754	2.671727	3.451580	2.157868
H^{13}	2.513273	3.186957	2.079319	2.128080	1.096298
	C^6	H^7	H^8	H^9	H^{10}
C^6	0.000000				
H^7	3.861178	0.000000			
H^8	3.353171	4.486122	0.000000		
H^9	2.716315	4.557251	1.628903	0.000000	
H^{10}	1.095992	4.145189	3.686708	2.572030	0.000000
H^{11}	1.093052	3.558349	4.202780	3.714602	1.776278
H^{12}	1.092658	4.866268	3.595418	3.054103	1.773406
H^{13}	2.152366	3.435532	2.364518	2.932271	3.068856
	H^{11}	H^{12}	H^{13}		
H^{11}	0.000000				
H^{12}	1.782539	0.000000			
H^{13}	2.497245	2.477129	0.000000		

Tabela 8: Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina I após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Átomos envolvidos	R (Å)	Átomos envolvidos	θ (graus)	Átomos envolvidos	τ (graus)
R(1-4)	1.33	A(4-1-7)	109.0598	D(7-1-4-2)	-0.7123
R(1-7)	0.9485	A(5-3-8)	111.5595	D(7-1-4-5)	178.8019
R(2-4)	1.1898	A(5-3-9)	111.0031	D(8-3-5-4)	-61.1619
R(3-5)	1.4419	A(8-3-9)	106.9913	D(8-3-5-6)	175.5742
R(3-8)	1.0002	A(1-4-2)	122.2796	D(8-3-5-13)	56.9813
R(3-9)	1.0009	A(1-4-5)	112.3172	D(9-3-5-4)	58.0647
R(4-5)	1.5233	A(2-4-5)	125.4012	D(9-3-5-6)	-65.1992
R(5-6)	1.5321	A(3-5-4)	113.257	D(9-3-5-13)	176.2079
R(5-13)	1.0852	A(3-5-6)	110.3011	D(1-4-5-3)	166.0849
R(6-10)	1.0866	A(3-5-13)	108.4854	D(1-4-5-6)	-70.2717
R(6-11)	1.0832	A(4-5-6)	109.6107	D(1-4-5-13)	46.8559
R(6-12)	1.0826	A(4-5-13)	106.6065	D(2-4-5-3)	-14.419
		A(6-5-13)	108.4024	D(2-4-5-6)	109.2244
		A(5-6-10)	110.6246	D(2-4-5-13)	-133.648
		A(5-6-11)	111.3845	D(3-5-6-10)	61.7699
		A(5-6-12)	108.9174	D(3-5-6-11)	-177.4602
		A(10-6-11)	108.5059	D(3-5-6-12)	-57.0072
		A(10-6-12)	108.1807	D(4-5-6-10)	-63.5919
		A(11-6-12)	109.1617	D(4-5-6-11)	57.178
				D(4-5-6-12)	177.631
				D(13-5-6-10)	-179.5865
				D(13-5-6-11)	-58.8166
				D(13-5-6-12)	61.6364

Tabela 9: Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina I na configuração após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Átomos envolvidos	R (Å)	Átomos envolvidos	θ (graus)	Átomos envolvidos	τ (graus)
R(1-4)	1.3278	A(4-1-7)	108.6166	D(7-1-4-2)	-0.8367
R(1-7)	0.9449	A(5-3-8)	110.8969	D(7-1-4-5)	178.5162
R(2-4)	1.1822	A(5-3-9)	110.2867	D(8-3-5-4)	-60.1772
R(3-5)	1.4428	A(8-3-9)	106.3049	D(8-3-5-6)	176.7755
R(3-8)	0.9982	A(1-4-2)	122.3936	D(8-3-5-13)	58.0674
R(3-9)	0.999	A(1-4-5)	112.2716	D(9-3-5-4)	57.3081
R(4-5)	1.5224	A(2-4-5)	125.3313	D(9-3-5-6)	-65.7392
R(5-6)	1.5307	A(3-5-4)	113.2447	D(9-3-5-13)	175.5527
R(5-13)	1.0829	A(3-5-6)	110.3859	D(1-4-5-3)	164.2613
R(6-10)	1.0846	A(3-5-13)	108.5784	D(1-4-5-6)	-72.1502
R(6-11)	1.0812	A(4-5-6)	109.4027	D(1-4-5-13)	44.8998
R(6-12)	1.0805	A(4-5-13)	106.6441	D(2-4-5-3)	-16.4085
		A(6-5-13)	108.4101	D(2-4-5-6)	107.18
		A(5-6-10)	110.4893	D(2-4-5-13)	-135.77
		A(5-6-11)	111.3205	D(3-5-6-10)	61.3157
		A(5-6-12)	109.0455	D(3-5-6-11)	-178.0554
		A(10-6-11)	108.5007	D(3-5-6-12)	-57.5734
		A(10-6-12)	108.2738	D(4-5-6-10)	-63.9428
		A(11-6-12)	109.1498	D(4-5-6-11)	56.6861
				D(4-5-6-12)	177.1681
				D(13-5-6-10)	-179.8736
				D(13-5-6-11)	-59.2448
				D(13-5-6-12)	61.2373

Tabela 10: Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina I na configuração após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p).

Átomos envolvidos	R (Å)	Átomos envolvidos	θ (graus)	Átomos envolvidos	τ (graus)
R(1-4)	1.3574	A(4-1-7)	107.3652	D(7-1-4-2)	-1.0044
R(1-7)	0.9727	A(5-3-8)	110.8624	D(7-1-4-5)	178.2569
R(2-4)	1.2134	A(5-3-9)	110.0654	D(8-3-5-4)	-61.3732
R(3-5)	1.4552	A(8-3-9)	106.3742	D(8-3-5-6)	175.6008
R(3-8)	1.0167	A(1-4-2)	122.4057	D(8-3-5-13)	57.2388
R(3-9)	1.0179	A(1-4-5)	112.0815	D(9-3-5-4)	56.0391
R(4-5)	1.5324	A(2-4-5)	125.5083	D(9-3-5-6)	-66.9869
R(5-6)	1.5393	A(3-5-4)	113.516	D(9-3-5-13)	174.6511
R(5-13)	1.0963	A(3-5-6)	110.2058	D(1-4-5-3)	161.9457
R(6-10)	1.096	A(3-5-13)	108.3428	D(1-4-5-6)	-74.5543
R(6-11)	1.0931	A(4-5-6)	109.3407	D(1-4-5-13)	42.5247
R(6-12)	1.0927	A(4-5-13)	106.9314	D(2-4-5-3)	-18.8206
		A(6-5-13)	108.3282	D(2-4-5-6)	104.6795
		A(5-6-10)	110.5193	D(2-4-5-13)	-138.2416
		A(5-6-11)	111.3	D(3-5-6-10)	61.8907
		A(5-6-12)	108.9611	D(3-5-6-11)	-177.5079
		A(10-6-11)	108.4737	D(3-5-6-12)	-56.9295
		A(10-6-12)	108.2454	D(4-5-6-10)	-63.5444
		A(11-6-12)	109.2821	D(4-5-6-11)	57.0569
				D(4-5-6-12)	177.6353
				D(13-5-6-10)	-179.7383
				D(13-5-6-11)	-59.1369
				D(13-5-6-12)	61.4415

Tabela 11: Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina I na configuração após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Átomos envolvidos	R_{DFT} (Å)	R_{HF} (Å)	R_{MP2} (Å)
R(1-4)	1.3574	1.3297	1.3596
R(1-7)	0.9727	0.9482	0.9716
R(2-4)	1.2134	1.1886	1.2194
R(3-5)	1.4552	1.4425	1.4548
R(4-5)	1.5324	1.5219	1.5205
R(5-6)	1.5393	1.5317	1.5280
R(5-13)	1.0963	1.0857	1.0923
Átomos envolvidos	**θ_{DFT} (graus)**	**θ_{HF} (graus)**	**θ_{MP2} (graus)**
A(5-3-8)	110.8624	110.78	108.97
A(3-5-4)	113.516	112.99	113.05
A(3-5-6)	110.2058	110.30	109.94
A(4-5-6)	109.3407	109.89	109.42
A(3-5-13)	108.3428	108.59	108.53
A(1-4-2)	122.4057	122.38	122.92
A(2-4-5)	125.5083	125.21	125.34
A(1-4-5)	112.0815	112.41	111.73

Tabela 12: Comprimentos de ligação R (em Å) e ângulos θ entre átomos selecionados da molécula de L-alanina I na configuração após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p). Os resultados são comparados com cálculos publicados na literatura usando a aproximação de Hartree-Fock (HF) e teoria da perturbação MP2 [153].

2.2.3 Propriedades eletrônicas e vibracionais

Antes de iniciar esta análise, vale a pena lembrar aqui que a conformação I é a que possui energia total mais baixa. Um confronto com as energias calculadas para a conformação II será apresentado na seção 2.3.3.

As tabelas 13, 14 e 15 indicam as energias finais obtidas nos cálculos HF e DFT efetuados. Para comparar, usaremos os resultados obtidos por Blanco *et al.* [164], que realizaram cálculos para otimização das geometrias de mais baixa energia da alanina usando teoria da perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) na aproximação de caroço congelado (*frozen core*), e um conjunto de base 6-311++G(d,p). No trabalho desses autores, as energias foram calculadas via teoria de perturbação de quarta ordem (MP4) aplicada às geometrias já convergidas. Na tabela 13, que apresenta o resultado de cálculo RHF simples (base 6-31++G(d,p), a energia final foi de -321.898 H, sendo a energia de interação núcleo-núcleo igual a 251.011 H, a energia de interação elétron-núcleo, -1258.264 H e a energia cinética eletrônica, 321.285 H. A energia vibracional de ponto zero é igual a 305098.1 J/mol, o que equivale a 3.167 eV ou 0.1164 H.

Já o cálculo refinado (base 6-311++G(3d,3p)) apresentou uma energia de -321.989 H com contribuições de 251.544 H, -1260.313 H e 321.929 H oriundas, respectivamente, das energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética eletrônica. A energia vibracional de ponto zero calculada foi de 303726.8 J/mol (3.153 eV ou 0.1159 H). O cálculo DFT (base 6-31++G(d,p), que inclui efeitos de correlação eletrônica, forneceu uma energia de valor mais baixo: -323.776 H, dos quais 248.066 H provêm da energia de interação núcleo-núcleo, -1252.489 H da energia de interação elétron-núcleo e 320.764 H da energia cinética dos elétrons. A energia do movimento vibracional para temperatura zero é de 283245.4 J/mol (2.94 eV ou 0.108 H). Em comparação, a energia calculada por Blanco *et al.* [164] foi de -323.069 H. A diferença entre os métodos DFT e RHF usando a mesma base, atribuível principalmente à correlação eletrônica, é de 1.878 H ou 51.1 eV. A diferença entre o cálculo DFT e o cálculo MP4 é de 0.707 H ou 19.24 eV.

Godfrey [9] *et al.* realizaram um estudo do espectro vibracional da alanina na região de comprimentos de onda milimétricos sem incluir a estrutura hiperfina de acoplamento de quadrupolo do nitrogênio da molécula. Com o desenvolvimento de instrumentação mais avançada [164], o problema da vaporização das amostras foi resolvido e o espectro rotacional foi medido com excelente resolução. Os parâmetros de acoplamento de quadrupolo nuclear são bastante sensíveis tanto ao meio eletrônico no qual o átomo de nitrogênio está imerso quanto à sua orientaçào com respeito ao eixo inercial principal, e servem, portanto,

para determinar sem ambigüidade a identidade das conformações observadas. O espectro rotacional da conformação I é o de um pião assimétrico com transições de dipolo elétrico μ_y dominantes.

As constantes rotacionais calculadas para a L-alanina foram:

- Cálculo RHF simples: 5.14955 GHz (A), 3.13075 GHz (B) e 2.27932 GHz (C).
- Cálculo RHF refinado: 5.17284 GHz (A), 3.12411 GHz (B) e 2.29867 GHz (C).
- Cálculo DFT: 5.03749 GHz (A), 3.02613 GHz (B) e 2.25712 GHz (C).
- Resultados da referência [164] (MP2): 5.074 GHz (A), 3.051 GHz (B) e 2.298 GHz (C).
- Resultados experimentais [9]: $A = 5.0661$ GHz, $B = 3.1009$ GHz e $C = 2.264$ GHz.

O momento de dipolo da molécula é dominado pela componente y e o módulo μ é igual a 1.4698 D no cálculo RHF simples e 1.3455 D no cálculo DFT, o que é significativamente menor que o valor experimental de 1.8 D [9], mas bem próximo do valor calculado teoricamente (1.41 D) na referência [164]. O momento calculado na aproximação DFT, como já foi possível perceber, é menor que o obtido na aproximação RHF. Suas componentes são $\mu_x = 0.7292$ D, $\mu_y = 1.0331$ D e $\mu_z = -0.4597$ D. O resultado obtido por [164] é $\mu_x = 0.64$ D, $\mu_y = 1.19$ D e $\mu_z = -0.42$ D, o qual se aproxima mais dos valores aqui obtidos no cálculo RHF.

Não é possível detectar uma tendência na variação das componentes do momento de quadrupolo quando se muda do método RHF para o método DFT. Já as polarizabilidades são, em geral, maiores em intensidade no cálculo DFT em comparação com o cálculo RHF. As componentes obtidas usando DFT são (em Å^3): $\alpha_{xx} = 58.229$, $\alpha_{xy} = 0.616$, $\alpha_{yy} = 55.028$, $\alpha_{xz} = 0.550$, $\alpha_{yz} = -2.727$ e $\alpha_{zz} = 45.156$. As polarizabilidades xx e yy são mais intensas que a polarizabilidade zz. Ao longo do eixo x, a carga eletrônica tende a oscilar entre o grupo carboxila e os grupos amina e metila. Já ao longo do eixo y, a tendência de vibração das cargas é ir do oxigênio 2 e do grupo amina para o oxigênio 1 e para o grupo metila. No eixo z, a oscilação é entre o hidrogênio 13 que se liga ao carbono α e os hidrogênios do grupo metila e um dos hidrogênios do grupo amina (daí o menor valor).

Por fim, as propriedades termodinâmicas para uma temperatura de 298.15 K e pressão de 1 atm mostram valores maiores para as energias na aproximação RHF, enquanto a

aproximação DFT produz valores maiores para o calor específico a volume constante e a entropia. A componente vibracional domina a energia térmica (70.277 kcal/mol em 72.055 kcal/mol no cálculo DFT). O calor específico a volume constante no cálculo empregando o funcional da densidade é de 24.139 cal/mol.K e a entropia é de 81.730 cal/mol.K, com contribuição dominante dos graus de liberdade translacionais (39.372 cal/mol.K). Neste caso, a entropia vibracional fornece a menor contribuição (15.720 cal/mol.K), enquanto a entropia rotacional fica num nível intermediário (26.638 cal/mol.K).

Energias		Momentos de dipolo e quadrupolo (cont.)		Propriedades termodinâmicas (T = 298.15 K, p = 1 atm)	
Energia Final (H)	-321.898377445	Q_{xx} (D.Å, traço nulo)	0.0422	Energia vibracional (T=0 K, J/Mol)	305098.1
Energia n-n (H)	251.0118172861	Q_{yy} (D.Å, traço nulo)	-1.1129	E(kcal/mol)	77.047
Energia e-n (H)	-1258.263675257	Q_{zz} (D.Å, traço nulo)	1.0707	E_{TRANS}(kcal/mol)	0.889
Energia cinética (H)	321.2848014818	Q_{xy} (D.Å, traço nulo)	1.9610	E_{ROT}(kcal/mol)	0.889
Constantes rotacionais		Q_{xz} (D.Å, traço nulo)	-2.0868	E_{VIB}(kcal/mol)	75.269
A (GHz)	5.14955	Q_{yz} (D.Å, traço nulo)	2.5706	C_V(cal/mol.K)	22.604
B(GHz)	3.13075	Polarizabilidade		$C_{V,TRANS}$(cal/mol.K)	2.981
C(GHz)	2.27932	α_{xx} (Å^3)	48.719	$C_{V,ROT}$(cal/mol.K)	2.981
Momentos de dipolo e quadrupolo		α_{xy} (Å^3)	-0.112	$C_{V,VIB}$(cal/mol.K)	16.643
|μ| (D)	1.4698	α_{yy} (Å^3)	48.816	S(cal/mol.K)	80.064
μ_x (D)	0.6642	α_{xz} (Å^3)	0.618	S_{TRANS}(cal/mol.K)	39.372
μ_y (D)	1.2169	α_{yz} (Å^3)	-2.389	S_{ROT}(cal/mol.K)	26.573
μ_z (D)	-0.4883	α_{zz} (Å^3)	40.378	S_{VIB}(cal/mol.K)	14.119
Q_{xx} (D.Å)	-36.8827				
Q_{yy} (D.Å)	-38.0378				
Q_{zz} (D.Å)	-35.8542				
Q_{xy} (D.Å)	1.9610				
Q_{xz} (D.Å)	-2.0868				
Q_{yz} (D.Å)	2.5706				

Tabela 13: Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Energias		Momentos de dipolo e quadrupolo (cont.)		Propriedades termodinâmicas (T = 298.15 K, p = 1 atm)	
Energia Final (H)	-321.988866820	Q_{xx} (D.Å, traço nulo)	0.1007	Energia vibracional (T=0 K, J/Mol)	303726.8
Energia n-n (H)	251.5439350882	Q_{yy} (D.Å, traço nulo)	-0.9836	E(kcal/mol)	76.735
Energia e-n (H)	-1260.313385885	Q_{zz} (D.Å, traço nulo)	0.8829	E_{TRANS}(kcal/mol)	0.889
Energia cinética (H)	321.9286525663	Q_{xy} (D.Å, traço nulo)	1.8306	E_{ROT}(kcal/mol)	0.889
Constantes rotacionais		Q_{xz} (D.Å, traço nulo)	-2.0379	E_{VIB}(kcal/mol)	74.958
A (GHz)	5.17284	Q_{yz} (D.Å, traço nulo)	2.4668	C_V(cal/mol.K)	22.615
B(GHz)	3.12411	Polarizabilidade		$C_{V,TRANS}$(cal/mol.K)	2.981
C(GHz)	2.29867	α_{xx} (Å^3)	52.353	$C_{V,ROT}$(cal/mol.K)	2.981
Momentos de dipolo e quadrupolo		α_{xy} (Å^3)	-0.120	$C_{V,VIB}$(cal/mol.K)	16.653
|μ| (D)	1.4512	α_{yy} (Å^3)	51.282	S(cal/mol.K)	80.241
μ_x (D)	0.6117	α_{xz} (Å^3)	0.356	S_{TRANS}(cal/mol.K)	39.372
μ_y (D)	1.2076	α_{yz} (Å^3)	-1.677	S_{ROT}(cal/mol.K)	26.562
μ_z (D)	-0.5230	α_{zz} (Å^3)	42.896	S_{VIB}(cal/mol.K)	14.307
Q_{xx} (D.Å)	-36.5251				
Q_{yy} (D.Å)	-37.6094				
Q_{zz} (D.Å)	-35.7429				
Q_{xy} (D.Å)	1.8306				
Q_{xz} (D.Å)	-2.0379				
Q_{yz} (D.Å)	2.4668				

Tabela 14: Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G($3d$,$3p$).

Energias		Momentos de dipolo e quadrupolo (cont.)		Propriedades termodinâmicas (T = 298.15 K, p = 1 atm)	
Energia Final (H)	-323.776522531	Q_{xx} (D.Å, traço nulo)	-0.0369	Energia vibracional (T=0 K, J/Mol)	283245.4
Energia n-n (H)	248.0656872942	Q_{yy} (D.Å, traço nulo)	-0.7166	E(kcal/mol)	72.055
Energia e-n (H)	-1252.489267462	Q_{zz} (D.Å, traço nulo)	0.7534	E_{TRANS}(kcal/mol)	0.889
Energia cinética (H)	320.7643901557	Q_{xy} (D.Å, traço nulo)	1.6462	E_{ROT}(kcal/mol)	0.889
Constantes rotacionais		Q_{xz} (D.Å, traço nulo)	-1.9967	E_{VIB}(kcal/mol)	70.277
A (GHz)	5.03749	Q_{yz} (D.Å, traço nulo)	2.5846	C_V(cal/mol.K)	24.139
B(GHz)	3.02613	Polarizabilidade		$C_{V,TRANS}$(cal/mol.K)	2.981
C(GHz)	2.25712	α_{xx} (Å^3)	58.229	$C_{V,ROT}$(cal/mol.K)	2.981
Momentos de dipolo e quadrupolo		α_{xy} (Å^3)	0.616	$C_{V,VIB}$(cal/mol.K)	18.177
|μ| (D)	1.3455	α_{yy} (Å^3)	55.058	S(cal/mol.K)	81.730
μ_x (D)	0.7292	α_{xz} (Å^3)	0.550	S_{TRANS}(cal/mol.K)	39.372
μ_y (D)	1.0331	α_{yz} (Å^3)	-2.727	S_{ROT}(cal/mol.K)	26.638
μ_z (D)	-0.4597	α_{zz} (Å^3)	45.156	S_{VIB}(cal/mol.K)	15.720
Q_{xx} (D.Å)	-37.1884				
Q_{yy} (D.Å)	-37.8681				
Q_{zz} (D.Å)	-36.3981				
Q_{xy} (D.Å)	1.6462				
Q_{xz} (D.Å)	-1.9967				
Q_{yz} (D.Å)	2.5846				

Tabela 15: Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

2.2.3.1 Análises de população

As tabelas 16, 17 e 18 apresentam as análises populacionais de Mulliken e APT para a conformação I da L-alanina. Na análise de Mulliken para o cálculo RHF simples os dois átomos de oxigênio, o átomo de nitrogênio e os carbonos 5 e 6 aparecem com carga negativa, enquanto os demais átomos estão positivamente carregados.

Pode-se também contar a carga de um átomo incluindo as cargas dos átomos de hidrogênio que lhe estão ligados. Neste caso, apenas os oxigênios e o carbono 5 ficam com excesso de elétrons.

A análise APT revela um quadro um tanto diferente em comparação com os dados da análise de Mulliken: nenhum átomo de carbono fica carregado negativamente, mas quatro átomos de hidrogênio, (10, 11, 12 e 13, respectivamente os três hidrogênios do grupo metila e o hidrogênio ligado diretamente ao carbono α) apresentam cargas ligeiramente negativas. A incorporação dos hidrogênios deixa apenas os oxigênios e o nitrogênio com excesso de elétrons e os oxigênios aparecem mais fortemente carregados (-0.827999 e -0.884303, O^1 e O^2, respectivamente) na análise APT do que na análise de Mulliken (-0.533587 e -0.545117, O^1 e O^2, respectivamente).

Para o cálculo RHF refinado as cargas APT e de Mulliken para os oxigênios são mais próximas, mas aparece uma sensível diferença entre as cargas atribuídas ao átomo de nitrogênio (-0.979436 na análise de Mulliken e -0.505231 na análise APT). No caso da análise de Mulliken, apenas os oxigênios e o nitrogênio revelam-se com carga negativa.

Os resultados obtidos usando DFT são mais similares aos do cálculo RHF simples, sendo que O^1, O^2 e N^3 apresentam cargas de Mulliken menos negativas, enquanto os átomos C^5 e C^6 possuem cargas mais negativas. As cargas APT são mais negativas para os oxigênios, enquanto os carbonos apresentam sempre carga positiva. Dois hidrogênios, 10 e 13, aparecem negativamente carregados.

Pode-se, portanto, concluir que na conformação I da L-alanina os oxigênios possuem uma afinidade maior por elétrons, sendo seguidos pelo nitrogênio, que atrai mais fortemente os elétrons dos três átomos de hidrogênio que o circundam, o que está de acordo com o que se esperaria a partir de uma breve análise das eletronegatividades na tabela periódica dos elementos.

Átomo	Carga de Mulliken	Átomo	Carga de Mulliken (hidrogênios incorporados)
O^1	-0.533587	O^1	-0.126113
O^2	-0.545117	O^2	-0.545117
N^3	-0.554957	N^3	0.057361
C^4	0.551523	C^4	0.551523
C^5	-0.162532	C^5	-0.023783
C^6	-0.313673	C^6	0.086128
H^7	0.407474		
H^8	0.303619		
H^9	0.308699		
H^{10}	0.121651		
H^{11}	0.119171		
H^{12}	0.158978		
H^{13}	0.138750		
Átomo	**Carga APT**	**Átomo**	**Carga APT (hidrogênios incorporados)**
O^1	-0.827999	O^1	-0.493567
O^2	-0.884303	O^2	-0.884303
N^3	-0.535813	N^3	-0.192917
C^4	1.214201	C^4	1.214201
C^5	0.331909	C^5	0.301725
C^6	0.094741	C^6	0.054861
H^7	0.334432		
H^8	0.165868		
H^9	0.177027		
H^{10}	-0.024031		
H^{11}	-0.006864		
H^{12}	-0.008986		
H^{13}	-0.030185		

Tabela 16: Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Átomo	Carga de Mulliken	Átomo	Carga de Mulliken (hidrogênios incorporados)
O^1	-0.882616	O^1	-0.479166
O^2	-0.900813	O^2	-0.900813
N^3	-0.979436	N^3	-0.530970
C^4	1.567789	C^4	1.567789
C^5	0.151222	C^5	0.196466
C^6	0.012715	C^6	0.146694
H^7	0.403451		
H^8	0.209493		
H^9	0.238973		
H^{10}	0.034698		
H^{11}	0.043034		
H^{12}	0.056248		
H^{13}	0.045244		
Átomo	**Carga APT**	**Átomo**	**Carga APT (hidrogênios incorporados)**
O^1	-0.790438	O^1	-0.469790
O^2	-0.869883	O^2	-0.869883
N^3	-0.505231	N^3	-0.185468
C^4	1.189415	C^4	1.189415
C^5	0.319762	C^5	0.288734
C^6	0.090911	C^6	0.046992
H^7	0.320647		
H^8	0.153885		
H^9	0.165877		
H^{10}	-0.023563		
H^{11}	-0.008274		
H^{12}	-0.012083		
H^{13}	-0.031028		

Tabela 17: Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p).

Átomo	Carga de Mulliken	Átomo	Carga de Mulliken (hidrogênios incorporados)
O^1	-0.410277	O^1	-0.029810
O^2	-0.445994	O^2	-0.445994
N^3	-0.453179	N^3	0.172780
C^4	0.421100	C^4	0.421100
C^5	-0.354152	C^5	-0.177044
C^6	-0.472150	C^6	0.058968
H^7	0.380467		
H^8	0.311748		
H^9	0.314211		
H^{10}	0.177343		
H^{11}	0.155241		
H^{12}	0.198534		
H^{13}	0.177108		
Átomo	**Carga APT**	**Átomo**	**Carga APT (hidrogênios incorporados)**
O^1	-0.715264	O^1	-0.438637
O^2	-0.736857	O^2	-0.736857
N^3	-0.472506	N^3	-0.165359
C^4	1.028905	C^4	1.028905
C^5	0.288240	C^5	0.266003
C^6	0.046423	C^6	0.045945
H^7	0.276627		
H^8	0.144852		
H^9	0.162295		
H^{10}	-0.009249		
H^{11}	0.006055		
H^{12}	0.002714		
H^{13}	-0.022236		

Tabela 18: Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

2.2.3.2 Modos normais de vibração

Foram calculados *ab initio* os modos normais de vibração para a conformação I da molécula de L-alanina, sendo elencados os resultados obtidos nas tabelas 19, 20 e 21, juntamente com as atribuições dos modos. Comparando os resultados, observam-se algumas diferenças nas atribuições entre os resultados DFT e RHF. Por exemplo, as atribuições dos modos 2 e 3 aparecem trocadas, sendo o modo 2 um *twisting* do CH_3 de acordo com o cálculo RHF e um *twisting* do NH_2 no cálculo DFT (alguns autores denotam a atribuição como sendo uma torção dos grupos, por exemplo [165]). Resultados obtidos usando teoria do funcional da densidade dependente do tempo [132] atribuem uma torção do CH_3 para o segundo modo, o que coincide com o cálculo HF de [165]. É necessário fazer uma correção das freqüências calculadas através da aproximação de HF. Aqui, usa-se o fator 0.9 baseado na referência [166]. As freqüências a partir de 300 cm^{-1} apresentam atribuições de *stretching*. O modo mais energético corresponde ao *stretching* da ligação O-H no grupo carboxila, precedido por modos nos quais aparecem *stretchings* simétricos ou assimétricos dos grupos amina e metila. Os valores de freqüência calculados segundo a aproximação DFT são, em geral, maiores que os valores calculados na aproximação RHF corrigida.

A freqüência mais baixa no cálculo RHF na base 6-31++G(d,p) é de 48.97899 cm^{-1} (comparar com os valores de 51 cm^{-1} da referência [165] e 188 cm^{-1} de [132]), e corresponde a uma torção do grupo carboxila. No cálculo RHF na base 6-311++G(3d,3p), esta freqüência é de 47.20743 cm^{-1} e no cálculo DFT, 46.3827 cm^{-1}. Já a freqüência mais alta é de 3709.77264 cm^{-1} no método RHF/6-31++G(d,p) em comparação com 3605 cm^{-1} [165] e 3400 cm^{-1} [132], sendo que esta última referência atribui a vibração a um *stretching* assimétrico do grupo amina ao invés do stretching da ligação O-H. Medidas experimentais de espectroscopia no infravermelho [165] apontam uma freqüência de 3555 cm^{-1} para o modo mais energético.

As tabela 22 e 23 exibem as atribuições e freqüências obtidas por outros autores, bem como dados experimentais para efeito de comparação.

Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Freq. corrigida (cm^{-1})	Atribuição	Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Freq. corrigida (cm^{-1})	Atribuição
1	54.4211	48.97899	tCOO	18	1385.6234	1247.06106	stCN; wCH_3; rNH_2
2	242.3479	218.11311	$twCH_3$	19	1412.6371	1271.37339	wCCH; wCH_3; stCO; sCOH
3	246.8263	222.14367	$twNH_2$	20	1495.6479	1346.08311	st_{as}CCC; rNH_2 stCO; sCOH
4	263.1635	236.84715	sCCC; rCCN	21	1531.4187	1378.27683	wCH_3; wNCH; st_{as}CCC; rNH_2
5	329.7875	296.80875	wCCN; sCCO; rNH_2	22	1557.5924	1401.83316	wCH_3; st_{as}CCO; wCCH; stCN; rNH_2
6	410.4302	369.38718	sCCN; wCOO; stCC	23	1618.7043	1456.83387	wCH_2; $twCH_2$
7	536.2326	482.60934	sCCO; sCOO; stCC	24	1621.6743	1459.50687	wCH_2; $twCH_2$
8	625.0106	562.50954	twCOH; stCC; sCCC	25	1818.5721	1636.71489	wNH_2; stCN
9	689.1528	620.23752	wCCN; stCO; rCCH	26	2000.1153	1800.10377	st_{as}COO; sCOH
10	818.8933	737.00397	wCOO; st_sCCC; stCN	27	3189.3640	2870.4276	st_sCH_3; stCH
11	866.7476	780.07284	st_sCCN; wCOO; wCH_3; wNH_2	28	3224.5373	2902.08357	stCH; $st_{as}CH_3$
12	972.4257	875.18313	st_{as}CCN; wNH_2	29	3264.6905	2938.22145	$st_{as}CH_3$; stCH
13	1006.6972	906.02748	st_{as}CCC; stCN; wNH_2; wCH_3	30	3289.9999	2960.99991	$st_{as}CH_2$
14	1101.6029	991.44261	stCC; rNH_2; wCH_3	31	3752.9798	3377.68182	st_sNH_2
15	1174.7703	1057.29327	st_{as}CCC; wNH_2; wCH_3	32	3837.3147	3453.58323	$st_{as}NH_2$
16	1253.9155	1128.52395	st_{as}CCN; stCO; sCOH	33	4121.9696	3709.77264	stOH
17	1293.1512	1163.83608	st_sCCC; stCO; sCOH; wCH_3				

Tabela 19: Freqüências dos modos normais de vibração (calculadas e corrigidas) e atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base de funções 6-31++G(d,p).

Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Freq. corrigida (cm^{-1})	Atribuição	Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Freq. corrigida (cm^{-1})	Atribuição
1	52.4527	47.20743	tCOO	18	1388.5191	1249.66719	stCN; wCH_3; rNH_2
2	234.5225	211.07025	$twCH_3$	19	1418.2620	1276.4358	wCCH; wCH_3; stCO; sCOH
3	239.9517	215.95653	$twNH_2$	20	1497.7261	1347.95349	st_{as}CCC; rNH_2 stCO; sCOH
4	263.3408	237.00672	sCCC; rCCN	21	1528.5329	1375.67961	wCH_3; wNCH; st_{as}CCC; rNH_2
5	328.5822	295.72398	wCCN; sCCO; rNH_2	22	1555.6972	1400.12748	wCH_3; st_{as}CCO; wCCH; stCN; rNH_2
6	407.5418	366.78762	sCCN; wCOO; stCC	23	1617.5923	1455.83307	wCH_2; $twCH_2$
7	536.4173	482.77557	sCCO; sCOO; stCC	24	1620.6463	1458.58167	wCH_2; $twCH_2$
8	622.0143	559.81287	twCOH; stCC; sCCC	25	1812.5632	1631.30688	wNH_2; stCN
9	692.5304	623.27736	wCCN; stCO; rCCH	26	1985.8769	1787.28921	st_{as}COO; sCOH
10	823.7122	741.34098	wCOO; st_sCCC; stCN	27	3165.0803	2848.57227	st_sCH_3; stCH
11	866.9022	780.21198	st_sCCN; wCOO; wCH_3; wNH_2	28	3198.9355	2879.04195	stCH; $st_{as}CH_3$
12	986.2831	887.65479	st_{as}CCN; wNH_2	29	3234.6773	2911.20957	$st_{as}CH_3$; stCH
13	1006.4547	905.80923	st_{as}CCC; stCN; wNH_2; wCH_3	30	3257.1891	2931.47019	$st_{as}CH_2$
14	1102.2849	992.05641	stCC; rNH_2; wCH_3	31	3722.2497	3350.02473	st_sNH_2
15	1177.0253	1059.32277	st_{as}CCC; wNH_2; wCH_3	32	3792.7982	3413.51838	$st_{as}NH_2$
16	1247.7741	1122.99669	st_{as}CCN; stCO; sCOH	33	4105.2353	3694.71177	stOH
17	1289.7787	1160.80083	st_sCCC; stCO; sCOH; wCH_3				

Tabela 20: Freqüências dos modos normais de vibração (calculadas e corrigidas) e atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*).

Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Atribuição	Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Atribuição
1	46.3827	tCOO	18	1273.8398	stCN; wCH_3; rNH_2
2	222.9362	$twNH_2$	19	1289.4573	wCCH; wCH_3; stCO; sCOH
3	228.9468	$twCH_3$	20	1355.5610	st_{as}CCC; rNH_2 stCO; sCOH
4	238.2991	sCCC; rCCN	21	1400.9918	wCH_3; wNCH; st_{as}CCC; rNH_2
5	300.8358	wCCN; sCCO; rNH_2	22	1420.1267	wCH_3; st_{as}CCO; wCCH; stCN; rNH_2
6	377.5388	sCCN; wCOO; stCC	23	1498.6191	wCH_2; $twCH_2$
7	495.7961	sCCO; sCOO; stCC	24	1504.2899	wCH_2; $twCH_2$
8	600.4781	twCOH; stCC; sCCC	25	1677.5652	wNH_2; stCN
9	634.2239	wCCN; stCO; rCCH	26	1811.3365	st_{as}COO; sCOH
10	750.9529	wCOO; st_sCCC; stCN	27	3047.2280	st_sCH_3; stCH
11	788.3022	st_sCCN; wCOO; wCH_3; wNH_2	28	3065.8652	stCH; st_sCH_3
12	887.1113	st_{as}CCN; wNH_2	29	3122.9414	$st_{as}CH_3$; stCH
13	925.8384	st_{as}CCC; stCN; wCH_3	30	3145.3537	$st_{as}CH_2$
14	1018.7770	stCC; rNH_2; wCH_3	31	3503.6800	st_sNH_2
15	1082.5023	st_{as}CCC; wNH_2; wCH_3	32	3586.2220	$st_{as}NH_2$
16	1135.1521	st_{as}CCC; stCN; stCO; sCOH	33	3747.2909	stOH
17	1170.4887	st_sCCC; stCO; stCN; wCH_3			

Tabela 21: Freqüências dos modos normais de vibração e atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Número do modo	Atribuição DFT	Atribuição RHF	Atribuição ref. [363]	Atribuição ref. [132]	Freqüência DFT (cm^{-1})	Freqüência RHF corrigida (cm^{-1})	Freqüência ref. [363] (cm^{-1})	Freqüência ref. [132] (cm^{-1})	Freqüência exp. [363] (cm^{-1})
1	tCOO	tCOO	tCOOH	tCOOH	46.3827	48.97899	51	188	-
2	$twNH_2$	$twCH_3$	tCH_3	tCH_3	222.9362	218.11311	216	264	-
3	$twCH_3$	$twNH_2$	tNH_2	sCCC	228.9468	222.14367	227	278	-
4	sCCC; rCCN	sCCC; rCCN	sCCC	sCOH; sCNN	238.2991	236.84715	238	385	-
5	wCCN; sCCO; rNH_2	wCCN; sCCO; rNH_2	sCCN	rNH_2	300.8358	296.80875	297	433	-
6	sCCN; wCOO; stCC	sCCN; wCOO; stCC	sCCN	sCCN	377.5388	369.38718	367	438	-
7	sCCO; sCOO; stCC	sCCO; sCOO; stCC	sCCO	sCCO	495.7961	482.60934	477	529	493
8	twCOH; stCC; sCCC	twCOH; stCC; sCCC	tC-O	sCN; sCOH	600.4781	562.50954	566	581	580, **562**
9	wCCN; stCO; rCCH	wCCN; stCO; rCCH	sCOO	wCOO	634.2239	620.23752	615	747	623
10	wCOO; st_sCCC; stCN	wCOO; st_sCCC; stCN	wCOO	stC-COOH	750.9529	737.00397	730	804	741, **736**
11	st_sCCN; wCOO; wCH_3; wNH_2	st_sCCN; wCOO; wCH_3; wNH_2	stC-COOH	sCN	788.3022	780.07284	777	879	805, **782**
12	st_{as}CCN; wNH_2	st_{as}CCN; wNH_2	stC-CH_3	sCN	887.1113	875.18313	894	939	**852**, 826
13	st_{as}CCC; stCN; wCH_3	st_{as}CCC; stCN; wNH_2; wCH_3	wNH_2	sOH	925.8384	906.02748	915	995	925, **920**
14	stCC; rNH_2; wCH_3	stCC; rNH_2; wCH_3	rCH_3	sCCC	1018.7770	991.44261	990	1018	**1037**, 1002
15	st_{as}CCC; wNH_2; wCH_3	st_{as}CCC; wNH_2; wCH_3	rCH_3	$stCH_3$-CH	1082.5023	1057.29327	1060	1077	1064
16	st_{as}CCC; stCN; stCO; sCOH	st_{as}CCN; stCO; sCOH	stCN	stCN	1135.1521	1128.52395	1124	1128	1117, **1110**, 1105
17	st_sCCC; stCO; stCN; wCH_3	st_sCCC; stCO; sCOH; wCH_3	sC-O	stCOH	1170.4887	1163.83608	1164	1180	1153

Tabela 22: Quadro comparativo entre freqüências dos modos normais de vibração e atribuições - primeira parte. Os cálculos de Hartree-Fock e DFT usam a base 6-31++G(d,p). A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico.

Número do modo	Atribuição DFT	Atribuição RHF	Atribuição ref. [363]	Atribuição ref. [132]	Freqüência DFT (cm^{-1})	Freqüência RHF corrigida (cm^{-1})	Freqüência ref. [363] (cm^{-1})	Freqüência ref. [132] (cm^{-1})	Freqüência exp. [363] (cm^{-1})
18	stCN; wCH_3; rNH_2	stCN; wCH_3; rNH_2	sCOH	sCH_3CH	1273.8398	1247.06106	1247	1220	1215, **1206**
19	wCCH; wCH_3; stCO; sCOH	wCCH; wCH_3; stCO; sCOH	$twNH_2$	sOH	1289.4573	1271.37339	1275	1285	não observado
20	$st_{as}CCC$; rNH_2 stCO; sCOH	$st_{as}CCC$; rNH_2 stCO; sCOH	sCH	tCN	1355.5610	1346.08311	1349	1362	1368, **1335**
21	wCH_3; wNCH; $st_{as}CCC$; rNH_2	wCH_3; wNCH; $st_{as}CCC$; rNH_2	$ssCH_3$	$stCCH_3$	1400.9918	1378.27683	1378	1386	1386, **1376**
22	wCH_3; $st_{as}CCO$; wCCH; stCN; rNH_2	wCH_3; $st_{as}CCO$; wCCH; stCN; rNH_2	sCH	stC-O; rOH	1420.1267	1401.83316	1401	1423	1408
23	wCH_2; $twCH_2$	wCH_2; $twCH_2$	$sasCH_3$	$s_{as}CH_3$	1498.6191	1456.83387	1459	1463	1454
24	wCH_2; $twCH_2$	wCH_2; $twCH_2$	$sasCH_3$	$s_{as}CH_3$	1504.2899	1459.50687	1463	1471	1460
25	wNH_2; stCN	wNH_2; stCN	sNH_2	sNH_2	1677.5652	1636.71489	1646	1635	1642, **1622**
26	$st_{as}COO$; sCOH	$st_{as}COO$; sCOH	stC=O	stC=O	1811.3365	1800.10377	1805	1723	1791, 1787, **1774**, 1771
27	st_sCH_3; stCH	st_sCH_3; stCH	st_sCH_3	st_sCH_3	3047.2280	2870.4276	2859	2969	não observado
28	stCH; st_sCH_3	stCH; $st_{as}CH_3$	stCH	st_sCH_3	3065.8652	2902.08357	2886	2976	2886
29	$st_{as}CH_3$; stCH	$st_{as}CH_3$; stCH	$st_{as}CH_3$	$st_{as}CH_3$	3122.9414	2938.22145	2925	3042	2940
30	$st_{as}CH_2$	$st_{as}CH_2$	$st_{as}CH_3$	$st_{as}CH_3$; stOH	3145.3537	2960.99991	2949	3069	2999, **2981**
31	st_sNH_2	st_sNH_2	st_sNH_2	$st_{as}CH_3$; stOH	3503.6800	3377.68182	3321	3075	não observado
32	$st_{as}NH_2$	$st_{as}NH_2$	$st_{as}NH_2$	$st_{as}NH_2$	3586.2220	3453.58323	3392	3315	não observado
33	stOH	stOH	stOH	$st_{as}NH_2$	3747.2909	3709.77264	3605	3400	3560, **3555**, 3546

Tabela 23: Quadro comparativo entre freqüências dos modos normais de vibração e atribuições - segunda parte. Os cálculos de Hartree-Fock e DFT usam a base 6-31++G(d,p). A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico.

2.2.3.3 Espectros Raman e IR

Na Fig. 19 são descritos os espectros Raman e IR da L-alanina. O espectro IR no cálculo RHF simples apresenta picos de maior intensidade para o modo 26 (intensidade de 421.862 km/mol, freqüência de 2000.1153 cm^{-1}), que corresponde ao *stretching* assimétrico das ligações O–C=O e ao movimento em tesoura do grupo COH. O segundo pico mais intenso é criado pelo modo 17 (200.933 km/mol, em 1293.1512 cm^{-1}), o qual consiste no *stretching* simétrico das ligações C–C–C, *stretching* da ligação C=O, movimento em tesoura do grupo COH e *wagging* do grupo metila. Os outros picos relevantes ocorrem para os modos 12 (972.4257 cm^{-1}), 8 (625.0106 cm^{-1}), 33 (4121.9696 cm^{-1}) e 16 (1253.9155 cm^{-1}). Para o espectro Raman, os pico de maior intensidade ocorre para o modo 27 (intensidade 135.666 $Å^4$/u.m.a., freqüência de 3189.3640 cm^{-1}), que corresponde ao *stretching* simétrico do grupo metila e ao *stretching* da ligação C–H envolvendo o carbono α. O segundo pico mais intenso é o do modo 33 (intensidade 87.033 $Å^4$/u.m.a., freqüência de 4121.9696 cm^{-1}), quase igual ao terceiro pico mais intenso, no modo 31 (intensidade 86.6487 $Å^4$/u.m.a., freqüência de 3752.9798 cm^{-1}), que consiste no *stretching* simétrico do grupo NH_2. Picos menos intensos ocorrem para os modos 28 (3224.5373 cm^{-1}), 30 (3289.9999 cm^{-1}) e 29 (3264.6905 cm^{-1}).

Para o cálculo RHF refinado, o espectro Raman repete os picos característicos que foram obtidos usando o cálculo RHF simples, mas a intensidade do pico mais intenso é visivelmente reduzida. O espectro IR também apresenta praticamente o mesmo padrão na localização dos picos mais relevantes, com redução do pico máximo associado ao modo 26.

Finalmente, no cálculo DFT, o espectro Raman tem máximo no modo 33 (3747.2909 cm^{-1}, intensidade de 169.543 $Å^4$/u.m.a.), correspondendo ao stretching da ligação O–H. O segundo pico mais intenso é o do modo 27 (3047.2280 cm^{-1}, intensidade de 161.414 $Å^4$/u.m.a.) e o terceiro pico no modo 31 (3503.6800 cm^{-1}, intensidade de 105.644 $Å^4$/u.m.a.). Já o espectro IR possui máximo no modo 26, com freqüência de 1811.3365 cm^{-1} e intensidade de 308.185 km/mol. O segundo pico mais relevante do espectro IR corresponde ao modo 16, com freqüência de 1135.1521 cm^{-1} e intensidade de 273.915 km/mol, e o terceiro pico é associado ao modo 12 (887.1113 cm^{-1}, intensidade de 153.226 km/mol). Picos menos intensos ocorrem para os modos 8 e 33.

Dados experimentais [165] mostram picos significativos nos modos 33, 30, 26, 25, 21, 20, 18, 16, 14, 13, 12, 11, 10 e 8, que coincidem razoavelmente bem com os picos calculados neste trabalho.

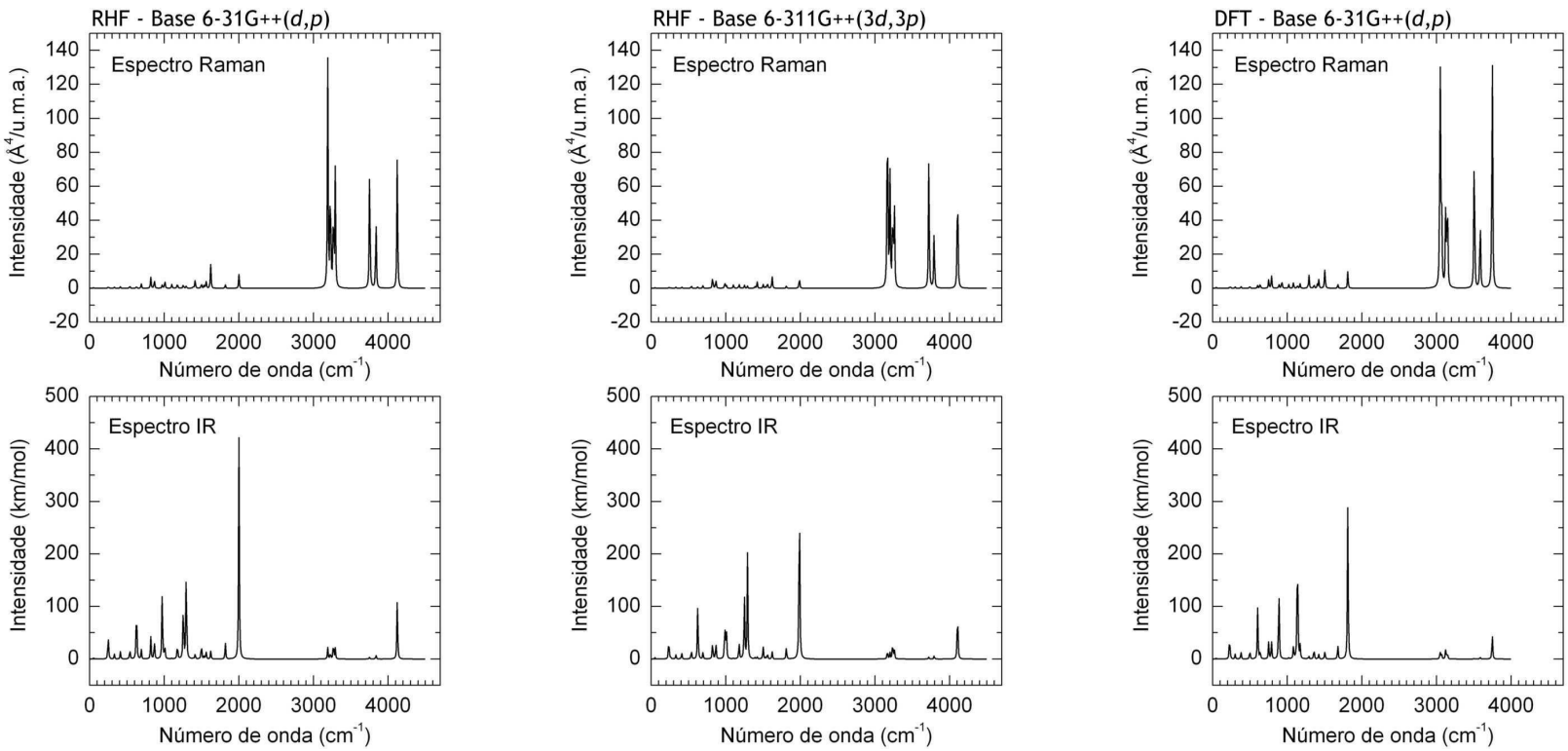


Figura 19: Espectros Raman e infravermelho (IR) para a L-alanina neutra na conformação I.

2.2.3.4 Depolarizações Raman

As depolarizações Raman foram obtidas para a L-alanina (Fig. 20) considerando luz incidente plano-polarizada e não-polarizada.

Fazendo um breve sumário, de acordo com o cálculo RHF simples, a depolarização nos casos plano-polarizado e não-polarizado é mais intensa para os modos 2, 3 e 24. No cálculo RHF refinado, os modos 24, 2 e 3 também são dominantes em ambos os tipos de radiação incidente, o mesmo ocorrendo no cálculo DFT.

Figura 20: Depolarizações Raman para radiação plano-polarizada (P) e não-polarizada (N) no caso da L-alanina neutra na conformação I.

2.2.3.5 Espectro VCD

O cálculo do campo de força harmônico e dos tensores atômicos polar e axial é implementado no pacote *ab initio* Gaussian03 [159]. Aqui são apresentados resultados para o espectro VCD da L-alanina na conformação I usando tanto a abordagem HF (dois conjuntos de base distintos, como temos feito até agora: 6-31++G(d,p) e 6-311++G(3d,3p)) como DFT (funcional híbrido B3LYP e base 6-31++G(d,p)).

A Fig. 21 apresenta os gráficos do espectro VCD nesses três casos. Observa-se em todos eles que os picos mais significativos encontram-se abaixo do número de onda 2000 cm^{-1}, com destaque para os picos que correspondem aos modos 16, 17, 20, 8, 9 e 3. No cálculo RHF, o modo 16 corresponde ao *stretching* assimétrico das ligações C–C–N, ao *stretching* da ligação C–O e ao movimento em tesoura das ligações C–O–H. Já no cálculo DFT, a atribuição muda para um *stretching* assimétrico das ligações C–C–C, um *stretching* da ligação C–N, mantendo o *stretching* da ligação C–O e um movimento tesoura das ligações do grupo C–O–H. O modo 17 no cálculo DFT envolve o *stretching* simétrico do grupo C-C-C, o *stretching* das ligações C–O e C–N e o *wagging* do grupo CH_3. O modo 20 envolve o *stretching* assimétrico da ligação C–C–C, *rocking* do grupo NH_2, *stretching* da ligação C–O e o movimento em tesoura do grupo C–O–H. Com intensidade menor, o modo 8 consiste no *twisting* do grupo C–O–H, no *stretching* da ligação entre o carbono α e o carbono do grupo CH_3 e no movimento em tesoura das ligações C–C–C. O modo 9 envolve o *wagging* das ligações C-C-N, o *stretching* da ligação C–O e o *rocking* das ligações C–C–H, onde o H faz parte do grupo metila. Por fim, o modo 3 corresponde ao *twisting* deste último. Pode-se notar a tendência de os picos mais intensos corresponderem a *stretchings* simétricos ou assimétricos ao longo das ligações C–C–C–N, ou seja, tais vibrações apresentam dicroísmo mais acentuado (e, portanto, maior diferença de comportamento entre as geometrias levógira e dextrógira quanto à absorção de radiação circularmente polarizada). Comparando os três diferentes métodos entre si, observa-se também que o cálculo RHF com base 6-311++G(3d,3p) apresenta picos mais intensos, enquanto o cálculo RHF na base 6-31++G(d,p) apresenta picos com intensidades da mesma ordem das obtidas usando o cálculo DFT usando esta mesma base.

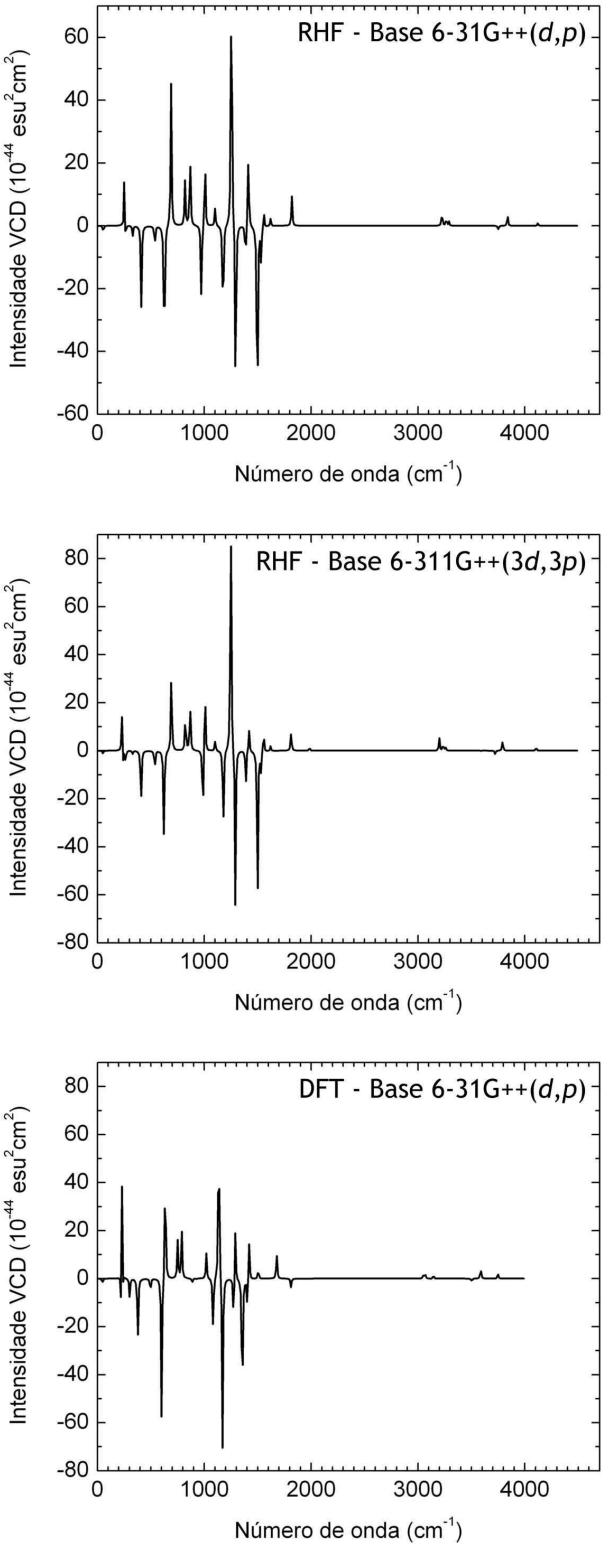


Figura 21: Espectro VCD calculado para a L-alanina neutra na conformação I.

2.2.3.6 Níveis de energia e orbitais moleculares

Foram calculados os níveis de energia dos orbitais ocupados e de alguns orbitais virtuais, sendo apresentados os resultados nas tabelas de 24 a 26. A molécula de L-alanina possui 48 elétrons distribuídos em 24 orbitais moleculares, cada orbital contendo dois elétrons com *spins* opostos. Em destaque, aparecem o orbital ocupado de mais alta energia (*Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO) e o orbital não-ocupado de mais baixa energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO). Para o cálculo RHF simples, a energia do orbital HOMO é de -0.40587 H e a energia do orbital LUMO é de 0.04156 H, o que resulta num *gap* de energia HOMO-LUMO igual a 0.44743 H ou 12.1752 eV. No cálculo RHF refinado, os valores de energia para os orbitais HOMO e LUMO são, respectivamente, -0.40740 H e 0.03942 H, perfazendo um *gap* de 0.44682 H ou 12.1586 eV. Vê-se, portanto, que o aumento no tamanho da base para o cálculo RHF promove uma ligeira redução no *gap* de energia entre os orbitais fronteira.

Pode-se constatar também que os níveis de energia dos orbitais virtuais mudam significativamente quando o nível de refinamento do cálculo é maior. O último orbital virtual apresentado nas tabelas, de número 75, possui energia de 0.59571 H no cálculo efetuado usando a base 6-311++G(3d,3p), e 1.01477 eV no cálculo feito na base 6-31++G(d,p), uma diferença de 0.41906 H ou aproximadamente 11.4 eV.

Já para o cálculo DFT, o orbital HOMO apresenta energia igual a -0.26010 H e o orbital LUMO, energia igual a -0.01814 H, o que leva a um gap de 0.24196 H ou 6.5841 eV. O *gap* obtido segundo a teoria do funcional da densidade é, portanto, quase metade do *gap* previsto na aproximação de Hartree-Fock, conseqüência do efeito de correlação eletrônica negligenciado na aproximação HF.

A Fig. 22 apresenta isosuperfícies de amplitude máxima representando a distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO calculados. Pode-se notar em todos os casos que a isosuperfície do orbital HOMO considerada envolve praticamente toda a molécula, com destaque para as ligações de hidrogênio entre o grupo NH_2 e o oxigênio que não está ligado ao átomo de hidrogênio do grupo carboxila. Já a isosuperfície correspondendo ao orbital LUMO encontra-se espacialmente afastada das vizinhanças dos átomos que formam a molécula de L-alanina, formando uma espécie de nuvem em volta do grupo carboxila. O cálculo RHF simples é o que apresenta uma tendência mais forte nesse sentido. As isosuperfícies do orbital LUMO calculados pelo método DFT e pelo método RHF refinado apresentam-se mais próximas da molécula. Pode-se notar que, nesta configuração eletrônica, a amplitude de probabilidade em volta do grupo amina é pequena. Numa

eventual transição HOMO-LUMO, um dos elétrons salta de um lado da molécula (grupo amina) para o outro (grupo carboxila).

Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)
1	-20.63033	26	0.05412	51	0.35708
2	-20.56898	27	0.05860	52	0.37709
3	-15.55480	28	0.06429	53	0.38066
4	-11.38867	29	0.08561	54	0.39386
5	-11.28204	30	0.08929	55	0.39549
6	-11.23044	31	0.09676	56	0.41127
7	-1.48957	32	0.12204	57	0.41638
8	-1.38047	33	0.12619	58	0.43716
9	-1.20812	34	0.14720	59	0.44281
10	-1.02726	35	0.16319	60	0.45919
11	-0.91572	36	0.16522	61	0.48015
12	-0.81193	37	0.17156	62	0.49175
13	-0.71881	38	0.17929	63	0.50769
14	-0.71323	39	0.19275	64	0.53543
15	-0.68157	40	0.20152	65	0.53971
16	-0.64332	41	0.21763	66	0.57121
17	-0.61260	42	0.21995	67	0.62795
18	-0.60262	43	0.23168	68	0.75281
19	-0.55135	44	0.25166	69	0.88278
20	-0.53759	45	0.26225	70	0.89768
21	-0.51378	46	0.26940	71	0.93005
22	-0.49065	47	0.29683	72	0.95723
23	-0.46103	48	0.30976	73	0.98531
24 (HOMO)	-0.40587	49	0.32410	74	1.00154
25 (LUMO)	0.04156	50	0.34055	75	1.01477
E(LUMO) - E(HOMO) = 0.44743 H = 12.175188 eV					

Tabela 24: Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina na conformação I. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)
1	-20.61415	26	0.05239	51	0.31197
2	-20.55099	27	0.05507	52	0.31757
3	-15.54363	28	0.06189	53	0.33032
4	-11.37757	29	0.08288	54	0.33977
5	-11.27674	30	0.08631	55	0.35732
6	-11.22504	31	0.09393	56	0.36178
7	-1.48762	32	0.11731	57	0.36339
8	-1.37925	33	0.12204	58	0.37440
9	-1.20637	34	0.14260	59	0.37881
10	-1.02552	35	0.15510	60	0.38818
11	-0.91350	36	0.15903	61	0.40475
12	-0.80972	37	0.16500	62	0.40794
13	-0.71871	38	0.17011	63	0.42731
14	-0.71387	39	0.17575	64	0.44380
15	-0.68039	40	0.17812	65	0.45111
16	-0.64297	41	0.19285	66	0.47000
17	-0.61259	42	0.19969	67	0.48061
18	-0.60253	43	0.20559	68	0.49041
19	-0.55146	44	0.22240	69	0.49764
20	-0.53695	45	0.23611	70	0.52185
21	-0.51260	46	0.23905	71	0.53778
22	-0.49060	47	0.27375	72	0.56380
23	-0.46027	48	0.27799	73	0.57912
24 (HOMO)	-0.40740	49	0.28955	74	0.58821
25 (LUMO)	0.03942	50	0.30471	75	0.59571
E(LUMO) - E(HOMO) = 0.44682 H = 12.158589 eV					

Tabela 25: Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina na conformação I. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p).

Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)
1	-19.21856	26	-0.01458	51	0.22926
2	-19.16332	27	0.00084	52	0.23625
3	-14.33263	28	0.01182	53	0.24515
4	-10.33395	29	0.01880	54	0.25183
5	-10.24532	30	0.04311	55	0.26322
6	-10.19491	31	0.04561	56	0.27636
7	-1.12407	32	0.05276	57	0.28474
8	-1.03489	33	0.06743	58	0.29707
9	-0.90525	34	0.07305	59	0.29946
10	-0.76372	35	0.08601	60	0.30540
11	-0.67924	36	0.10021	61	0.33299
12	-0.59989	37	0.10389	62	0.35089
13	-0.52706	38	0.11031	63	0.36034
14	-0.50360	39	0.11501	64	0.37366
15	-0.49714	40	0.12416	65	0.38207
16	-0.46256	41	0.13464	66	0.38894
17	-0.44449	42	0.14432	67	0.43853
18	-0.42554	43	0.15163	68	0.51582
19	-0.39238	44	0.15881	69	0.65862
20	-0.38693	45	0.16805	70	0.66766
21	-0.36822	46	0.17394	71	0.70951
22	-0.33950	47	0.19265	72	0.71903
23	-0.29676	48	0.19740	73	0.74185
24 (HOMO)	-0.26010	49	0.21824	74	0.75969
25 (LUMO)	-0.01814	50	0.22208	75	0.77853
E(LUMO) - E(HOMO) = 0.24196 H = 6.584066 eV					

Tabela 26: Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina na conformação I. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

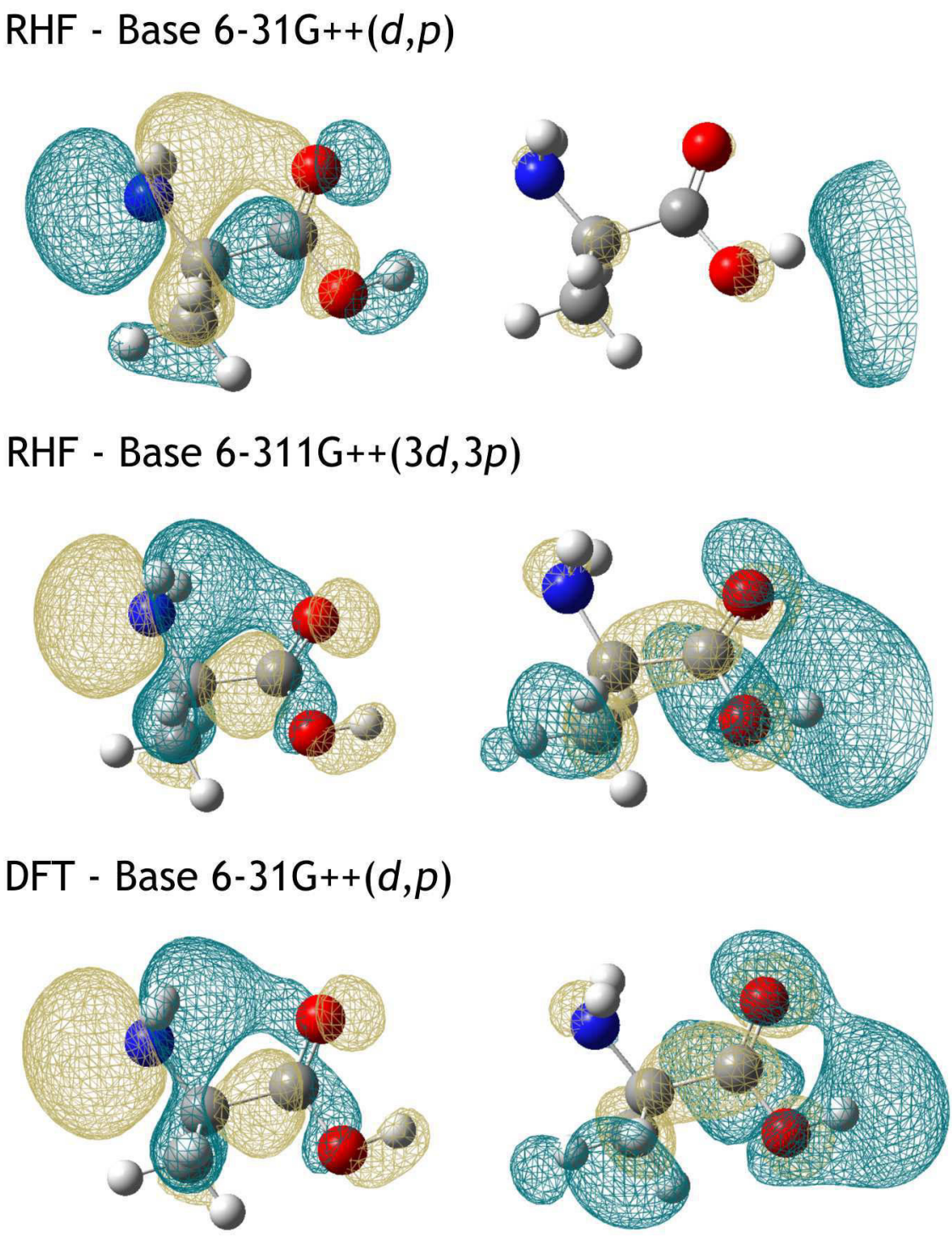


Figura 22: Isosuperfícies de amplitude máxima para os orbitais HOMO (todos os que ficam à esquerda) e LUMO (à direita) da molécula de L-Alanina na conformação I.

2.3 Conformação II

2.3.1 Convergência

Uma descrição gráfica da convergência para os diferentes cálculos de otimização da geometria é apresentada na Fig. 23. Para o cálculo RHF simples, partindo de uma configuração inicial zwitteriônica, foram necessários 55 passos até a estabilização completa da estrutura (que implica na transferência de um hidrogênio do grupo amônia para o grupo COO). O *output* foi usado como entrada para o segundo cálculo RHF, agora usando uma base maior (cálculo RHF refinado), o qual exigiu apenas cinco iterações. Por fim, partindo novamente da configuração zwitteriônica, a geometria foi otimizada no formalismo da teoria do funcional da densidade em 40 passos. A tabela 27 mostra as forças sobre os átomos após cada processamento.

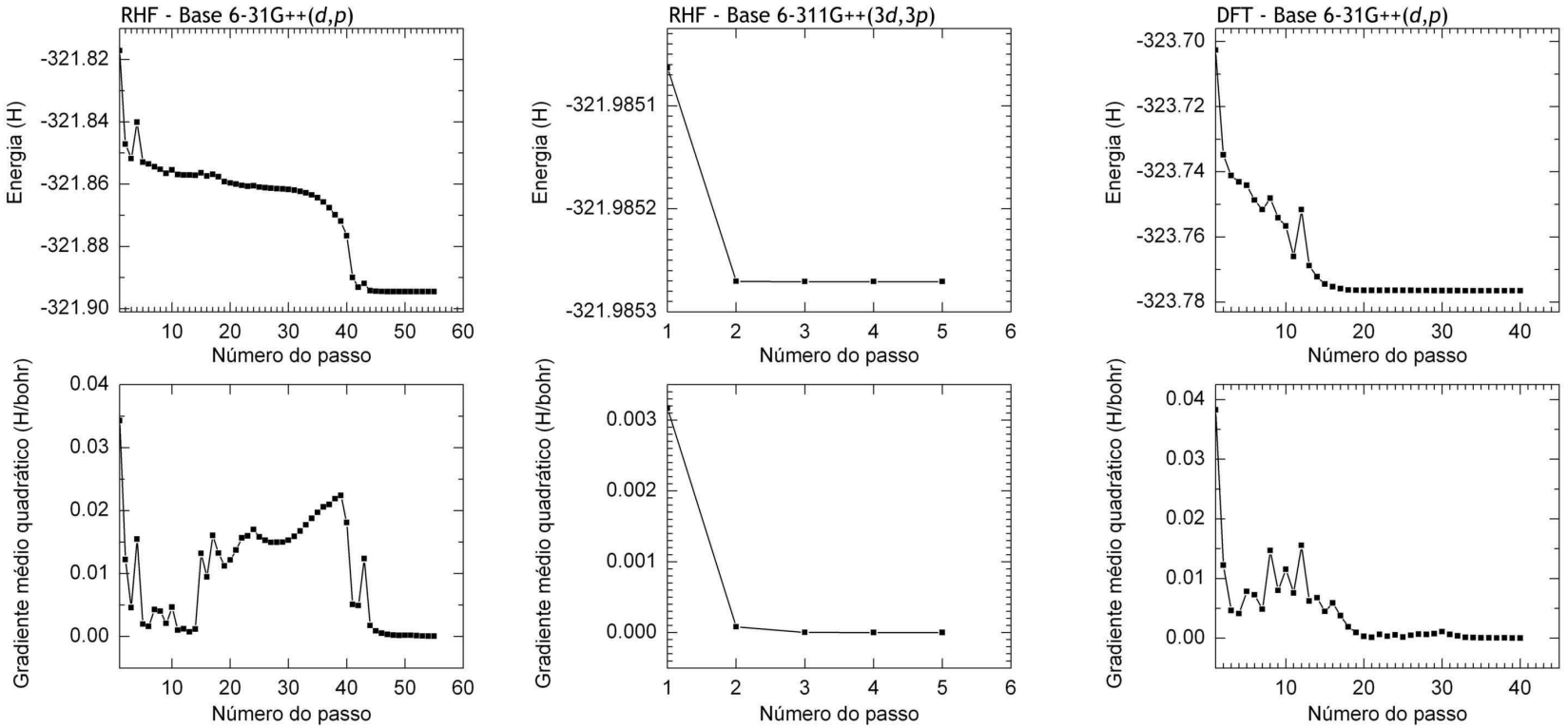


Figura 23: Convergência da energia e da força média quadrática no cálculo RHF para a L-alanina na conformação II usando três métodos distintos.

RHF - Base 6-31G++(*d*,*p*)

Átomo	F_x (H/bohr)	F_y (H/bohr)	F_z (H/bohr)
O^1	0.000136097	0.000036100	-0.000032114
O^2	-0.000025208	0.000032273	0.000020307
N^3	-0.000143619	-0.000044108	0.000034996
C^4	0.000058394	-0.000065440	0.000002209
C^5	-0.000048515	-0.000000267	-0.000058432
C^6	0.000002832	0.000026300	0.000024015
H^7	-0.000051611	-0.000010526	0.000012647
H^8	0.000032999	0.000004897	-0.000000263
H^9	0.000031148	0.000011690	-0.000026684
H^{10}	0.000000889	0.000005502	-0.000002003
H^{11}	-0.000002373	-0.000005049	0.000005209
H^{12}	0.000004661	-0.000005437	-0.000000154
H^{13}	0.000004307	0.000014064	0.000020266

RHF - Base 6-311G++(3*d*,3*p*)

Átomo	F_x (H/bohr)	F_y (H/bohr)	F_z (H/bohr)
O^1	-0.000000043	-0.000000092	0.000000102
O^2	0.000001248	-0.000000337	-0.000002077
N^3	-0.000001197	-0.000000603	-0.000001091
C^4	-0.000001269	0.000000513	0.000001776
C^5	0.000000714	0.000000552	0.000000183
C^6	-0.000000072	-0.000000169	0.000000271
H^7	0.000000021	-0.000000042	-0.000000019
H^8	0.000000251	-0.000000033	0.000000471
H^9	0.000000228	0.000000186	0.000000546
H^{10}	0.000000005	0.000000026	-0.000000027
H^{11}	0.000000019	0.000000050	0.000000108
H^{12}	0.000000063	-0.000000010	-0.000000016
H^{13}	0.000000030	-0.000000040	-0.000000227

DFT - Base 6-31G++(*d*,*p*)

Átomo	F_x (H/bohr)	F_y (H/bohr)	F_z (H/bohr)
O^1	-0.000040207	0.000003389	-0.000036879
O^2	-0.000014617	0.000002978	0.000013851
N^3	-0.000036681	0.000010877	0.000008201
C^4	0.000047433	0.000004252	-0.000011547
C^5	0.000032314	-0.000003172	0.000010784
C^6	-0.000003278	0.000009947	0.000007026
H^7	-0.000004193	-0.000018059	0.000011109
H^8	0.000015662	0.000001011	0.000003559
H^9	0.000016255	-0.000015135	0.000002436
H^{10}	0.000000541	0.000000314	-0.000005512
H^{11}	-0.000007971	0.000001159	-0.000001356
H^{12}	-0.000001556	-0.000000764	-0.000002387
H^{13}	-0.000003702	0.000003202	0.000000715

Tabela 27: Forças sobre cada átomo após convergência.

2.3.2 Geometria

Blanco *et al.* [164] estudaram o espectro de rotação de jatos resfriados de alanina neutra através de espectroscopia de microondas. Os espectros das duas formas mais estáveis da molécula foi medido no intervalo de freqüências entre 6 e 18 GHz. As estruturas das conformações foram determinadas experimentalmente, revelando que a estrutura do aminoácido não é planar. Para a conformação I, mais estável, o grupo carboxila adota uma configuração cis e uma ligação de hidrogênio bifurcada é formada entre o grupo amina e um átomo de oxigênio do grupo carboxila. Para a conformação II, o grupo COOH adota uma configuração trans e é estabilizado por uma ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do grupo carboxila e o átomo de nitrogênio.

As coordenadas finais obtidas nas três modalidades de cálculo seguidas no presente capítulo estão indicadas na tabela 28, e as distâncias entre os átomos encontram-se nas tabelas 29, 30 e 31. As tabelas 32, 33 e 34 apresentam os comprimentos de ligação, ângulos entre ligações e torções, que serão comparados com os medidos na referência [164].

Para o cálculo RHF simples (base 6-31++G(d,p)), a distância entre o carbono 4 e o oxigênio 1 é de 1.3197 Å, a qual diminui para 1.3175 Å no cálculo RHF refinado. O comprimento desta mesma ligação, no cálculo DFT, aumenta para 1.3424 Å. A medida experimental é 1.372 Å. Comparando a distância obtida pelo método DFT para a conformação I (1.3574 Å), observa-se que o comprimento da conformação II (1.3424 Å) é um pouco menor. Na conformação II, a ligação entre os carbonos 4 e 5 é de 1.5337 Å (RHF simples), 1.5324 Å (RHF refinado) e 1.5445 (DFT). Em comparação com a medida experimental de 1.525 Å, nota-se que os cálculos *ab initio* fornecem comprimentos de ligação maiores. Comparando com a conformação I, a distância entre C^4 e C^5 é de 1.5324 Å (DFT), valor menor que o calculado para a conformação II.

Para a ligação entre o átomo de carbono e o átomo de nitrogênio, os comprimentos são 1.459 Å (cálculo RHF simples), 1.4592 Å (cálculo RHF refinado) e 1.4756 Å (cálculo DFT). Os valores obtidos usando o método de Hartree-Fock aproximam-se bastante do valor experimental de 1.459 Å. O comprimento da ligação entre os carbonos 5 e 6 é de 1.5267 Å (RHF simples), 1.5249 Å (RHF refinado) e 1.5341 Å (DFT), com a medida experimental igual a 1.5438 Å. A distância entre o carbono 5 e o hidrogênio 13 é de 1.087 Å (RHF simples), 1.0848 Å (RHF refinado), 1.0967 Å (DFT) e 1.100 Å (experimental). Observa-se que a tendência, observada para a conformação I, de aumento no comprimento das ligações calculadas a partir da teoria do funcional da densidade em comparação com os cálculos que empregam a abordagem de Hartree-Fock é respeitada também no caso da

conformação II.

A ligação de hidrogênio entre o átomo H^7 e o átomo de nitrogênio possui comprimento igual a 2.031929 Å no cálculo RHF simples, diminuindo um pouco para 2.030465 Å no cálculo RHF refinado e diminuindo mais ainda para 1.907412 Å no cálculo DFT. A medida experimental é de 1.96 Å [164].

O ângulo formado pelas ligações dos átomos C–C–C é igual a 111.2238^0 (RHF simples), 111.2178^0 (RHF refinado), 109.2527^0 (DFT), 107.1^0 (experimental). A correlação eletrônica, neste caso, tende a diminuir a abertura do ângulo, aproximando-se melhor do resultado experimental. Para o ângulo entre os átomos C–C=O, os cálculos atribuem os valores 122.4665^0 (RHF simples), 122.6044^0 (RHF refinado) e 122.6269^0 (DFT), sendo o valor experimental igual a 125^0. Aqui a correlação aumenta o ângulo entre as ligações.

O ângulo entre as ligações C^4–C^5 e C^5–N^3 é de 110.063^0 (RHF simples), 110.2294^0 (RHF refinado), 109.3345^0 (DFT) e 111.7^0 (experimental). O erro em relação ao valor experimental aumenta com a introdução da correlação eletrônica por conta da inexatidão do funcional.

Para o ângulo de diedro formado pelas ligações N–C–C=O, os valores calculados foram 18.3421^0 (RHF simples), 18.9202^0 (RHF refinado) e 13.0512^0 (DFT). O valor medido é 13^0, bem próximo do calculado usando a teoria do funcional da densidade. Já o ângulo de diedro N–C–C–O é de 163.9829^0 (RHF simples), 163.4075^0 (RHF refinado), 168.1831^0 (DFT) e 168.5 (experimental). Os cálculos DFT, nesses dois casos, aproximam bem melhor os ângulos de diedro que os cálculos de Hartree-Fock. A conformação I, para a diedro N–C–C–O, apresenta um valor menor (161.1794^0, DFT)que o obtido para a conformação II (168.1831^0, DFT).

RHF - Base 6-31G++(*d*,*p*)

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O^1	1.526657	0.947411	-0.148936
O^2	1.366643	-1.234574	0.026443
N^3	-1.076285	1.350364	-0.036847
C^4	0.848776	-0.167153	0.050458
C^5	-0.639860	0.018724	0.369362
C^6	-1.473696	-1.128329	-0.196266
H^7	0.926204	1.685278	-0.118131
H^8	-1.419899	1.360638	-0.977558
H^9	-1.797067	1.705923	0.556309
H^{10}	-1.448765	-1.122989	-1.282499
H^{11}	-1.092417	-2.082352	0.140982
H^{12}	-2.505980	-1.026065	0.122616
H^{13}	-0.685796	-0.015121	1.454826

RHF - Base 6-311G++(3*d*,3*p*)

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O^1	1.530319	0.941206	-0.141056
O^2	1.359627	-1.232200	0.019006
N^3	-1.073637	1.353389	-0.041394
C^4	0.848617	-0.169999	0.049741
C^5	-0.638049	0.022205	0.367899
C^6	-1.474497	-1.124341	-0.189803
H^7	0.930239	1.674293	-0.106923
H^8	-1.403423	1.352262	-0.984532
H^9	-1.817202	1.684846	0.533266
H^{10}	-1.447609	-1.124900	-1.274110
H^{11}	-1.097234	-2.075333	0.153622
H^{12}	-2.504944	-1.016403	0.126338
H^{13}	-0.680369	-0.007722	1.451479

DFT - Base 6-31G++(*d*,*p*)

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O^1	1.211717	-1.083779	0.551613
O^2	1.676147	0.917959	-0.354461
N^3	-1.272293	-1.146659	-0.235197
C^4	0.877217	0.049073	-0.086214
C^5	-0.625263	0.165971	-0.424615
C^6	-1.264642	1.232508	0.473802
H^7	0.374647	-1.604205	0.611243
H^8	-2.203421	-1.062510	0.160242
H^9	-1.346873	-1.668435	-1.103446
H^{10}	-1.250196	0.916404	1.522972
H^{11}	-0.713849	2.171713	0.390622
H^{12}	-2.303602	1.410122	0.176040
H^{13}	-0.677434	0.504767	-1.466349

Tabela 28: Coordenadas finais (cartesianas) para os átomos da molécula de L-alanina na conformação II.

	O^1	O^2	N^3	C^4	C^5
O^1	0.000000				
O^2	2.194863	0.000000			
N^3	2.636332	3.557219	0.000000		
C^4	1.319672	1.186655	2.452823	0.000000	
C^5	2.413481	2.390482	1.459019	1.533717	0.000000
C^6	3.648706	2.851037	2.515406	2.525591	1.526745
H^7	0.951810	2.956421	2.031929	1.861698	2.338291
H^8	3.088618	3.938015	1.001555	2.921959	2.055088
H^9	3.481358	4.351591	0.998891	3.280973	2.054438
H^{10}	3.797981	3.106816	2.794256	2.822958	2.164829
H^{11}	4.015353	2.603616	3.437356	2.728444	2.161362
H^{12}	4.497834	3.879424	2.777925	3.463715	2.152875
H^{13}	2.897149	2.782059	2.059640	2.085732	1.086963
	C^6	H^7	H^8	H^9	H^{10}
C^6	0.000000				
H^7	3.698920	0.000000			
H^8	2.609266	2.519563	0.000000		
H^9	2.950241	2.805619	1.616856	0.000000	
H^{10}	1.086533	3.857797	2.502444	3.391943	0.000000
H^{11}	1.081328	4.282172	3.634908	3.875571	1.753186
H^{12}	1.085243	4.380551	2.843643	2.855592	1.761093
H^{13}	2.141524	2.822073	2.889310	2.237017	3.049991
	H^{11}	H^{12}	H^{13}		
H^{11}	0.000000				
H^{12}	1.764721	0.000000			
H^{13}	2.482936	2.471813	0.000000		

Tabela 29: Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina II após convergência usando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*).

	O^1	O^2	N^3	C^4	C^5
O^1	0.000000				
O^2	2.185966	0.000000			
N^3	2.638260	3.551013	0.000000		
C^4	1.317535	1.179130	2.454399	0.000000	
C^5	2.409443	2.384528	1.459215	1.532430	0.000000
C^6	3.646612	2.843852	2.514331	2.522897	1.524875
H^7	0.947987	2.940738	2.030465	1.852733	2.326881
H^8	3.080140	3.914203	0.999134	2.908382	2.045463
H^9	3.494798	4.343486	0.996488	3.283419	2.045024
H^{10}	3.797454	3.092610	2.793091	2.817281	2.160424
H^{11}	4.011281	2.600992	3.434345	2.725330	2.157877
H^{12}	4.493004	3.872080	2.773570	3.459572	2.149967
H^{13}	2.885096	2.777213	2.058143	2.080626	1.084819
	C^6	H^7	H^8	H^9	H^{10}
C^6	0.000000				
H^7	3.690796	0.000000			
H^8	2.601962	2.513937	0.000000		
H^9	2.920926	2.821061	1.607960	0.000000	
H^{10}	1.084640	3.853825	2.494422	3.361232	0.000000
H^{11}	1.079192	4.270624	3.624577	3.847263	1.750573
H^{12}	1.083244	4.369753	2.838654	2.816971	1.758119
H^{13}	2.138056	2.802115	2.882103	2.236133	3.043941
	H^{11}	H^{12}	H^{13}		
H^{11}	0.000000				
H^{12}	1.761740	0.000000			
H^{13}	2.476535	2.470326	0.000000		

Tabela 30: Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina II após convergência usando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*).

	O^1	O^2	N^3	C^4	C^5
O^1	0.000000				
O^2	2.245801	0.000000			
N^3	2.606402	3.601412	0.000000		
C^4	1.342411	1.210458	2.464216	0.000000	
C^5	2.426807	2.422167	1.475644	1.544547	0.000000
C^6	3.391695	3.071351	2.482575	2.510318	1.534099
H^7	0.987464	2.997966	1.907412	1.863424	2.281742
H^8	3.437556	4.386140	1.015112	3.284309	2.083700
H^9	3.102809	4.048341	1.015711	2.988506	2.084845
H^{10}	3.317422	3.476815	2.710697	2.804930	2.178713
H^{11}	3.785756	2.799844	3.422734	2.695267	2.166902
H^{12}	4.326438	4.045004	2.787444	3.469703	2.173826
H^{13}	3.188188	2.635596	2.144015	2.128231	1.096684
	C^6	H^7	H^8	H^9	H^{10}
C^6	0.000000				
H^7	3.279192	0.000000			
H^8	2.499347	2.672690	0.000000		
H^9	3.303021	2.430620	1.642476	0.000000	
H^{10}	1.095851	3.134460	2.584913	3.686301	0.000000
H^{11}	1.091970	3.935868	3.568207	4.168897	1.773608
H^{12}	1.095284	4.055686	2.474711	3.468419	1.779789
H^{13}	2.153743	3.141819	2.725948	2.302750	3.071408
	H^{11}	H^{12}	H^{13}		
H^{11}	0.000000				
H^{12}	1.775777	0.000000			
H^{13}	2.495672	2.482244	0.000000		

Tabela 31: Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina II após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*).

Átomos envolvidos	R (Å)	Átomos envolvidos	θ (graus)	Átomos envolvidos	τ (graus)
R(1-4)	1.3197	A(5-3-7)	82.3446	D(7-3-5-4)	-15.0088
R(2-4)	1.1867	A(5-3-8)	111.9307	D(7-3-5-6)	-141.3883
R(3-5)	1.459	A(5-3-9)	112.0487	D(7-3-5-13)	97.6352
R(3-7)	2.0319	A(7-3-8)	107.3882	D(8-3-5-4)	90.7112
R(3-8)	1.0016	A(7-3-9)	132.5483	D(8-3-5-6)	-35.6682
R(3-9)	0.9989	A(8-3-9)	107.8502	D(8-3-5-13)	-156.6448
R(4-5)	1.5337	A(1-4-2)	122.1735	D(9-3-5-4)	-147.9846
R(5-6)	1.5267	A(1-4-5)	115.3175	D(9-3-5-6)	85.6359
R(5-13)	1.087	A(2-4-5)	122.4665	D(9-3-5-13)	-35.3407
R(6-10)	1.0865	A(3-5-4)	110.063	D(1-4-5-3)	18.3421
R(6-11)	1.0813	A(3-5-6)	114.7842	D(1-4-5-6)	146.7013
R(6-12)	1.0852	A(3-5-13)	107.0859	D(1-4-5-13)	-96.1681
		A(4-5-6)	111.2238	D(2-4-5-3)	-163.9829
		A(4-5-13)	104.1752	D(2-4-5-6)	-35.6237
		A(6-5-13)	108.8744	D(2-4-5-13)	81.5069
		A(5-6-10)	110.7416	D(3-5-6-10)	60.0083
		A(5-6-11)	110.7771	D(3-5-6-11)	179.7429
		A(5-6-12)	109.8674	D(3-5-6-12)	-59.6696
		A(10-6-11)	107.9413	D(4-5-6-10)	-65.771
		A(10-6-12)	108.3679	D(4-5-6-11)	53.9636
		A(11-6-12)	109.0802	D(4-5-6-12)	174.5511
				D(13-5-6-10)	179.9988
				D(13-5-6-11)	-60.2666
				D(13-5-6-12)	60.3209

Tabela 32: Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina II na configuração após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Átomos envolvidos	R (Å)	Átomos envolvidos	θ (graus)	Átomos envolvidos	τ (graus)
R(1-4)	1.3175	A(4-1-7)	108.631	D(7-1-4-2)	177.9686
R(1-7)	0.948	A(5-3-8)	111.2396	D(7-1-4-5)	-4.3468
R(2-4)	1.1791	A(5-3-9)	111.3725	D(8-3-5-4)	89.9231
R(3-5)	1.4592	A(8-3-9)	107.3643	D(8-3-5-6)	-36.6087
R(3-8)	0.9991	A(1-4-2)	122.124	D(8-3-5-13)	-157.5717
R(3-9)	0.9965	A(1-4-5)	115.2291	D(9-3-5-4)	-150.3448
R(4-5)	1.5324	A(2-4-5)	122.6044	D(9-3-5-6)	83.1233
R(5-6)	1.5249	A(3-5-4)	110.2294	D(9-3-5-13)	-37.8396
R(5-13)	1.0848	A(3-5-6)	114.8091	D(1-4-5-3)	18.9202
R(6-10)	1.0846	A(3-5-13)	107.079	D(1-4-5-6)	147.4386
R(6-11)	1.0792	A(4-5-6)	111.2178	D(1-4-5-13)	-95.5603
R(6-12)	1.0832	A(4-5-13)	103.9908	D(2-4-5-3)	-163.4075
		A(6-5-13)	108.8552	D(2-4-5-6)	-34.8891
		A(5-6-10)	110.635	D(2-4-5-13)	82.112
		A(5-6-11)	110.7587	D(3-5-6-10)	60.337
		A(5-6-12)	109.8854	D(3-5-6-11)	-179.9372
		A(10-6-11)	107.9994	D(3-5-6-12)	-59.3056
		A(10-6-12)	108.3843	D(4-5-6-10)	-65.6853
		A(11-6-12)	109.1156	D(4-5-6-11)	54.0405
				D(4-5-6-12)	174.672
				D(13-5-6-10)	-179.679
				D(13-5-6-11)	-59.9532
				D(13-5-6-12)	60.6784

Tabela 33: Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina II na configuração após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p).

Átomos envolvidos	R (Å)	Átomos envolvidos	θ (graus)	Átomos envolvidos	τ (graus)
R(1-4)	1.3424	A(5-3-7)	83.7853	D(7-3-5-4)	11.426
R(2-4)	1.2105	A(5-3-8)	112.2384	D(7-3-5-6)	-109.254
R(3-5)	1.4756	A(5-3-9)	112.2981	D(7-3-5-13)	128.8124
R(3-7)	1.9074	A(7-3-8)	129.719	D(8-3-5-4)	141.9625
R(3-8)	1.0151	A(7-3-9)	108.6333	D(8-3-5-6)	21.2825
R(3-9)	1.0157	A(8-3-9)	107.9525	D(8-3-5-13)	-100.6511
R(4-5)	1.5445	A(1-4-2)	123.1334	D(9-3-5-4)	-96.1949
R(5-6)	1.5341	A(1-4-5)	114.2275	D(9-3-5-6)	143.125
R(5-13)	1.0967	A(2-4-5)	122.6269	D(9-3-5-13)	21.1915
R(6-10)	1.0959	A(3-5-4)	109.3345	D(1-4-5-3)	-13.0512
R(6-11)	1.092	A(3-5-6)	111.131	D(1-4-5-6)	108.7672
R(6-12)	1.0953	A(3-5-13)	112.0783	D(1-4-5-13)	-134.1231
		A(4-5-6)	109.2527	D(2-4-5-3)	168.1831
		A(4-5-13)	106.1273	D(2-4-5-6)	-69.9985
		A(6-5-13)	108.7651	D(2-4-5-13)	47.1113
		A(5-6-10)	110.7721	D(3-5-6-10)	54.8937
		A(5-6-11)	110.0675	D(3-5-6-11)	174.6645
		A(5-6-12)	110.4185	D(3-5-6-12)	-65.4968
		A(10-6-11)	108.3234	D(4-5-6-10)	-65.8345
		A(10-6-12)	108.6363	D(4-5-6-11)	53.9363
		A(11-6-12)	108.559	D(4-5-6-12)	173.775
				D(13-5-6-10)	178.7354
				D(13-5-6-11)	-61.4938
				D(13-5-6-12)	58.3449

Tabela 34: Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina II na configuração após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

2.3.3 Propriedades eletrônicas e vibracionais

Na seqüência de apresentação de resultados temos, nas tabelas 35, 36 e 37, dados sobre energias, constantes rotacionais, momentos de dipolo e quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas da conformação II da L-alanina.

A energia final calculada foi de -321.8945 H (RHF simples), -321.9853 H (RHF refinado) e -323.7765 (DFT), valores em geral um pouco maiores que os obtidos para a conformação I, de mais baixa energia: -321.8984 H (RHF simples), -321.9889 H (RHF refinado) e -323.7765 H (DFT). A diferença de energia entre a conformação I e a conformação II no cálculo RHF utilizando a base 6-31++G(d,p) é de 0.00384 H ou aproximadamente 104.6 meV. A mesma diferença usando o cálculo DFT passa a ser igual a -0.000013 H, ou -0.347 meV. Em comparação, a referência [167], usando teoria da perturbação de segunda ordem (MP2), obteve energias de -323.1030 H e -323.1028 H para as conformações I e II, respectivamente, com uma diferença de 0.00022 H ou aproximadamente 6 meV. Já a referência [164], usando MP4, obteve energias de -323.06948 H (I) e -323.06897 H (II), uma diferença de 0.000506 H ou 13.76 meV. As duas conformações, portanto, apresentam valores de energia extremamente próximos, indicando uma provável coexistência na fase gasosa à temperatura ambiente. Um cálculo DFT refinado (base 6-311++G(3d,3p)), obteve energia de -323.8702 H para a conformação I e -323.8699 H para a conformação II, uma variação de 0.00034 H ou 9.24 meV entre as duas geometrias da L-alanina.

A energia de interação núcleo-núcleo é de 251.6229 H de acordo com o cálculo RHF simples, 252.1412 H no cálculo RHF refinado e 249.593 H no cálculo DFT. Já a energia de interação elétron-núcleo é igual a -1259.421 H (RHF simples), -1261.4481 H (RHF refinado) e -1255.4853 (DFT). Por fim, a energia cinética total para os elétrons é igual a 321.2759 H (RHF simples), 321.9265 H (RHF refinado) e 320.7617 H (DFT). No cálculo DFT, os elétrons se movem um pouco mais devagar que nos cálculos RHF, passando menos tempo nas vizinhanças dos núcleos atômicos (ou seja, o tamanho da molécula no cálculo DFT é um pouco maior, o que, de fato, é demonstrado pelos maiores comprimentos de ligação obtidos segundo o método do funcional da densidade).

As constantes rotacionais calculadas foram: $A = 4.97054$ GHz (RHF simples), 4.99807 GHz (RHF refinado), 4.93183 GHz (DFT); $B = 3.45241$ GHz (RHF simples), 3.45952 GHz (RHF refinado), 3.21553 GHz (DFT); $C = 2.17077$ GHz (RHF simples), 2.17656 GHz (RHF refinado), 2.27657 (DFT). Dados obtidos usando MP2 [164] atribuem valores de 4.993 GHz, 3.197 GHz e 2.344 GHz para as constantes rotacionais A, B e C, respectivamente. Os valores experimentais obtidos por Godfrey *et al.* [9] foram $A = 4.9731$ GHz,

$B = 3.2283$ GHz e $C = 2.3078$ GHz. Em geral, como se pode perceber, o cálculo DFT fornece um erro menor que os cálculos RHF para as constantes rotacionais em comparação com o experimento.

O momento de dipolo da conformação II é de 5.1 D [9], menor que os valores obtidos teoricamente (5.682 D no cálculo DFT). A componente x do vetor é dominante sobre as demais, e aponta ao longo do eixo que liga os carbonos 4 e 5, tendo num extremo da molécula o grupo carboxila e no outro os grupos amina e metila. Isto contrasta com o que ocorre na conformação I, onde a componente dominante aponta ao longo do eixo y, perpendicular à ligação entre os carbonos 4 e 5. Os momentos de quadrupolo apresentam componentes xx e yy com intensidades próximas. Já as polarizabilidades calculadas usando DFT são mais intensas que as obtidas pelo método Hartree-Fock, com termos xx e yy quase iguais.

A energia vibracional de ponto zero é de 306447.3 J/mol (aproximadamente 3.18 eV ou 0.117 H, no cálculo RHF simples), 305111.5 J/mol (aproximadamente 3.17 eV ou 0.116 H, no cálculo RHF refinado) e 284505.8 J/mol (aproximadamente 2.95 eV ou 0.108 H, DFT). A energia interna para o gás à temperatura de 298.15 K e pressão de 1 atm é de 72.170 kcal/mol (DFT), com contribuição dominante das vibrações (70.393 kcal/mol). O calor específico a volume constante é de 23.376 cal/mol.K (DFT) e a entropia é de 80.169 cal/mol.K (DFT), com contribuição dos graus de liberdade translacionais dominante.

Energias		Momentos de dipolo e quadrupolo (cont.)		Propriedades termodinâmicas (T = 298.15 K, p = 1 atm)	
Energia Final (H)	-321.894534114	Q_{xx} (D.Å, traço nulo)	-2.9039	Energia vibracional (T=0 K, J/Mol)	306447.3
Energia n-n (H)	251.6228935159	Q_{yy} (D.Å, traço nulo)	-0.8446	E(kcal/mol)	77.201
Energia e-n (H)	-1259.420963630	Q_{zz} (D.Å, traço nulo)	3.7484	E_{TRANS}(kcal/mol)	0.889
Energia cinética (H)	321.2759034113	Q_{xy} (D.Å, traço nulo)	1.1544	E_{ROT}(kcal/mol)	0.889
Constantes rotacionais		Q_{xz} (D.Å, traço nulo)	0.3155	E_{VIB}(kcal/mol)	75.424
A (GHz)	4.97054	Q_{yz} (D.Å, traço nulo)	-0.1195	C_V(cal/mol.K)	22.039
B(GHz)	3.45241	Polarizabilidade		$C_{V,TRANS}$(cal/mol.K)	2.981
C(GHz)	2.17077	α_{xx} (Å^3)	47.902	$C_{V,ROT}$(cal/mol.K)	2.981
Momentos de dipolo e quadrupolo		α_{xy} (Å^3)	-1.875	$C_{V,VIB}$(cal/mol.K)	16.077
|μ| (D)	5.6853	α_{yy} (Å^3)	51.439	S(cal/mol.K)	78.775
μ_x (D)	-5.1053	α_{xz} (Å^3)	-0.414	S_{TRANS}(cal/mol.K)	39.372
μ_y (D)	2.4753	α_{yz} (Å^3)	-0.264	S_{ROT}(cal/mol.K)	26.559
μ_z (D)	0.3618	α_{zz} (Å^3)	38.173	S_{VIB}(cal/mol.K)	12.844
Q_{xx} (D.Å)	-40.4749				
Q_{yy} (D.Å)	-38.4156				
Q_{zz} (D.Å)	-33.8226				
Q_{xy} (D.Å)	1.1544				
Q_{xz} (D.Å)	0.3155				
Q_{yz} (D.Å)	-0.1195				

Tabela 35: Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*).

Energias		Momentos de dipolo e quadrupolo (cont.)		Propriedades termodinâmicas (T = 298.15 K, p = 1 atm)	
Energia Final (H)	-321.985270660	Q_{xx} (D.Å, traço nulo)	-2.5813	Energia vibracional (T=0 K, J/Mol)	305111.5
Energia n-n (H)	252.1411692700	Q_{yy} (D.Å, traço nulo)	-0.9697	E(kcal/mol)	76.891
Energia e-n (H)	-1261.448144943	Q_{zz} (D.Å, traço nulo)	3.5511	E_{TRANS}(kcal/mol)	0.889
Energia cinética (H)	321.9264520554	Q_{xy} (D.Å, traço nulo)	1.1559	E_{ROT}(kcal/mol)	0.889
Constantes rotacionais		Q_{xz} (D.Å, traço nulo)	0.2889	E_{VIB}(kcal/mol)	75.114
A (GHz)	4.99807	Q_{yz} (D.Å, traço nulo)	-0.1918	C_V(cal/mol.K)	22.063
B(GHz)	3.45952	Polarizabilidade		$C_{V,TRANS}$(cal/mol.K)	2.981
C(GHz)	2.17656	α_{xx} (Å^3)	51.358	$C_{V,ROT}$(cal/mol.K)	2.981
Momentos de dipolo e quadrupolo		α_{xy} (Å^3)	-1.147	$C_{V,VIB}$(cal/mol.K)	16.101
|μ| (D)	5.4106	α_{yy} (Å^3)	53.989	S(cal/mol.K)	78.816
μ_x (D)	-4.8398	α_{xz} (Å^3)	-0.203	S_{TRANS}(cal/mol.K)	39.372
μ_y (D)	2.3975	α_{yz} (Å^3)	-0.108	S_{ROT}(cal/mol.K)	26.549
μ_z (D)	0.3199	α_{zz} (Å^3)	40.526	S_{VIB}(cal/mol.K)	12.895
Q_{xx} (D.Å)	-39.8226				
Q_{yy} (D.Å)	-38.2110				
Q_{zz} (D.Å)	-33.6903				
Q_{xy} (D.Å)	1.1559				
Q_{xz} (D.Å)	0.2889				
Q_{yz} (D.Å)	-0.1918				

Tabela 36: Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p).

Energias		Momentos de dipolo e quadrupolo (cont.)		Propriedades termodinâmicas (T = 298.15 K, p = 1 atm)	
Energia Final (H)	-323.776535284	Q_{xx} (D.Å, traço nulo)	-3.2164	Energia vibracional (T=0 K, J/Mol)	284505.8
Energia n-n (H)	249.5929515408	Q_{yy} (D.Å, traço nulo)	0.8645	E(kcal/mol)	72.170
Energia e-n (H)	-1255.485324861	Q_{zz} (D.Å, traço nulo)	2.3519	E_{TRANS}(kcal/mol)	0.889
Energia cinética (H)	320.7616959967	Q_{xy} (D.Å, traço nulo)	-0.6319	E_{ROT}(kcal/mol)	0.889
Constantes rotacionais		Q_{xz} (D.Å, traço nulo)	0.8015	E_{VIB}(kcal/mol)	70.393
A (GHz)	4.93183	Q_{yz} (D.Å, traço nulo)	2.7131	C_V(cal/mol.K)	23.376
B(GHz)	3.21553	Polarizabilidade		$C_{V,TRANS}$(cal/mol.K)	2.981
C(GHz)	2.27657	α_{xx} (Å^3)	56.991	$C_{V,ROT}$(cal/mol.K)	2.981
Momentos de dipolo e quadrupolo		α_{xy} (Å^3)	2.716	$C_{V,VIB}$(cal/mol.K)	17.415
|μ| (D)	5.6820	α_{yy} (Å^3)	55.440	S(cal/mol.K)	80.169
μ_x (D)	-5.4716	α_{xz} (Å^3)	-0.082	S_{TRANS}(cal/mol.K)	39.372
μ_y (D)	-1.3884	α_{yz} (Å^3)	-2.773	S_{ROT}(cal/mol.K)	26.590
μ_z (D)	-0.6468	α_{zz} (Å^3)	44.153	S_{VIB}(cal/mol.K)	14.206
Q_{xx} (D.Å)	-40.8582				
Q_{yy} (D.Å)	-36.7772				
Q_{zz} (D.Å)	-35.2898				
Q_{xy} (D.Å)	-0.6319				
Q_{xz} (D.Å)	0.8015				
Q_{yz} (D.Å)	2.7131				

Tabela 37: Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*).

2.3.3.1 Análises de população

Análises populacionais de Mulliken e APT são apresentadas nas tabelas 38, 39 e 40. Para o cálculo RHF simples, os oxigênios 1 e 2 possuem, respectivamente, cargas de Mulliken iguais a -0.542613 e -0.543457, enquanto o nitrogênio possui carga de -0.681818. O carbono 6 também possui carga negativa (-0.370072). Os outros átomos possuem certa carência de elétrons, com destaque para o carbono 4 (0.525141), que se liga aos oxigênios. Incorporando os átomos de hidrogênio aos quais está unido, a carga do oxigênio 1 passa a ser -0.114034, e a carga do nitrogênio praticamente é nula (-0.062084). Já as cargas APT para O^1 e O^2 são, respectivamente, -0.869883 e -0.890202, e a carga do átomo de nitrogênio passa a ser -0.578505. Três átomos de hidrogênio, 10, 12 e 13, adquirem ligeira carga negativa. Incorporando os átomos de hidrogênio, a carga do oxigênio 1 torna-se -0.456403 e a carga do átomo de nitrogênio é -0.235622. Enquanto as cargas de Mulliken calculadas apontam o nitrogênio como mais negativo que qualquer um dos átomos de oxigênio, a situação se inverte no resultado para as cargas APT.

No cálculo RHF refinado, as cargas de Mulliken dos oxigênios 1 e 2 indicam excesso de elétrons (-0.932849 e -0.923756), bem como a carga do átomo de nitrogênio (-1.018464). O átomo de carbono que faz parte do grupo carboxila possui maior carga positiva (1.617118) seguido pelo hidrogênio 7 da ligação O-H (0.505472), demonstrando a afinidade dos átomos de oxigênio por elétrons. Somando as cargas dos hidrogênios à carga dos átomos aos quais eles se ligam, temos uma carga de -0.427377 para o oxigênio 1 e -0.634787 para o átomo de nitrogênio, que seqüestra carga eletrônica não só dos hidrogênios que o circundam mas também do átomo de carbono 5 e um pouco do hidrogênio 13. Já as cargas APT apresentam o seguinte quadro: os oxigênios 1 e 2 possuem cargas um pouco menores em módulo que as previstas pelo método de Mulliken: -0.828842 e -0.876402, respectivamente. O nitrogênio possui carga de -0.542546 e o carbono 4 continua sendo o átomo com mais carência de elétrons, 1.239597. Os hidrogênios 10, 12 e 13 aparecem novamente com um pouco de carga negativa. Incorporando a carga do hidrogênio 7 à carga do oxigênio 1, esta passa a ser de -0.431477, enquanto o nitrogênio passa a ter carga -0.228616 quando lhe são acrescentadas as cargas dos hidrogênios 10, 11 e 12.

As cargas de Mulliken de O^1 e O^2 calculadas usando DFT são menores em valor absoluto que as obtidas no cálculo RHF simples: -0.392111 e -0.450754. O mesmo ocorre com o nitrogênio, -0.622593. O carbono 6 aparece negativamente carregado (-0.559932) juntamente com o carbono 5 (-0.176299). O carbono 4 possui carga positiva de 0.434640, seguido de perto pelo hidrogênio 7 (do grupo O-H), com carga 0.409317. Incorporando

as cargas dos hidrogênios, o oxigênio 1 passa a ter um pouco de carga positiva (0.017206) e os carbonos 5 e 6 ficam praticamente neutros, juntamente com o nitrogênio. Para as cargas APT, os oxigênios possuem certo excedente de elétrons (-0.773961 para O^1 e -0.751090 para O^2) juntamente com o nitrogênio (-0.517777). Os carbonos possuem carga positiva, especialmente o carbono 4 (1.073354), e os hidrogênios 10, 12 e 13 aparecem negativamente carregados. Com os hidrogênios incorporados, a carga do oxigênio 1 passa a ser -0.373885 e a carga do nitrogênio, -0.215180. Na conformação I (cálculo DFT) as cargas APT dos oxigênios e do nitrogênio revelam uma menor quantidade de elétrons em confronto com a conformação II.

Átomo	Carga de Mulliken	Átomo	Carga de Mulliken (hidrogênios incorporados)
O^1	-0.542613	O^1	-0.114034
O^2	-0.543457	O^2	-0.543457
N^3	-0.681818	N^3	-0.062084
C^4	0.525141	C^4	0.525141
C^5	0.021862	C^5	0.169590
C^6	-0.370072	C^6	0.024844
H^7	0.428578		
H^8	0.303399		
H^9	0.316335		
H^{10}	0.120858		
H^{11}	0.157197		
H^{12}	0.116862		
H^{13}	0.147728		
Átomo	**Carga APT**	**Átomo**	**Carga APT (hidrogênios incorporados)**
O^1	-0.869883	O^1	-0.456403
O^2	-0.890202	O^2	-0.890202
N^3	-0.578505	N^3	-0.235622
C^4	1.269573	C^4	1.269573
C^5	0.315177	C^5	0.283015
C^6	0.072186	C^6	0.029639
H^7	0.413480		
H^8	0.171403		
H^9	0.171480		
H^{10}	-0.025913		
H^{11}	0.015070		
H^{12}	-0.031704		
H^{13}	-0.032162		

Tabela 38: Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Átomo	Carga de Mulliken	Átomo	Carga de Mulliken (hidrogênios incorporados)
O^1	-0.932849	O^1	-0.427377
O^2	-0.923756	O^2	-0.923756
N^3	-1.018464	N^3	-0.634787
C^4	1.617118	C^4	1.617118
C^5	0.148812	C^5	0.210744
C^6	0.042680	C^6	0.158058
H^7	0.505472		
H^8	0.205602		
H^9	0.178076		
H^{10}	0.037699		
H^{11}	0.049573		
H^{12}	0.028106		
H^{13}	0.061931		
Átomo	**Carga APT**	**Átomo**	**Carga APT (hidrogênios incorporados)**
O^1	-0.828842	O^1	-0.434177
O^2	-0.876402	O^2	-0.876402
N^3	-0.542546	N^3	-0.228616
C^4	1.239597	C^4	1.239597
C^5	0.310979	C^5	0.278706
C^6	0.065889	C^6	0.020893
H^7	0.394664		
H^8	0.157521		
H^9	0.156408		
H^{10}	-0.025400		
H^{11}	0.010565		
H^{12}	-0.030161		
H^{13}	-0.032273		

Tabela 39: Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p).

Átomo	Carga de Mulliken	Átomo	Carga de Mulliken (hidrogênios incorporados)
O^1	-0.392111	O^1	0.017206
O^2	-0.450754	O^2	-0.450754
N^3	-0.622593	N^3	0.015287
C^4	0.434640	C^4	0.434640
C^5	-0.176299	C^5	-0.001962
C^6	-0.559932	C^6	-0.014417
H^7	0.409317		
H^8	0.307682		
H^9	0.330198		
H^{10}	0.182093		
H^{11}	0.195430		
H^{12}	0.167992		
H^{13}	0.174337		
Átomo	**Carga APT**	**Átomo**	**Carga APT (hidrogênios incorporados)**
O^1	-0.773961	O^1	-0.373885
O^2	-0.751090	O^2	-0.751090
N^3	-0.517777	N^3	-0.215180
C^4	1.073354	C^4	1.073354
C^5	0.247604	C^5	0.206220
C^6	0.048708	C^6	0.060582
H^7	0.400076		
H^8	0.149236		
H^9	0.153361		
H^{10}	-0.001526		
H^{11}	0.032075		
H^{12}	-0.018675		
H^{13}	-0.041385		

Tabela 40: Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

2.3.3.2 Modos normais de vibração

Para o cálculo RHF na base 6-31++G(*d*,*p*) (ver tabela 41), o modo normal de vibração de mais baixa energia ocorre para uma freqüência (corrigida) de 54.83196 cm^{-1}, que corresponde à torção do grupo carboxila (como, aliás, também ocorre para a conformação I). Em seguida vem um modo para a freqüência de 225.58941 cm^{-1}, associado ao *twisting* dos grupos metila e amina e o terceiro modo em 262.25298 cm^{-1}, com as mesmas atribuições do segundo modo mais o *wagging* do grupo COH. No outro extremo do espectro, o modo mais energético ocorre para uma freqüência de 3631.11453 cm^{-1}, associado ao *stretching* da ligação O-H (outra semelhança com a conformação I). O segundo modo mais energético ocorre na freqüência de 3462.9622 cm^{-1}, atribuído ao *stretching* assimétrico do grupo amina, e o terceiro modo ocorre para 3376.84923 cm^{-1}, com *stretching* simétrico do grupo amina e *stretching* da ligação O-H.

O cálculo RHF refinado (tabela 42) conserva as mesmas atribuições vibracionais do cálculo RHF simples, mas a freqüência de mais baixa energia sobe para 55.37736 cm^{-1}. Já a segunda freqüência diminui para 224.53965 cm^{-1} e a terceira cai para 255.63411 cm^{-1}. O modo 33 possui freqüência de 3620.54475 cm^{-1} e os modos 32 e 31 ocorrem com freqüências de 3427.04637 cm^{-1} e 3351.44961, mais baixas que as encontradas no cálculo RHF com base reduzida.

Os resultados do cálculo DFT (tabela 43) manifestam algumas diferenças nas atribuições dos modos num comparativo com os resultados determinados via método de Hartree-Fock. O modo 1 ocorre na freqüência 57.1740 cm^{-1} e o modo 2, para 234.2141 cm^{-1}. Neste último caso, a atribuição é um movimento em tesoura das ligações C–C–C, e não o *twisting* dos grupos metila e amina indicado pelos resultados HF. O modo 3 possui freqüência igual a 253.4151 e consiste num *twisting* do grupo metila e um *rocking* dos átomos C–O–O. O modo 33 não é o *stretching* da ligação O–H (HF), mas um *stretching* assimétrico do grupo amina, com freqüência de 3614.6483 cm^{-1}, e o modo 32 é um *stretching* simétrico dos átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio com freqüência igual a 3527.4481 cm^{-1}. O modo 31 é atribuído ao *stretching* da ligação O–H juntamente com o *stretching* simétrico do grupo amina, e sua freqüência é de 3455.3602 cm^{-1}. As freqüências mais alta e mais baixa no cálculo DFT são, respectivamente, menor e maior que as correspondentes no cálculo RHF.

Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Freq. corrigida (cm^{-1})	Atribuição	Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Freq. corrigida (cm^{-1})	Atribuição
1	60.9244	54.83196	tCOO	18	1340.7276	1206.65484	$st_{as}CCO$; $st_{as}CCN$; rNH_2; wCH_3
2	250.6549	225.58941	$twCH_3$; $twNH_2$	19	1440.9097	1296.81873	$st_{as}CCC$; wCCH; wCH_3; wNH_2
3	291.3922	262.25298	$twNH_2$; $twCH_3$; wCOH	20	1512.1060	1360.8954	$st_{as}CCN$; rNH_2; stCO; sCOH; wCH_3
4	300.3643	270.32787	sCCC; $twNH_2$	21	1541.2597	1387.13373	wCH_3; sCOH; $st_{as}CCC$; stCO
5	381.9593	343.76337	wCCN; wCOO	22	1546.8389	1392.15501	wCH_3; sCOH; $st_{as}CCN$; $st_{as}CCO$
6	442.1220	397.9098	wCCN; wCOO	23	1613.2332	1451.90988	wCH_2; $twCH_2$
7	573.3331	515.99979	$st_{as}CCN$; stCC; rCOO	24	1621.7080	1459.5372	wCH_2
8	600.1597	540.14373	st_sCCC; sCOO; wCCN; wCH_3	25	1805.6323	1625.06907	wNH_2
9	803.5809	723.22281	st_sCCC; wCOO; wCOH	26	2025.3372	1822.80348	$st_{as}COO$; st_sCCO; sCOH
10	809.9913	728.99217	st_sCCC; wCOO; twCOH	27	3185.7103	2867.13927	st_sCH_3; stCH
11	881.0333	792.92997	st_sCCC; wCH_3; wCOO; stCN	28	3205.0508	2884.54572	stCH; st_sCH_3
12	945.9374	851.34366	wNH_2; st_sCCN; st_sCCN; $st_{as}CCC$	29	3249.0765	2924.16885	$st_{as}CH_2$; stCH
13	1013.8283	912.44547	$st_{as}CCC$; st_sCCN; st_sCCO; wNH_2	30	3299.1262	2969.21358	st_sCH_2; $st_{as}CH_2$
14	1099.6386	989.67474	$st_{as}CCN$; wCH_3; rNH_2	31	3752.0547	3376.84923	st_sNH_2; stOH
15	1178.8901	1061.00109	$st_{as}CCN$; stCO; wCH_3; rNH_2	32	3847.7358	3462.96222	$st_{as}NH_2$
16	1252.8330	1127.5497	$st_{as}CCN$; stCO; wCH_3;	33	4034.5717	3631.11453	stOH
17	1326.2598	1193.63382	$st_{as}CCO$; st_sCCN; rNH_2; wCH_3				

Tabela 41: Freqüências dos modos normais de vibração (calculadas e corrigidas) e respectivas atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*).

Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Freq. corrigida (cm^{-1})	Atribuição	Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Freq. corrigida (cm^{-1})	Atribuição
1	61.5304	55.37736	tCOO	18	1339.0494	1205.14446	$st_{as}CCO$; $st_{as}CCN$; rNH_2; wCH_3
2	249.4885	224.53965	$twCH_3$; $twNH_2$	19	1445.7303	1301.15727	$st_{as}CCC$; wCCH; wCH_3; wNH_2
3	284.0379	255.63411	$twNH_2$; $twCH_3$; wCOH	20	1514.6369	1363.17321	$st_{as}CCN$; rNH_2; stCO; sCOH; wCH_3
4	300.4492	270.40428	sCCC; $twNH_2$	21	1539.9816	1385.98344	wCH_3; sCOH; $st_{as}CCC$; stCO
5	378.3265	340.49385	wCCN; wCOO	22	1545.5498	1390.99482	wCH_3; sCOH; $st_{as}CCN$; $st_{as}CCO$
6	440.3209	396.28881	wCCN; wCOO	23	1610.9765	1449.87885	wCH_2; $twCH_2$
7	572.1733	514.95597	$st_{as}CCN$; stCC; rCOO	24	1622.0350	1459.8315	wCH_2
8	602.6106	542.34954	st_sCCC; sCOO; wCCN; wCH_3	25	1802.4638	1622.21742	wNH_2
9	794.1377	714.72393	st_sCCC; wCOO; wCOH	26	2009.4177	1808.47593	$st_{as}COO$; st_sCCO; sCOH
10	812.7422	731.46798	st_sCCC; wCOO; twCOH	27	3160.5093	2844.45837	st_sCH_3; stCH
11	881.6816	793.51344	st_sCCC; wCH_3; wCOO; stCN	28	3179.0163	2861.11467	stCH; st_sCH_3
12	955.1593	859.64337	wNH_2; st_sCCN; st_sCCN; $st_{as}CCC$	29	3218.1733	2896.35597	$st_{as}CH_2$; stCH
13	1014.6496	913.18464	$st_{as}CCC$; st_sCCN; st_sCCO; wNH_2	30	3267.6991	2940.92919	st_sCH_2; $st_{as}CH_2$
14	1099.9501	989.95509	$st_{as}CCN$; wCH_3; rNH_2	31	3723.8329	3351.44961	st_sNH_2; stOH
15	1179.2182	1061.29638	$st_{as}CCN$; stCO; wCH_3; rNH_2	32	3807.8293	3427.04637	$st_{as}NH_2$
16	1249.6813	1124.71317	$st_{as}CCN$; stCO; wCH_3;	33	4022.8275	3620.54475	stOH
17	1324.7706	1192.29354	$st_{as}CCO$; st_sCCN; rNH_2; wCH_3				

Tabela 42: Freqüências dos modos normais de vibração (calculadas e corrigidas) e respectivas atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*).

Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Atribuição	Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Atribuição
1	57.1740	tCOO	18	1266.4257	$st_{as}CCO$; rNH_2; wCH_3
2	234.2141	sCCC	19	1327.2610	$st_{as}CCC$; wCCH; rNH_2
3	253.4151	$twCH_3$; rCOO	20	1358.3679	$st_{as}CCN$; rNH_2; stCO; wCH_3
4	273.4563	$twNH_2$; sCOO	21	1409.7931	wCH_3; sCOH; $st_{as}CCC$; stCO
5	337.0985	$twCH_3$; sCCO; sCCN	22	1416.0688	wCH_3; sCOH; $st_{as}CCO$
6	390.4092	sCCN; wCOO	23	1501.3372	wCH_2; $twCH_2$
7	527.7874	sCCN; stCC; sCCO	24	1506.1646	wCH_2
8	631.8764	sCCN; sCCO; wCH_3	25	1659.5750	wNH_2
9	734.8844	stCC; wCOO; twCCH	26	1842.2798	$st_{as}COO$; st_sCCO; sCOH
10	799.7842	wNH_2; st_sCCO; wCCN	27	3042.7113	st_sCH_3; stCH
11	851.0022	wNH_2; st_sCCN; twCOH	28	3053.9611	stCH; st_sCH_3
12	886.4011	wCOH; st_sCCN; $twNH_2$	29	3110.9457	$st_{as}CH_2$; stCH
13	941.2666	wNH_2; st_sCCN; wCH_3	30	3148.0758	st_sCH_2; $st_{as}CH_2$
14	1011.7803	$st_{as}CCN$; wCH_3; rNH_2	31	3455.3602	stOH; st_sNH_2
15	1056.5676	$st_{as}CCN$; stCO; wCOO; wCH_3; rNH_2	32	3527.4481	st_sNH_2
16	1129.9352	$st_{as}CCN$; stCO; wCH_3;	33	3614.6483	$st_{as}NH_2$
17	1208.1741	$st_{as}CCO$; rNH_2; wCH_3			

Tabela 43: Freqüências dos modos normais de vibração e atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*).

2.3.3.3 Espectros Raman, IR, depolarizações Raman e VCD

A Fig. 24 apresenta os espectros Raman e infravermelho para a conformação II. No cálculo RHF simples, o pico Raman mais intenso corresponde ao modo normal de número 27 (140.724 Å^4/u.m.a., atribuição: *stretching* simétrico do grupo metila e *stretching* da ligação C–H envolvendo o carbono α), seguido pelos modos 31 (89.6513 Å^4/u.m.a., atribuição: *stretching* simétrico do grupo amina e *stretching* da ligação O–H), 28 (80.4356 Å^4/u.m.a., atribuição: *stretching* da ligação C–H envolvendo o carbono α), 30 (59.6568 Å^4/u.m.a., atribuição: *stretching* simétrico de duas ligações de hidrogênio do grupo metila com *stretching* assimétrico da terceira ligação), 29 (54.2893 Å^4/u.m.a., atribuição: *stretching* assimétrico de duas ligações do grupo metila, *stretching* da ligação entre o carbono α e o átomo de hidrogênio) e 32 (53.3683 Å^4/u.m.a., atribuição: *stretching* assimétrico do grupo amina). Somente os modos a partir de 3150 cm$^-$1 contribuem significativamente para o espectro Raman. Já o espectro infravermelho apresenta pico máximo para o modo 26 (410.037 km/mol, atribuição: *stretching* assimétrico das ligações O–C=O, *stretching* simétrico das ligações C–C–O e movimento em tesoura do grupo C–O–H), com os picos 21 (247.701 km/mol, atribuição: *wagging* do grupo metila, movimento em tesoura do grupo C-O-H, *stretching* assimétrico das ligações C–C–C e *stretching* da ligação C–O), 33 (219.778 km/mol) e 20 (154.648 km/mol, atribuição: *stretching* assimétrico das ligações C–C–N, *rocking* do grupo amina, *stretching* da ligação C–O, movimento em tesoura do grupo C–O–H e *wagging* do grupo metila) sucedendo-se em intensidade. Existe uma espécie de janela no infravermelho entre os picos 26 e 33. O espectro de depolarização Raman da Fig. 25, tanto para onda incidente plano-polarizada e não-polarizada, possui pico mais intenso no modo 20. Já o espectro VCD (Fig. 26) exibe máximo para o modo 21 e mínimo para o modo 20 (em comparação, a conformação I apresenta máximo no modo 16 e mínimo no modo 20 usando o mesmo método de cálculo).

No cálculo RHF refinado (base 6-311++G(3d,3p)), o pico mais significativo do espectro Raman continua no modo 27 (intensidade 152.901 Å^4/u.m.a., um pouco maior), seguido pelo pico no modo 31 (intensidade de 88.295 Å^4/u.m.a., um pouco menor). No espectro infravermelho, o máximo permanece no modo 26, com intensidade de 399.458 km/mol (um pouco menor que o obtido no cálculo RHF simples), enquanto o segundo pico mais intenso corresponde ao modo 22 (intensidade 162.522 km/mol) e o terceiro ao modo 21 (intensidade de 151.863 km/mol). Qualitativamente não há muita diferença no aspecto das depolarizações Raman em comparação com o cálculo RHF simples. O espectro VCD, por sua vez, apresenta máximo no modo 22 e mínimo no modo 20.

Nos cálculos feitos empregando a teoria do funcional da densidade, o pico Raman mais intenso corresponde ao modo 27 (intensidade 162.595 Å^4/u.m.a., atribuição: *stretching* simétrico do grupo metila, *stretching* da ligação entre o carbono α e o hidrogênio 13), seguido pelo pico do modo 32 (intensidade 128.15 Å^4/u.m.a., atribuição: *stretching* simétrico do grupo amina) e pelo pico do modo 28 (intensidade 78.137 Å^4/u.m.a., atribuição: *stretching* da ligação entre o carbono α e o hidrogênio, *stretching* simétrico do grupo metila). No espectro infravermelho, o pico mais intenso é o do modo 26, com intensidade de 343.705 km/mol (atribuição idêntica ao modo calculado usando o método de Hartree-Fock). O segundo lugar pertence ao modo 31, com intensidade 278.876 km/mol (atribuição: *stretching* da ligação O-H, *stretching* simétrico do grupo amina), e o terceiro, ao modo 22, com intensidade 217.487 km/mol (atribuição: *wagging* do grupo metila, movimento em tesoura das ligações do grupo C–O–H e *stretching* assimétrico das ligações C–C–O). O espectro de depolarização para radiação incidente plano-polarizada apresenta um máximo nítido no modo 24 (atribuição: *wagging* envolvendo o grupo metila), enquanto o pico para radiação não-polarizada ocorre para o modo 23 (atribuição: *wagging* e *twisting* envolvendo ligações do grupo metila). Já a intensidade VCD máxima ocorre para o modo 8 (atribuição: movimento em tesoura das ligações C–C–N, C–C=O e *wagging* do grupo metila) e a mínima para o modo 26 (em comparação, a conformação I apresenta máximo e mínimo nos modos 16 e 17, respectivamente).

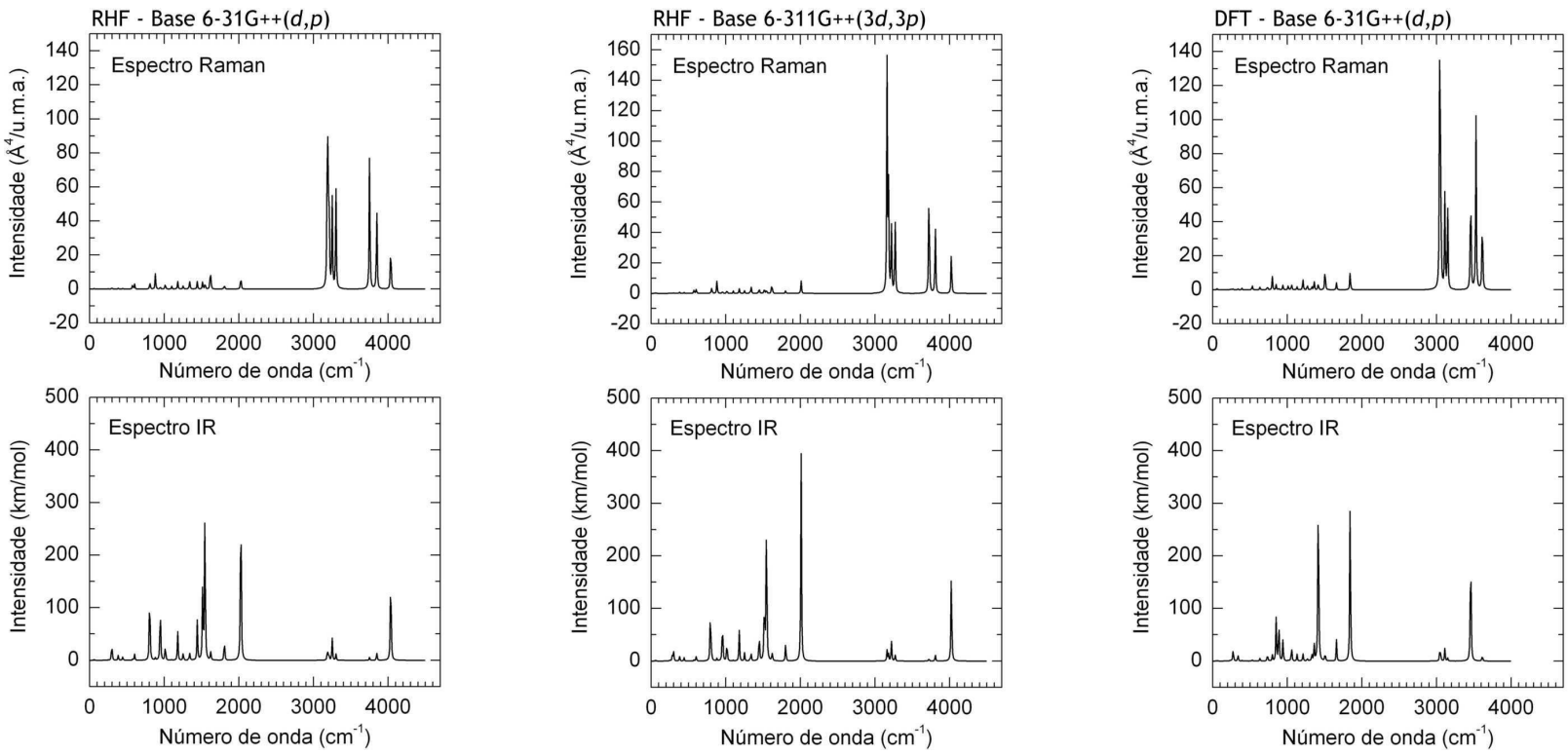


Figura 24: Espectros Raman e infravermelho (IR) para a L-alanina neutra na conformação II.

Figura 25: Depolarizações Raman para radiação plano-polarizada (P) e não-polarizada (N) no caso da L-alanina neutra na conformação II.

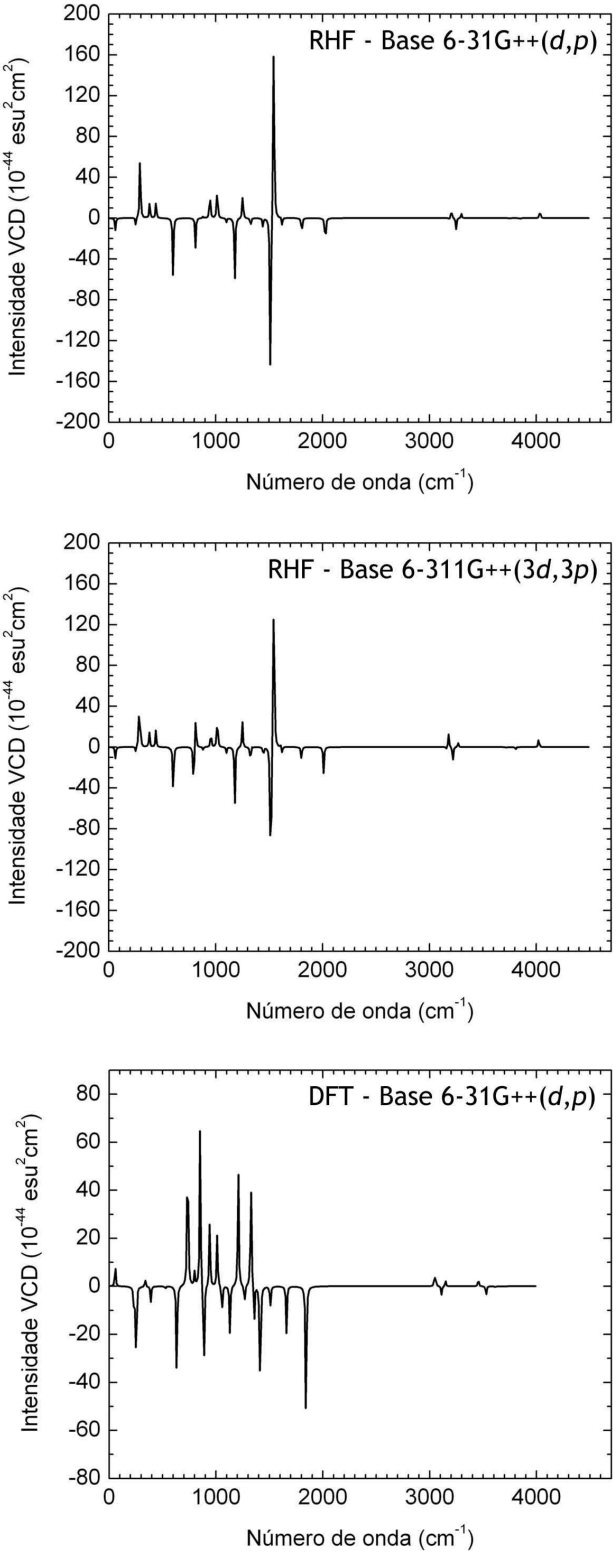


Figura 26: Espectro VCD calculado para a L-alanina neutra na conformação II.

2.3.3.4 Níveis de energia e orbitais moleculares

Os níveis de energia moleculares calculados para a conformação II são apresentados nas tabelas 44, 45 e 46. No caso do cálculo RHF simples, as energias dos orbitais HOMO e LUMO são, nesta ordem, -0.41898 H e 0.02944 H, com um *gap* de 0.44842 H ou 12.20 eV. Para o cálculo RHF refinado, a energia do orbital HOMO é de -0.41917 H e a energia do orbital LUMO é igual a 0.02853 H, com um *gap* de 0.4477 H ou 12.18 eV. Finalmente, no cálculo DFT, o orbital ocupado de mais alta energia possui energia igual a -0.26770 H, enquanto o orbital LUMO possui -0.02984 H, levando a um *gap* de 0.23786 H ou 6.47 eV. Mais uma vez, a correlação eletrônica contribui para diminuir a separação entre os níveis de energia dos orbitais fronteira. Em comparação, para a conformação I os gaps calculados foram de 12.18 eV (RHF simples), 12.16 eV (RHF refinado) e 6.58 eV (DFT), valores maiores que os equivalentes obtidos para a conformação II.

A Fig. 27 apresenta as isosuperfícies de máxima amplitude para os orbitais fronteira. Pode-se notar que a superfície associada ao orbital HOMO, como ocorreu com a conformação I, envolve toda a molécula. Nota-se nitidamente a existência de uma configuração anti-ligante na região da ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do grupo carboxila e o nitrogênio do grupo amina. Já a isosuperfície do orbital LUMO apresenta-se um tanto afastada do corpo da molécula de L-alanina, perto do grupo amina, o que sugere que a excitação da molécula produz uma certa transferência de carga do grupo COOH para o grupo NH_2.

Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)
1	-20.61064	26	0.05098	51	0.36322
2	-20.54922	27	0.05419	52	0.36900
3	-15.58848	28	0.06506	53	0.37896
4	-11.37863	29	0.08458	54	0.38972
5	-11.29453	30	0.08741	55	0.39879
6	-11.23538	31	0.09417	56	0.40462
7	-1.47092	32	0.12658	57	0.41035
8	-1.37047	33	0.12869	58	0.43475
9	-1.23039	34	0.15249	59	0.44267
10	-1.03202	35	0.15713	60	0.46589
11	-0.90830	36	0.16652	61	0.47001
12	-0.82466	37	0.17288	62	0.48443
13	-0.74872	38	0.18100	63	0.50601
14	-0.69424	39	0.18489	64	0.51788
15	-0.66651	40	0.19413	65	0.53716
16	-0.63832	41	0.20912	66	0.58176
17	-0.62053	42	0.21612	67	0.66120
18	-0.59491	43	0.22708	68	0.72172
19	-0.57439	44	0.23289	69	0.88049
20	-0.53513	45	0.25103	70	0.89249
21	-0.52855	46	0.27060	71	0.92594
22	-0.47036	47	0.28712	72	0.95081
23	-0.46061	48	0.30831	73	0.97232
24 (HOMO)	-0.41898	49	0.33946	74	0.99406
25 (LUMO)	0.02944	50	0.35268	75	1.01547
E(LUMO) - E(HOMO) = 0.44842 H = 12.202127 eV					

Tabela 44: Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina na conformação II. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)
1	-20.59614	26	0.04925	51	0.30735
2	-20.53257	27	0.05221	52	0.32555
3	-15.57528	28	0.06307	53	0.32997
4	-11.36840	29	0.08277	54	0.34578
5	-11.28827	30	0.08576	55	0.34789
6	-11.22874	31	0.09057	56	0.36292
7	-1.47047	32	0.12108	57	0.36947
8	-1.37059	33	0.12244	58	0.37444
9	-1.22768	34	0.14161	59	0.38468
10	-1.02924	35	0.15016	60	0.39756
11	-0.90555	36	0.16128	61	0.40474
12	-0.82453	37	0.16525	62	0.41149
13	-0.74752	38	0.16883	63	0.42422
14	-0.69213	39	0.17064	64	0.43128
15	-0.66744	40	0.17690	65	0.43449
16	-0.63834	41	0.18654	66	0.45084
17	-0.62097	42	0.19315	67	0.46124
18	-0.59465	43	0.20497	68	0.47707
19	-0.57445	44	0.20974	69	0.51643
20	-0.53510	45	0.22875	70	0.52383
21	-0.52734	46	0.24954	71	0.54148
22	-0.47184	47	0.26370	72	0.56073
23	-0.45919	48	0.27817	73	0.58197
24 (HOMO)	-0.41917	49	0.29280	74	0.59106
25 (LUMO)	0.02853	50	0.29965	75	0.60823
E(LUMO) - E(HOMO) = 0.4477 H = 12.182535 eV					

Tabela 45: Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina na conformação II. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*).

Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)
1	-19.19560	26	-0.00804	51	0.22356
2	-19.14098	27	0.00214	52	0.24016
3	-14.36865	28	0.01450	53	0.24705
4	-10.31966	29	0.01731	54	0.26362
5	-10.25613	30	0.03642	55	0.26696
6	-10.20816	31	0.04467	56	0.28258
7	-1.10316	32	0.05020	57	0.29217
8	-1.02160	33	0.06742	58	0.30055
9	-0.92786	34	0.06997	59	0.31355
10	-0.77345	35	0.08623	60	0.31990
11	-0.67000	36	0.09726	61	0.32807
12	-0.60123	37	0.11082	62	0.33804
13	-0.53577	38	0.11390	63	0.35641
14	-0.53168	39	0.11758	64	0.38206
15	-0.49956	40	0.12074	65	0.39954
16	-0.45490	41	0.12920	66	0.42223
17	-0.44080	42	0.13473	67	0.43772
18	-0.42038	43	0.14818	68	0.49298
19	-0.40609	44	0.15390	69	0.64379
20	-0.38594	45	0.15715	70	0.66098
21	-0.37057	46	0.16692	71	0.69205
22	-0.31766	47	0.17677	72	0.71869
23	-0.30933	48	0.18611	73	0.73408
24 (HOMO)	-0.26770	49	0.19511	74	0.75564
25 (LUMO)	-0.02984	50	0.20476	75	0.77626
E(LUMO) - E(HOMO) = 0.23786 H = 6.472499 eV					

Tabela 46: Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina na conformação II. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

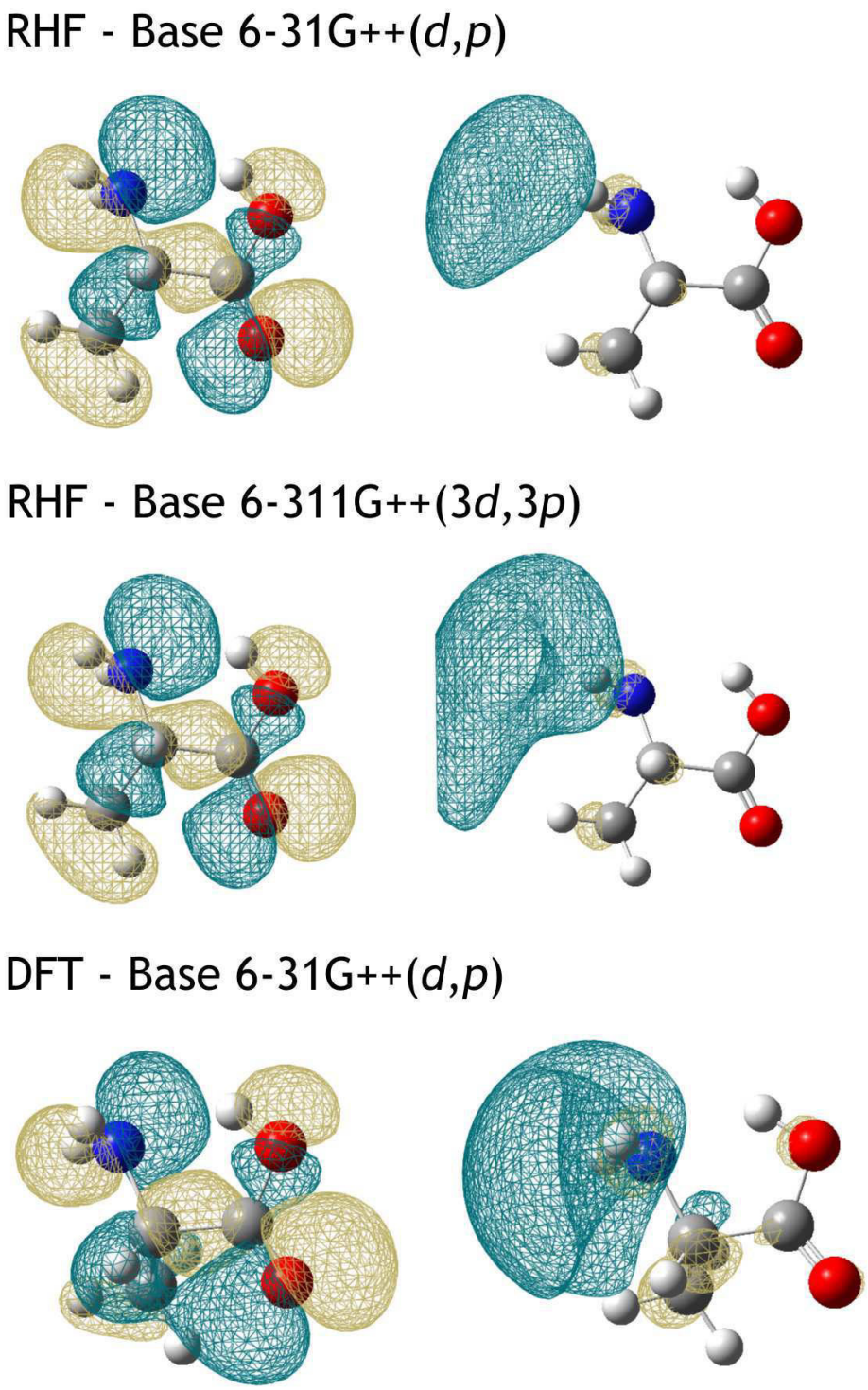


Figura 27: Isosuperfícies de amplitude máxima para os orbitais HOMO (todos os que ficam à esquerda) e LUMO (à direita) da molécula de L-Alanina na conformação II.

2.4 Conformação zwitteríon

2.4.1 Convergência

A convergência dos cálculos para a conformação zwitteríon (Fig. 28) foi obtida obtida com solvatação IPCM em água (ver Anexo A, seção A.6.9). Para o cálculo RHF simples, a otimização demandou 21 iterações, enquanto o cálculo RHF refinado convergiu com 22 iterações. Para o cálculo DFT, foram necessários 14 passos. Todos os cálculos partiram da mesma configuração inicial, dada na tabela 1. A tabela 47 exibe as forças residuais sobre cada átomo quando foi alcançada a geometria ótima.

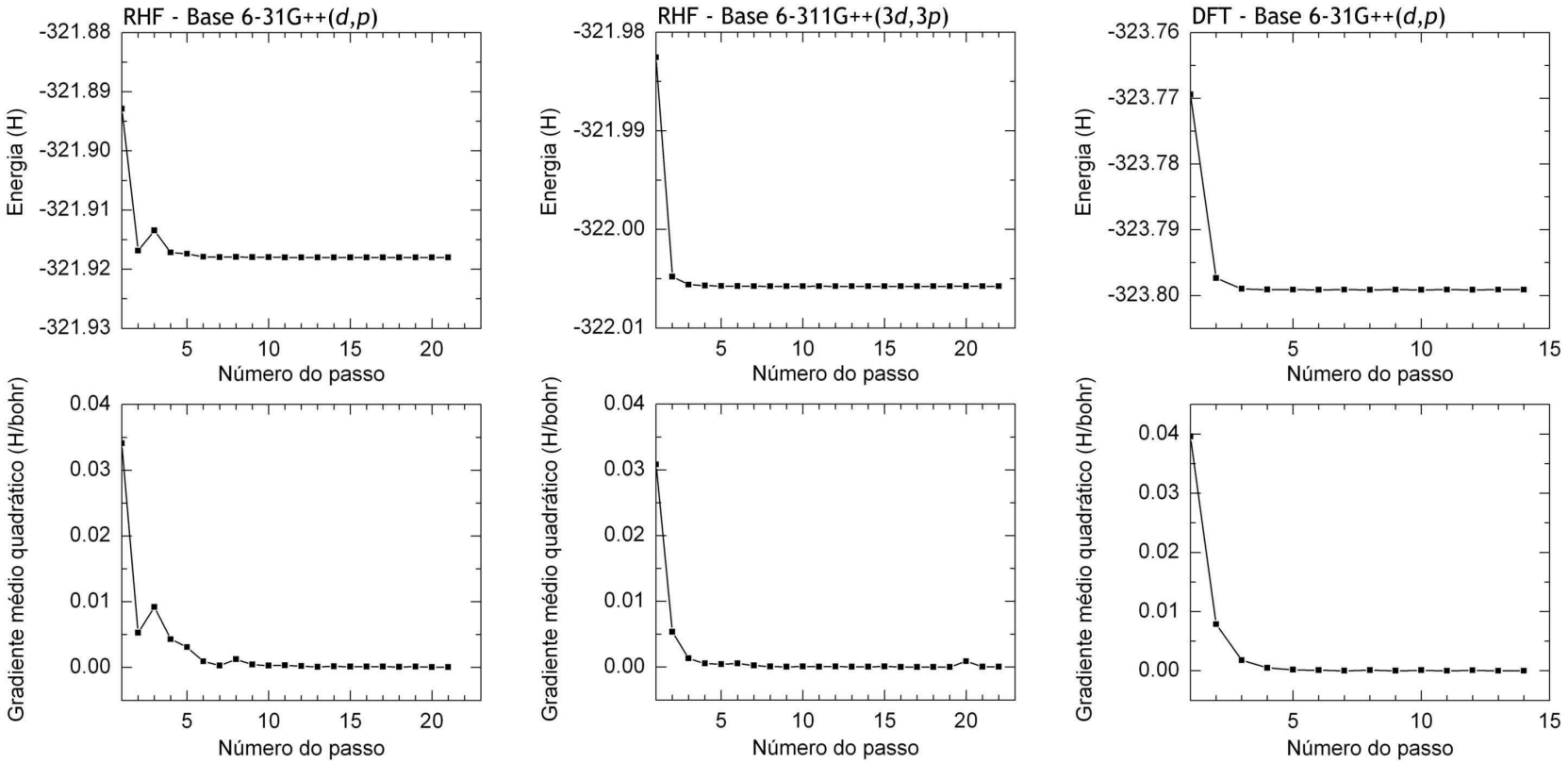


Figura 28: Convergência da energia e da força média quadrática no cálculo de Hartree-Fock para a L-alanina na conformação zwitteríon usando três métodos distintos.

RHF - Base 6-31G++(*d*,*p*)

Átomo	F_x (H/bohr)	F_y (H/bohr)	F_z (H/bohr)
O^1	0.000004191	-0.000085044	-0.000062517
O^2	-0.000019033	-0.000022686	-0.000075889
N^3	-0.000049826	-0.000046523	0.000038419
C^4	0.000033051	0.000088331	0.000161484
C^5	-0.000041378	-0.000007214	0.000017077
C^6	0.000028029	0.000034919	-0.000052666
H^7	0.000024190	0.000046372	0.000021674
H^8	-0.000008987	-0.000023892	0.000008173
H^9	-0.000002441	0.000012876	-0.000027551
H^{10}	-0.000004532	0.000002334	0.000010117
H^{11}	-0.000001469	0.000002167	0.000001679
H^{12}	-0.000003962	-0.000001182	0.000002948
H^{13}	0.000042168	-0.000000457	-0.000042948

RHF - Base 6-311G++(3*d*,3*p*)

Átomo	F_x (H/bohr)	F_y (H/bohr)	F_z (H/bohr)
O^1	-0.000053364	0.000001495	-0.000126401
O^2	-0.000022496	-0.000067573	-0.000020012
N^3	0.000060355	0.000152739	-0.000029364
C^4	0.000062604	0.000059615	0.000163329
C^5	0.000024511	-0.000021322	-0.000005126
C^6	-0.000004125	0.000011107	0.000024376
H^7	-0.000005689	0.000014465	0.000001071
H^8	-0.000054339	0.000014614	-0.000003773
H^9	0.000006408	-0.000174675	-0.000033226
H^{10}	0.000000479	0.000000540	0.000010778
H^{11}	0.000005539	-0.000004269	-0.000008060
H^{12}	-0.000002838	-0.000001376	0.000011150
H^{13}	-0.000017045	0.000014639	0.000015257

DFT - Base 6-31G++(*d*,*p*)

Átomo	F_x (H/bohr)	F_y (H/bohr)	F_z (H/bohr)
O^1	0.000003895	-0.000011065	-0.000005502
O^2	0.000002870	-0.000006467	-0.000002050
N^3	0.000001959	0.000000263	0.000003320
C^4	0.000002800	-0.000005539	0.000003358
C^5	0.000000114	0.000000834	0.000001970
C^6	-0.000008288	0.000003825	-0.000003536
H^7	0.000005294	-0.000005557	0.000001332
H^8	0.000005140	0.000005477	0.000003310
H^9	0.000009419	0.000000768	0.000005783
H^{10}	-0.000008541	-0.000000651	-0.000005288
H^{11}	-0.000009505	0.000003885	-0.000004292
H^{12}	-0.000007707	0.000008699	-0.000001699
H^{13}	0.000002550	0.000005528	0.000003295

Tabela 47: Forças sobre cada átomo após convergência.

2.4.2 Geometria

Selvarengan e Kolandaivel [168] usaram o método DFT para estudar a estabilidade conformacional de moléculas de glicina e alanina. As geometrias moleculares foram otimizadas usando os funcionais B3LYP, B3PW91 e B3P86 na base 6-311++G(*d*,*p*). Mapas da superfície de potencial em três dimensões foram obtidos variando variando três ângulos de diedro. O cálculo B3LYP foi capaz de prever a estrutura estável correta, mas outros funcionais testados não produziram a resposta esperada. Os funcionais adotados foram capazes de prever o número máximo de 6 conformações mínimas para a glicina (de 8 conformações conhecidas) e 11 conformações mínimas para a alanina (de 13 conformações conhecidas). Muito embora existam diferenças na ordem das conformações calculadas por diferentes métodos, os dados obtidos são relevantes. Nóbrega *et al.* [169] estudaram as formas zwitteriônica, neutra e transicionais da alanina usando o funcional híbrido B3LYP e a base 6-31++G(*d*,*p*). A transferência protônica intramolecular do oxigênio para o nitrogênio e o espectro vibracional foram analisados em diferentes meios dielétricos: acetonitrila, etanol, tetracloreto de carbono e no vácuo. A geometria adquirida pelas formas neutra, zwitteríon e transicional foi parecida na acetonitrila e no etanol. O espectro vibracional obtido para a forma zwitteriônica também foi similar no caso destes dois solventes. Sambrano *et al.* [170] estudaram a transferência protônica na α-alanina usando métodos HF e MP2 incluindo efeitos de solvente via teoria de campo de reação autoconsistente. Uma análise dos seus resultados mostra que a estrutura transicional apresenta um desequilíbrio no sentido de que o deslocamento de elétrons se atrasa em relação à transferência protônica, fazendo com que a formação da nova ligação se dê antes mesmo do desfazimento da ligação antiga. Jalkanen *et al.* [23] usaram o funcional B3LYP na base 6-31G(*d*) para determinar as geometrias e Hessianos da L-alanina em solução aquosa e calcular os espectros VCD, obtendo bom acordo com uma série de dados experimentais.

A tabela 48 apresenta as coordenadas convergidas da molécula de L-alanina. As tabelas de 49 a 51 exibem as distâncias entre todos os átomos e as tabelas de 52 a 54, os comprimentos de ligação, ângulos e diedros. Para o cálculo RHF simples, o comprimento da ligação C–O é de 1.2342 Å (valor experimental: 1.249 Å [23]), e a ligação C=O possui comprimento igual a 1.2374 Å (valor experimental: 1.266 Å [23]). A distância entre o carbono 5 e o átomo de nitrogênio é de 1.4957 Å (comparar com o valor experimental de 1.495 Å [23]) e a distância entre os carbonos 5 e 6 é de 1.5239 Å (valor experimental: 1.534 Å [23]). No cálculo RHF refinado essas mesmas ligações passam a ter comprimentos de 1.2275 Å (C–O), 1.2311 Å (C=O), 1.4945 Å (C–N) e 1.5221 Å (C–C), diminuindo

um pouco. Já os ângulos principais são, no cálculo RHF simples: 128.1367^0 (O=C–O), 108.943^0 (C^4–C^5–N), 116.6972^0 (C–C=O, valor experimental: 118.30^0 [23]) e 115.1652^0 (C–C–O, valor experimental: 116.00^0 [23]). No cálculo RHF refinado, tais valores mudam para: 128.3006^0 (O=C–O, ligeiro aumento em comparação com o cálculo RHF simples), 108.954^0 (C^4–C^5–N, ligeiro aumento), 116.5417^0 (C–C=O, ligeira diminuição) e 115.1566^0 (C–C–O, ligeiro aumento). Por fim, os ângulos de diedro O=C–C–N e O–C–C–N são de -7.4834^0 e 172.8314^0 no cálculo RHF simples, e -8.9776^0 e 171.3726^0 no cálculo RHF refinado.

O funcional B3LYP incorpora efeitos de correlação. Os comprimentos de ligação calculados são de 1.2561 Å (C–O), 1.2631 Å (C=O), 1.5108 Å (C–N) e 1.5284 Å (C^5–C^6), maiores que os obtidos nos cálculos RHF. Já os ângulos são: 128.2259^0 (O=C–O, ligeiro aumento em comparação com o cálculo RHF simples), 107.8879^0 (C^4–C^5–N, diminuição), 116.2119^0 (C–C=O, ligeira diminuição) e 115.5421^0 (C–C–O, ligeiro aumento). Os ângulos de diedro envolvendo os átomos O=C–C–N e O–C–C–N são, respectivamente, -18.199^0 (valor experimental: -18.60^0) e 163.2949^0 (valor experimental: 161.50^0).

RHF - Base 6-31G++(*d*,*p*)

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O^1	1.608840	0.801656	-0.390513
O^2	1.158581	-1.131293	0.576814
N^3	-1.522849	-1.031899	-0.286691
C^4	0.781051	-0.166733	-0.008704
C^5	-0.663592	0.120710	-0.396889
C^6	-1.206099	1.271719	0.456518
H^7	2.488820	0.585200	-0.110537
H^8	-1.225758	-1.770962	-0.891535
H^9	-1.516393	-1.396371	0.645502
H^{10}	-1.230058	0.991669	1.506174
H^{11}	-0.597685	2.161735	0.351954
H^{12}	-2.218163	1.494282	0.143109
H^{13}	-0.648348	0.440652	-1.433782

RHF - Base 6-311G++(3*d*,3*p*)

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O^1	1.177740	-1.139127	0.507597
O^2	1.701452	0.845420	-0.318780
N^3	-1.325493	-1.063436	-0.194428
C^4	0.926202	-0.062906	-0.034694
C^5	-0.546065	0.194672	-0.401886
C^6	-1.162641	1.319162	0.417985
H^7	-1.281940	-1.364722	0.770253
H^8	-2.297570	-0.950343	-0.453680
H^9	-0.941335	-1.817604	-0.747892
H^{10}	-1.119949	1.095790	1.478339
H^{11}	-0.612545	2.229619	0.236123
H^{12}	-2.197087	1.478861	0.138341
H^{13}	-0.609637	0.416543	-1.459463

DFT - Base 6-31G++(*d*,*p*)

Átomo	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
O^1	1.123662	-1.126110	0.630152
O^2	1.767323	0.783789	-0.406359
N^3	-1.340512	-1.045995	-0.271645
C^4	0.925098	-0.070807	-0.034887
C^5	-0.550881	0.234070	-0.414143
C^6	-1.156430	1.315516	0.480126
H^7	-1.066533	-1.511192	0.609969
H^8	-2.361345	-0.896521	-0.285573
H^9	-1.113141	-1.707156	-1.030571
H^{10}	-1.129644	1.018638	1.534606
H^{11}	-0.575688	2.233631	0.366663
H^{12}	-2.193495	1.528581	0.199024
H^{13}	-0.611170	0.521875	-1.469521

Tabela 48: Coordenadas finais (cartesianas) para os átomos da molécula de L-alanina na conformação zwitteríon.

	O^1	O^2	N^3	C^4	C^5
O^1	0.000000				
O^2	2.222739	0.000000			
N^3	2.604219	3.589543	0.000000		
C^4	1.237387	1.234199	2.469948	0.000000	
C^5	2.368738	2.346761	1.495673	1.539031	0.000000
C^6	3.416397	2.988481	2.468622	2.548103	1.523913
H^7	2.490757	3.875178	1.014681	2.688872	2.092111
H^8	3.617328	4.398358	1.015316	3.374357	2.098221
H^9	2.557706	3.798877	1.014604	2.669408	2.085488
H^{10}	3.381941	3.347099	2.744369	2.804164	2.167376
H^{11}	3.844655	2.740814	3.401519	2.776806	2.136698
H^{12}	4.308034	3.972811	2.714141	3.491413	2.163421
H^{13}	3.079142	2.626260	2.077092	2.149866	1.084921
	C^6	H^7	H^8	H^9	H^{10}
C^6	0.000000				
H^7	2.723761	0.000000			
H^8	2.684469	1.646177	0.000000		
H^9	3.361001	1.623309	1.638869	0.000000	
H^{10}	1.086241	2.581668	3.049837	3.683306	0.000000
H^{11}	1.081318	3.709434	3.669566	4.186864	1.759250
H^{12}	1.085282	3.072812	2.505394	3.643398	1.764432
H^{13}	2.158111	2.939944	2.403081	2.369967	3.064147
	H^{11}	H^{12}	H^{13}		
H^{11}	0.000000				
H^{12}	1.758209	0.000000			
H^{13}	2.486276	2.491979	0.000000		

Tabela 49: Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina na conformação zwitteríon após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

	O^1	O^2	N^3	C^4	C^5
O^1	0.000000				
O^2	2.212601	0.000000			
N^3	2.600912	3.580726	0.000000		
C^4	1.231098	1.227508	2.469151	0.000000	
C^5	2.361711	2.341306	1.494451	1.539073	0.000000
C^6	3.395379	2.995043	2.465430	2.545249	1.522114
H^7	2.483930	3.869283	1.011573	2.686737	2.084977
H^8	3.610743	4.385789	1.012391	3.369836	2.093206
H^9	2.554812	3.776263	1.011271	2.659946	2.079715
H^{10}	3.349114	3.354494	2.739097	2.796172	2.162545
H^{11}	3.824561	2.752909	3.396746	2.774303	2.133655
H^{12}	4.287151	3.976030	2.708078	3.487395	2.160292
H^{13}	3.079635	2.612705	2.074392	2.149102	1.082468
	C^6	H^7	H^8	H^9	H^{10}
C^6	0.000000				
H^7	2.709531	0.000000			
H^8	2.683005	1.643540	0.000000		
H^9	3.353737	1.620457	1.636482	0.000000	
H^{10}	1.084467	2.565491	3.050598	3.670950	0.000000
H^{11}	1.079172	3.694952	3.664328	4.178087	1.756739
H^{12}	1.083413	3.053321	2.502323	3.637170	1.761410
H^{13}	2.155306	2.931984	2.393552	2.368073	3.058181
	H^{11}	H^{12}	H^{13}		
H^{11}	0.000000				
H^{12}	1.756125	0.000000			
H^{13}	2.482391	2.490280	0.000000		

Tabela 50: Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina na conformação zwitteríon após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*).

	O^1	O^2	N^3	C^4	C^5
O^1	0.000000				
O^2	2.266355	0.000000			
N^3	2.625226	3.609002	0.000000		
C^4	1.263079	1.256053	2.477909	0.000000	
C^5	2.396818	2.382503	1.510758	1.554123	0.000000
C^6	3.344079	3.101115	2.485112	2.553407	1.528376
H^7	2.223882	3.785578	1.033787	2.541091	2.088215
H^8	3.610615	4.459140	1.031812	3.397846	2.138351
H^9	2.845857	3.858953	1.031891	2.797041	2.112931
H^{10}	3.239655	3.494984	2.751312	2.805737	2.179022
H^{11}	3.774265	2.861696	3.427585	2.779215	2.146746
H^{12}	4.270454	4.075448	2.752735	3.512602	2.179429
H^{13}	3.183414	2.618423	2.103584	2.183933	1.095577
	C^6	H^7	H^8	H^9	H^{10}
C^6	0.000000				
H^7	2.831116	0.000000			
H^8	2.632722	1.690075	0.000000		
H^9	3.379441	1.652859	1.664381	0.000000	
H^{10}	1.095802	2.694249	2.915128	3.743041	0.000000
H^{11}	1.092277	3.784683	3.662217	4.215557	1.774025
H^{12}	1.095408	3.267895	2.478735	3.626163	1.782021
H^{13}	2.174465	2.943637	2.544936	2.326635	3.088749
	H^{11}	H^{12}	H^{13}		
H^{11}	0.000000				
H^{12}	1.772709	0.000000			
H^{13}	2.510565	2.510230	0.000000		

Tabela 51: Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina na conformação zwitteríon após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*).

Átomos envolvidos	R (Å)	Átomos envolvidos	θ (graus)	Átomos envolvidos	τ (graus)
R(1-4)	1.2374	A(5-3-7)	111.4571	D(7-3-5-4)	59.8344
R(2-4)	1.2342	A(5-3-8)	111.9367	D(7-3-5-6)	-63.8139
R(3-5)	1.4957	A(5-3-9)	110.9019	D(7-3-5-13)	176.8219
R(3-7)	1.0147	A(7-3-8)	108.3729	D(8-3-5-4)	-178.6048
R(3-8)	1.0153	A(7-3-9)	106.249	D(8-3-5-6)	57.7469
R(3-9)	1.0146	A(8-3-9)	107.6769	D(8-3-5-13)	-61.6173
R(4-5)	1.539	A(1-4-2)	128.1367	D(9-3-5-4)	-58.3255
R(5-6)	1.5239	A(1-4-5)	116.6972	D(9-3-5-6)	178.0262
R(5-13)	1.0849	A(2-4-5)	115.1652	D(9-3-5-13)	58.662
R(6-10)	1.0862	A(3-5-4)	108.9493	D(1-4-5-3)	-7.4834
R(6-11)	1.0813	A(3-5-6)	109.6743	D(1-4-5-6)	114.4138
R(6-12)	1.0853	A(3-5-13)	106.1042	D(1-4-5-13)	-122.7416
		A(4-5-6)	112.5906	D(2-4-5-3)	172.8314
		A(4-5-13)	108.8012	D(2-4-5-6)	-65.2714
		A(6-5-13)	110.5011	D(2-4-5-13)	57.5731
		A(5-6-10)	111.1641	D(3-5-6-10)	62.1551
		A(5-6-11)	109.0175	D(3-5-6-11)	-178.2719
		A(5-6-12)	110.9045	D(3-5-6-12)	-58.8875
		A(10-6-11)	108.5103	D(4-5-6-10)	-59.3306
		A(10-6-12)	108.6881	D(4-5-6-11)	60.2424
		A(11-6-12)	108.4865	D(4-5-6-12)	179.6268
				D(13-5-6-10)	178.7828
				D(13-5-6-11)	-61.6443
				D(13-5-6-12)	57.7401

Tabela 52: Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina zwitteríon na configuração após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Átomos envolvidos	R (Å)	Átomos envolvidos	θ (graus)	Átomos envolvidos	τ (graus)
R(1-4)	1.2311	A(5-3-7)	111.1411	D(7-3-5-4)	60.398
R(2-4)	1.2275	A(5-3-8)	111.789	D(7-3-5-6)	-63.1091
R(3-5)	1.4945	A(5-3-9)	110.7152	D(7-3-5-13)	177.4872
R(3-7)	1.0116	A(7-3-8)	108.5916	D(8-3-5-4)	-178.0882
R(3-8)	1.0124	A(7-3-9)	106.4664	D(8-3-5-6)	58.4047
R(3-9)	1.0113	A(8-3-9)	107.9331	D(8-3-5-13)	-60.9989
R(4-5)	1.5391	A(1-4-2)	128.3006	D(9-3-5-4)	-57.711
R(5-6)	1.5221	A(1-4-5)	116.5417	D(9-3-5-6)	178.7819
R(5-13)	1.0825	A(2-4-5)	115.1566	D(9-3-5-13)	59.3782
R(6-10)	1.0845	A(3-5-4)	108.9594	D(1-4-5-3)	-8.9776
R(6-11)	1.0792	A(3-5-6)	109.6269	D(1-4-5-6)	112.8042
R(6-12)	1.0834	A(3-5-13)	106.114	D(1-4-5-13)	-124.2953
		A(4-5-6)	112.4965	D(2-4-5-3)	171.3726
		A(4-5-13)	108.8794	D(2-4-5-6)	-66.8455
		A(6-5-13)	110.5509	D(2-4-5-13)	56.055
		A(5-6-10)	111.0111	D(3-5-6-10)	62.2771
		A(5-6-11)	109.0271	D(3-5-6-11)	-178.1629
		A(5-6-12)	110.8938	D(3-5-6-12)	-58.6476
		A(10-6-11)	108.571	D(4-5-6-10)	-59.1248
		A(10-6-12)	108.6825	D(4-5-6-11)	60.4352
		A(11-6-12)	108.593	D(4-5-6-12)	179.9505
				D(13-5-6-10)	178.9175
				D(13-5-6-11)	-61.5225
				D(13-5-6-12)	57.9928

Tabela 53: Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina zwitteríon na configuração após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p).

Átomos envolvidos	R (Å)	Átomos envolvidos	θ (graus)	Átomos envolvidos	τ (graus)
R(1-4)	1.2631	A(5-3-7)	108.8563	D(7-3-5-4)	44.043
R(2-4)	1.2561	A(5-3-8)	113.1471	D(7-3-5-6)	-78.0429
R(3-5)	1.5108	A(5-3-9)	110.9988	D(7-3-5-13)	161.9027
R(3-7)	1.0338	A(7-3-8)	109.8101	D(8-3-5-4)	166.4196
R(3-8)	1.0318	A(7-3-9)	106.2895	D(8-3-5-6)	44.3337
R(3-9)	1.0319	A(8-3-9)	107.5111	D(8-3-5-13)	-75.7207
R(4-5)	1.5541	A(1-4-2)	128.2259	D(9-3-5-4)	-72.6092
R(5-6)	1.5284	A(1-4-5)	116.2119	D(9-3-5-6)	165.3049
R(5-13)	1.0956	A(2-4-5)	115.5421	D(9-3-5-13)	45.2505
R(6-10)	1.0958	A(3-5-4)	107.8879	D(1-4-5-3)	-18.1999
R(6-11)	1.0923	A(3-5-6)	109.7099	D(1-4-5-6)	102.5513
R(6-12)	1.0954	A(3-5-13)	106.5399	D(1-4-5-13)	-133.935
		A(4-5-6)	111.8578	D(2-4-5-3)	163.2949
		A(4-5-13)	109.8083	D(2-4-5-6)	-75.9539
		A(6-5-13)	110.8523	D(2-4-5-13)	47.5599
		A(5-6-10)	111.2023	D(3-5-6-10)	60.7007
		A(5-6-11)	108.864	D(3-5-6-11)	179.9912
		A(5-6-12)	111.2587	D(3-5-6-12)	-60.7939
		A(10-6-11)	108.342	D(4-5-6-10)	-58.9857
		A(10-6-12)	108.8311	D(4-5-6-11)	60.3049
		A(11-6-12)	108.2529	D(4-5-6-12)	179.5198
				D(13-5-6-10)	178.0913
				D(13-5-6-11)	-62.6182
				D(13-5-6-12)	56.5967

Tabela 54: Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina zwitteríon na configuração após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

2.4.3 Propriedades eletrônicas e vibracionais

A energia final calculada no cálculo RHF simples, indicada na tabela 55, é de -321.918 H, com contribuições de 251.0845 H da interação entre os núcleos, -1258.8229 H das interações entre os elétrons e os núcleos e 321.1178 H da energia cinética eletrônica. No cálculo RHF refinado (tabela 56) esses valores mudam para -322.0058 H (energia total), 251.6993 H (energia de interação entre os núcleos), -1261.0571 H (energia de interação entre elétrons e núcleos) e 321.7718 H (energia cinética eletrônica). O cálculo DFT (tabela 57), que inclui efeitos de correlação eletrônica, apresenta uma energia total mais baixa, igual a -323.7991 H, com contribuições de 248.4322 H da energia de repulsão internuclear, -1253.6337 H da energia de interação entre os elétrons e os núcleos atômicos e 320.6115 H de energia cinética dos elétrons. A energia total no cálculo DFT simples para a conformação I foi de -323.7765 H e, para a conformação II, -323.7765 H, valores menores que a energia da conformação zwitteríon obtida pelo mesmo método.

As constantes rotacionais são:

- Cálculo RHF simples: A =5.01044 GHz, B = 3.30472 GHz, C = 2.26727 GHz.
- Cálculo RHF refinado: A =5.04258 GHz, B = 3.30163 GHz e C = 2.28435 GHz.
- Cálculo DFT usando o funcional híbrido B3LYP: A = 4.91794 GHz, B = 3.15443 GHz e C = 2.28643 GHz.

O módulo do momento de dipolo da molécula é igual a: 14. 8770 D (cálculo RHF simples), 14.6227 D (cálculo RHF refinado) e 14.3398 D (cálculo DFT), com a maior componente apontando ao longo do eixo x, que é quase paralelo à direção da ligação entre os carbonos 4 e 5, ficando os grupos NH_3^+ e COO^- em lados opostos. Tal momento de dipolo é bem maior que o determinado para a conformação I e quase o triplo do momento de dipolo da conformação II. A componente xx do momento de quadrupolo é a que apresenta maior valor absoluto.

O elemento xx do tensor de polarizabilidade domina, sendo igual a: 59.165 Å^3 (cálculo RHF simples), 64.543 Å^3 (cálculo RHF refinado) e 73.143 Å^3 (cálculo DFT). Em segundo lugar vem a componente yy e em terceiro a componente zz. Como esperado, a forma zwitteríon é mais polarizável que as conformações I e II.

Quanto às propriedades termodinâmicas, a energia de ponto zero é de 305369.3 J/mol (cálculo RHF simples, valor equivalente a 3.17 eV ou 0.1165 H), 304371 J/mol (cálculo

RHF refinado, equivalente a 3.16 eV ou 0.1161 H) e 283267.3 J/mol (cálculo DFT, equivalente a 2.94 eV ou 0.1080 H). A maior parte da energia térmica do gás à temperatura de 298.15 K e pressão de 1 atm é de origem vibracional, sendo a energia térmica total igual a: 77.048 kcal/mol (cálculo RHF simples), 76.794 kcal/mol (cálculo RHF refinado) e 72.028 kcal/mol (cálculo DFT). O calor específico a volume constante no cálculo DFT é igual a 23.128 cal/mol.K e é de origem principalmente vibracional. A entropia, por sua vez, é igual a 81.803 cal/mol.K (cálculo DFT), com componente dominante translacional, seguida das componentes rotacional e vibracional, nesta ordem. A energia térmica total calculada usando a teoria do funcional da densidade para a conformação zwitteríon é maior que a obtida para as conformações I e II.

Energias		Momentos de dipolo e quadrupolo (cont.)		Propriedades termodinâmicas (T = 298.15 K, p = 1 atm)	
Energia Final (H)	-321.918012745	Q_{xx} (D.Å, traço nulo)	-3.7704	Energia vibracional (T=0 K, J/Mol)	305369.3
Energia n-n (H)	251.0845169435	Q_{yy} (D.Å, traço nulo)	0.9655	E(kcal/mol)	77.048
Energia e-n (H)	-1258.822897325	Q_{zz} (D.Å, traço nulo)	2.8049	E_{TRANS}(kcal/mol)	0.889
Energia cinética (H)	321.1177780102	Q_{xy} (D.Å, traço nulo)	5.4041	E_{ROT}(kcal/mol)	0.889
Constantes rotacionais		Q_{xz} (D.Å, traço nulo)	0.7219	E_{VIB}(kcal/mol)	75.270
A (GHz)	5.01044	Q_{yz} (D.Å, traço nulo)	4.4089	C_V(cal/mol.K)	21.588
B(GHz)	3.30472	Polarizabilidade		$C_{V,TRANS}$(cal/mol.K)	2.981
C(GHz)	2.26727	α_{xx} (Å^3)	59.165	$C_{V,ROT}$(cal/mol.K)	2.981
Momentos de dipolo e quadrupolo		α_{xy} (Å^3)	1.836	$C_{V,VIB}$(cal/mol.K)	15.627
|μ| (D)	14.8770	α_{yy} (Å^3)	63.349	S(cal/mol.K)	80.134
μ_x (D)	-14.4094	α_{xz} (Å^3)	0.099	S_{TRANS}(cal/mol.K)	39.372
μ_y (D)	-3.1955	α_{yz} (Å^3)	-5.127	S_{ROT}(cal/mol.K)	26.551
μ_z (D)	-1.8660	α_{zz} (Å^3)	50.611	S_{VIB}(cal/mol.K)	14.211
Q_{xx} (D.Å)	-40.9612				
Q_{yy} (D.Å)	-36.2253				
Q_{zz} (D.Å)	-34.3859				
Q_{xy} (D.Å)	5.4041				
Q_{xz} (D.Å)	0.7219				
Q_{yz} (D.Å)	4.4089				

Tabela 55: Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*).

Energias		Momentos de dipolo e quadrupolo (cont.)		Propriedades termodinâmicas (T = 298.15 K, p = 1 atm)	
Energia Final (H)	-322.005765659	Q_{xx} (D.Å, traço nulo)	-3.6146	Energia vibracional (T=0 K, J/Mol)	304371.0
Energia n-n (H)	251.6993217911	Q_{yy} (D.Å, traço nulo)	1.0586	E(kcal/mol)	76.794
Energia e-n (H)	-1261.057066583	Q_{zz} (D.Å, traço nulo)	2.5560	E_{TRANS}(kcal/mol)	0.889
Energia cinética (H)	321.7717878644	Q_{xy} (D.Å, traço nulo)	5.2882	E_{ROT}(kcal/mol)	0.889
Constantes rotacionais		Q_{xz} (D.Å, traço nulo)	0.8530	E_{VIB}(kcal/mol)	75.016
A (GHz)	5.04258	Q_{yz} (D.Å, traço nulo)	4.4631	C_V(cal/mol.K)	21.622
B(GHz)	3.30163	Polarizabilidade		$C_{V,TRANS}$(cal/mol.K)	2.981
C(GHz)	2.28435	α_{xx} (Å^3)	64.543	$C_{V,ROT}$(cal/mol.K)	2.981
Momentos de dipolo e quadrupolo		α_{xy} (Å^3)	1.587	$C_{V,VIB}$(cal/mol.K)	15.660
|μ| (D)	14.6227	α_{yy} (Å^3)	66.949	S(cal/mol.K)	79.405
μ_x (D)	-14.1561	α_{xz} (Å^3)	0.037	S_{TRANS}(cal/mol.K)	39.372
μ_y (D)	-3.1594	α_{yz} (Å^3)	-4.243	S_{ROT}(cal/mol.K)	26.538
μ_z (D)	-1.8563	α_{zz} (Å^3)	54.888	S_{VIB}(cal/mol.K)	13.494
Q_{xx} (D.Å)	-40.4393				
Q_{yy} (D.Å)	-35.7661				
Q_{zz} (D.Å)	-34.2687				
Q_{xy} (D.Å)	5.2882				
Q_{xz} (D.Å)	0.8530				
Q_{yz} (D.Å)	4.4631				

Tabela 56: Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p).

Energias		Momentos de dipolo e quadrupolo (cont.)		Propriedades termodinâmicas (T = 298.15 K, p = 1 atm)	
Energia Final (H)	-323.799111755	Q_{xx} (D.Å, traço nulo)	-3.5452	Energia vibracional (T=0 K, J/Mol)	283267.3
Energia n-n (H)	248.4322071012	Q_{yy} (D.Å, traço nulo)	1.7940	E(kcal/mol)	72.028
Energia e-n (H)	-1253.633736651	Q_{zz} (D.Å, traço nulo)	1.7512	E_{TRANS}(kcal/mol)	0.889
Energia cinética (H)	320.6114711094	Q_{xy} (D.Å, traço nulo)	5.1663	E_{ROT}(kcal/mol)	0.889
Constantes rotacionais		Q_{xz} (D.Å, traço nulo)	1.5314	E_{VIB}(kcal/mol)	70.250
A (GHz)	4.91794	Q_{yz} (D.Å, traço nulo)	5.5024	C_V(cal/mol.K)	23.128
B(GHz)	3.15443	Polarizabilidade		$C_{V,TRANS}$(cal/mol.K)	2.981
C(GHz)	2.28643	α_{xx} (Å^3)	73.143	$C_{V,ROT}$(cal/mol.K)	2.981
Momentos de dipolo e quadrupolo		α_{xy} (Å^3)	3.026	$C_{V,VIB}$(cal/mol.K)	17.166
|μ| (D)	14.3398	α_{yy} (Å^3)	72.625	S(cal/mol.K)	81.803
μ_x (D)	-13.8696	α_{xz} (Å^3)	-0.370	S_{TRANS}(cal/mol.K)	39.372
μ_y (D)	-2.8863	α_{yz} (Å^3)	-7.813	S_{ROT}(cal/mol.K)	26.608
μ_z (D)	-2.2211	α_{zz} (Å^3)	59.411	S_{VIB}(cal/mol.K)	15.823
Q_{xx} (D.Å)	-40.8249				
Q_{yy} (D.Å)	-35.4856				
Q_{zz} (D.Å)	-35.5285				
Q_{xy} (D.Å)	5.1663				
Q_{xz} (D.Å)	1.5314				
Q_{yz} (D.Å)	5.5024				

Tabela 57: Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*).

2.4.3.1 Análises de população

Os resultados da análise de Mulliken na aproximação de Hartree-Fock usando a base 6-31++G(*d*,*p*) (ver tabela 58) revelam uma concentração de carga negativa em volta dos dois átomos de oxigênio, com valores de -0.80545 (O^1) e -0.81091 (O^2) e de (análise APT) -1.45251 (O^1) e -1.44863 (O^2). O nitrogênio apresenta carga de Mulliken igual a -0.56272 e carga APT de -0.498345. Incorporando os hidrogênios, a carga de Mulliken do átomo de nitrogênio passa a ser de 0.736322 e a carga APT, 0.57767. O grupo COO^- apresenta, na análise de Mulliken, carga igual a -0.94896. O carbono de número 6 (grupo metila) aparece com um ligeiro excesso de elétrons (-0.356353). Já a carga APT do grupo COO^- é igual a -1.0008 e do grupo NH_3^+ é de 0.5777. Os hidrogênios de números 10 e 12 aparecem com pequenas quantidades de carga APT negativa.

O cálculo RHF refinado (tabela 59) apresenta cargas de Mulliken de -1.07175, -1.12403 e -0.73464 para os átomos de oxigênio 1 e 2 e o nitrogênio, nesta ordem. A carga do grupo amônia é de 0.2149 e a carga do grupo COO^- é de -0.496645. Já as cargas APT são de -1.43583 (O^1), -1.4418 (O^2) e -0.43824 (N_3^+). O grupo NH_3^+ apresenta carga de 0.59835 e o grupo COO^-, carga de -1.020326, valores maiores em módulo que os calculados usando o método de Hartree-Fock na base reduzida.

No cálculo DFT (tabela 60), os átomos de oxigênio 1 e 2 apresentam cargas de Mulliken iguais a -0.67171 e -0.68626, respectivamente, e o nitrogênio aparece com carga de -0.51731. O carbono 4 possui carga de 0.5425, resultando numa carga líquida de -0.8155 para o grupo COO^-. A carga de Mulliken do grupo NH_3 é igual a 0.77436. A carga APT calculada para os principais átomos foi: -1.29376 (O^1), -1.29308 (O^2), -0.4192 (N^3), 1.61903 (C^4). Para o grupo COO^-, -0.9676 e para o grupo NH_3^+, 0.6286. Fica nítido, em comparação com as conformações I e II, que a conformação zwitteríon possui carga positiva em volta do grupo NH_3^+ (como esperado) e uma carga negativa em torno do grupo COO^-, sendo que a carga negativa em um desses grupos é maior em módulo que a carga positiva do outro grupo em todos os casos.

Átomo	Carga de Mulliken	Átomo	Carga de Mulliken (hidrogênios incorporados)
O^1	-0.805450	O^1	-0.805450
O^2	-0.810907	O^2	-0.810907
N^3	-0.562716	N^3	0.736322
C^4	0.667400	C^4	0.667400
C^5	-0.075640	C^5	0.136258
C^6	-0.356353	C^6	0.076377
H^7	0.444977		
H^8	0.415828		
H^9	0.438233		
H^{10}	0.140738		
H^{11}	0.154572		
H^{12}	0.137419		
H^{13}	0.211898		
Átomo	**Carga APT**	**Átomo**	**Carga APT (hidrogênios incorporados)**
O^1	-1.452508	O^1	-1.452508
O^2	-1.448632	O^2	-1.448632
N^3	-0.498345	N^3	0.577673
C^4	1.900359	C^4	1.900359
C^5	0.350967	C^5	0.390503
C^6	0.090420	C^6	0.090525
H^7	0.362673		
H^8	0.350616		
H^9	0.362728		
H^{10}	-0.010267		
H^{11}	0.027262		
H^{12}	-0.016890		
H^{13}	0.039537		

Tabela 58: Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Átomo	Carga de Mulliken	Átomo	Carga de Mulliken (hidrogênios incorporados)
O^1	-1.071753	O^1	-1.071753
O^2	-1.124029	O^2	-1.124029
N^3	-0.734641	N^3	0.214913
C^4	1.699137	C^4	1.699137
C^5	0.078843	C^5	0.132206
C^6	-0.006453	C^6	0.149527
H^7	0.344966		
H^8	0.284691		
H^9	0.319897		
H^{10}	0.059063		
H^{11}	0.053667		
H^{12}	0.043249		
H^{13}	0.053362		
Átomo	**Carga APT**	**Átomo**	**Carga APT (hidrogênios incorporados)**
O^1	-1.435831	O^1	-1.435831
O^2	-1.441804	O^2	-1.441804
N^3	-0.438236	N^3	0.598349
C^4	1.857309	C^4	1.857309
C^5	0.364116	C^5	0.395131
C^6	0.082197	C^6	0.074023
H^7	0.348708		
H^8	0.338606		
H^9	0.349271		
H^{10}	-0.012815		
H^{11}	0.023614		
H^{12}	-0.018973		
H^{13}	0.031015		

Tabela 59: Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p).

Átomo	Carga de Mulliken	Átomo	Carga de Mulliken (hidrogênios incorporados)
O^1	-0.671710	O^1	-0.671710
O^2	-0.686257	O^2	-0.686257
N^3	-0.517310	N^3	0.774357
C^4	0.542502	C^4	0.542502
C^5	-0.234369	C^5	0.008285
C^6	-0.525781	C^6	0.032824
H^7	0.432398		
H^8	0.411794		
H^9	0.447475		
H^{10}	0.190926		
H^{11}	0.186051		
H^{12}	0.181628		
H^{13}	0.242654		
Átomo	**Carga APT**	**Átomo**	**Carga APT (hidrogênios incorporados)**
O^1	-1.293756	O^1	-1.293756
O^2	-1.293079	O^2	-1.293079
N^3	-0.419185	N^3	0.628610
C^4	1.619026	C^4	1.619026
C^5	0.303304	C^5	0.347920
C^6	0.023670	C^6	0.068324
H^7	0.384881		
H^8	0.326163		
H^9	0.336751		
H^{10}	0.009096		
H^{11}	0.041129		
H^{12}	-0.005571		
H^{13}	0.044616		

Tabela 60: Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

2.4.3.2 Modos normais de vibração

Para os zwitteríons, as fortes interações intermoleculares presentes nas fases cristalina e solvatada são responsáveis por sua estabilização. As estruturas moleculares zwitteriônicas caracterizam-se por possuírem um espectro vibracional modificado de um modo que depende do solvente. Logo, uma caracterização apropriada dessas estruturas moleculares e de seus espectros infravermelhos em cálculos *ab initio* deve levar em conta os efeitos da imersão em diversos meios dielétricos. Tal análise foi feita em vários estudos sobre zwitteríons em soluções aquosas [25, 170, 171].Há vários estudos da interação da L-alanina com uma, duas, três ou quatro moléculas de água [25, 172, 173, 174]. Em geral, tal aproximação exige um custo computacional muito mais elevado que as aproximações de meio contínuo.

Cao e Fischer [175] obtiveram o espectro infravermelho de zwitteríons da L-alanina em uma matriz de KBr. A estrutura molecular e o espectro vibracional da L-alanina zwitteriônica foram determinados de modo autoconsistente usando cálculos *ab initio* e o modelo de Onsager.

As tabelas 61, 62 e 63 apresentam os modos normais de vibração e atribuições para a conformação zwitteríon. Os resultados do cálculo RHF simples mostram os modos 1, 2 e 3 nas freqüências (corrigidas) de 42.3867 $cm^{-}1$, 181.7282 $cm^{-}1$ e 219.9618 $cm^{-}1$, respectivamente, com as seguintes atribuições: modo 1 - torção do grupo COO; modo 2 - *twisting* do grupo NH_3; modo 3 - *twisting* do grupo metila. Já os modos de mais alta energia, 31, 32 e 33, ocorrem nas freqüências (também corrigidas) 3170.7227 $cm^{-}1$, 3241.7329 $cm^{-}1$ e 3244.0068 $cm^{-}1$. As atribuições são: *stretching* simétrico das ligações do grupo NH_3 (modo 31), *stretching* assimétrico das ligações do grupo NH_3 (modos 32 e 33). No cálculo RHF refinado as freqüências corrigidas (em $cm^{-}1$) associadas aos modos 1, 2, 3, 31, 32 e 33 são, respectivamente, 65.25405, 176.0533, 218.3214, 3167.5503, 3226.854 e 3229.1545. Em comparação, os resultados experimentais (em $cm^{-}1$) apresentados na referência [23] são, na mesma ordem, 184, 219, 283, 3020, 3060 e 3080.

As atribuições dos modos de energia mais baixa e mais alta no cálculo DFT coincidem com os valores calculados pelo método de Hartree-Fock. A freqüência do modo 1 é de 59.7591 $cm^{-}1$. Para os modos 2 e 3 as freqüências são, respectivamente, 116.7319 $cm^{-}1$ e 229.1123 $cm^{-}1$. Para o modo 31, obteve-se uma freqüência de 3274.4144 $cm^{-}1$. O modo 32 corresponde à freqüência de 3338.0776 $cm^{-}1$ e o modo 33, em 3355.5891 $cm^{-}1$. Em comparação, os resultados da referência [175] são: modo 31 - freqüências de 3201 $cm^{-}1$ (HF/6-311++G(d,p)), 3141 $cm^{-}1$ (DFT/6-311++G(d,p) B3LYP) e 3143

$cm^{-}1$ (experimental); modo 32 - freqüências (em $cm^{-}1$) de 3284 (HF/6-311++G(*d*,*p*)), 3317 (DFT/6-311++G(*d*,*p*) B3LYP), 3249 (experimental); modo 33 - freqüências (em $cm^{-}1$) de 3312 (HF/6-311++G(*d*,*p*)), 3352 (DFT/6-311++G(*d*,*p*) B3LYP) e 3314 (experimental). As atribuições calculadas teoricamente [175] coincidem com as apresentadas no presente trabalho.

Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Freq. corrigida (cm^{-1})	Atribuição	Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Freq. corrigida (cm^{-1})	Atribuição
1	47.0963	42.38667	tCOO	18	1492.3015	1343.07135	$st_{as}CCC$; $st_{as}CCO$; $st_{s}COO$; wCCH
2	201.9202	181.72818	$twNH_3$	19	1536.7774	1383.09966	wCH_3; $st_{as}CCO$; $st_{s}COO$; $st_{as}CCC$
3	244.4020	219.9618	$twCH_3$	20	1570.4587	1413.41283	wCH_3; $st_{s}CCC$; $st_{s}COO$; wNH_3
4	274.5990	247.1391	sCCC	21	1608.9919	1448.09271	wNH_3; stCN
5	335.9734	302.37606	wCCN; sCCO	22	1616.9693	1455.27237	wCH_2; $twCH_2$
6	404.0684	363.66156	sCCN	23	1633.3940	1470.0546	wNH_2; stCN
7	550.9675	495.87075	stCC; sCCO; wCH_3	24	1729.1379	1556.22411	wNH_2; $st_{as}COO$
8	673.7970	606.4173	wCCN; stCC; sCOO	25	1743.4845	1569.13605	$twNH_2$; wNH_2; $st_{as}COO$
9	848.4032	763.56288	sCCC; stCC; wCOO; rCCH	26	1766.4503	1589.80527	wNH_3; $st_{as}COO$
10	893.0561	803.75049	$st_{s}CCC$; $st_{s}CCN$; wCOO	27	3184.6303	2866.16727	$st_{s}CH_3$; stCH
11	985.0645	886.55805	$st_{as}CCC$; stCN; sCOO	28	3209.7435	2888.76915	stCH; $st_{as}CH_3$
12	1034.4068	930.96612	$st_{as}CCC$; wNH_3; wCH_3	29	3251.4720	2926.3248	$st_{as}CH_2$; stCH
13	1048.8590	943.9731	$st_{as}CCN$; wNH_3; wCH_3	30	3297.6550	2967.8895	$st_{as}CH_3$; stCH
14	1195.3898	1075.85082	$st_{as}CCN$; sCCH; wNH_3; wCH_3	31	3523.0252	3170.72268	$st_{s}NH_3$
15	1208.2613	1087.43517	$st_{as}CCN$; wNH_3; wCH_3	32	3601.9255	3241.73295	$st_{as}NH_3$
16	1299.0796	1169.17164	$st_{s}CCN$; wNH_3; wCH_3	33	3604.4520	3244.0068	$st_{as}NH_3$
17	1437.5508	1293.79572	$st_{s}CCO$; stCC; $st_{s}COO$; wCCN; sCCH				

Tabela 61: Freqüências dos modos normais de vibração (calculadas e corrigidas) e respectivas atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*).

Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Freq. corrigida (cm^{-1})	Atribuição	Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Freq. corrigida (cm^{-1})	Atribuição
1	72.5045	65.25405	tCOO	18	1493.5434	1344.18906	$st_{as}CCC$; $st_{as}CCO$; $st_{s}COO$; wCCH
2	195.6148	176.05332	$twNH_3$	19	1531.6414	1378.47726	wCH_3; $st_{as}CCO$; $st_{s}COO$; $st_{as}CCC$
3	242.5793	218.32137	$twCH_3$	20	1564.8980	1408.4082	wCH_3; $st_{s}CCC$; $st_{s}COO$; wNH_3
4	272.4019	245.16171	sCCC	21	1608.5774	1447.71966	wNH_3; stCN
5	330.8341	297.75069	wCCN; sCCO	22	1616.2867	1454.65803	wCH_2; $twCH_2$
6	397.8528	358.06752	sCCN	23	1630.0442	1467.03978	wNH_2; stCN
7	548.3443	493.50987	stCC; sCCO; wCH_3	24	1732.9803	1559.68227	wNH_2; $st_{as}COO$
8	676.9530	609.2577	wCCN; stCC; sCOO	25	1743.4395	1569.09555	$twNH_2$; wNH_2; $st_{as}COO$
9	856.4647	770.81823	sCCC; stCC; wCOO; rCCH	26	1761.5871	1585.42839	wNH_3; $st_{as}COO$
10	890.5641	801.50769	$st_{s}CCC$; $st_{s}CCN$; wCOO	27	3158.1569	2842.34121	$st_{s}CH_3$; stCH
11	980.7260	882.6534	$st_{as}CCC$; stCN; sCOO	28	3186.0519	2867.44671	stCH; $st_{as}CH_3$
12	1032.1876	928.96884	$st_{as}CCC$; wNH_3; wCH_3	29	3219.1547	2897.23923	$st_{as}CH_2$; stCH
13	1045.6556	941.09004	$st_{as}CCN$; wNH_3; wCH_3	30	3266.4058	2939.76522	$st_{as}CH_3$; stCH
14	1193.9569	1074.56121	$st_{as}CCN$; sCCH; wNH_3; wCH_3	31	3519.5003	3167.55027	$st_{s}NH_3$
15	1207.9405	1087.14645	$st_{as}CCN$; wNH_3; wCH_3	32	3585.3933	3226.85397	$st_{as}NH_3$
16	1298.2802	1168.45218	$st_{s}CCN$; wNH_3; wCH_3	33	3587.9495	3229.15455	$st_{as}NH_3$
17	1438.3926	1294.55334	$st_{s}CCO$; stCC; $st_{s}COO$; wCCN; sCCH				

Tabela 62: Freqüências dos modos normais de vibração (calculadas e corrigidas) e atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G($3d$,$3p$).

Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Atribuição	Número do modo	Freqüência (cm^{-1})	Atribuição
1	59.7591	tCOO	18	1364.8839	$st_{as}CCC$; $st_{as}CCO$; $st_{s}COO$; wCCH
2	116.7319	$twNH_3$	19	1386.6951	wCH_3; $st_{as}CCO$; $st_{s}COO$; $st_{as}CCC$
3	229.1123	$twCH_3$	20	1419.3476	wCH_3; $st_{s}CCC$; $st_{s}COO$; wNH_3
4	249.5876	sCCC	21	1470.0239	wNH_3; stCN; stCO
5	310.4811	wCCN; sCCO	22	1491.5738	$twCH_2$; wCH_2
6	367.9928	sCCN	23	1495.0299	wCH_2; stCC
7	506.8938	stCC; sCCO; wCH_3	24	1578.8351	wNH_2; $st_{as}COO$
8	633.5872	wCCN; stCC; sCOO	25	1625.7902	$twNH_2$; wNH_2; $st_{as}COO$
9	764.6855	sCCC; stCC; wCOO; rCCH	26	1633.2930	wNH_3; $st_{as}COO$
10	821.5538	$st_{s}CCC$; $st_{s}CCN$; sCOO	27	3039.4170	$st_{s}CH_3$; stCH
11	887.8196	$st_{as}CCC$; stCN; sCOO	28	3054.9895	stCH; $st_{s}CH_2$
12	959.2320	$st_{as}CCC$; wNH_3; wCH_3	29	3109.0130	$st_{as}CH_2$; stCH
13	971.7227	$st_{as}CCN$; wNH_3; wCH_3	30	3141.5750	$st_{as}CH_3$; stCH
14	1095.4900	wCCN; stCC; sCCH; wNH_3; wCH_3	31	3274.4144	$st_{s}NH_3$
15	1099.1679	$st_{as}CCN$; wNH_3; wCH_3	32	3338.0776	$st_{as}NH_3$
16	1197.0266	$st_{s}CCN$; wNH_3; wCH_3	33	3355.5891	$st_{as}NH_3$
17	1309.1986	$st_{s}CCO$; $st_{s}COO$; wCCN; sCCH			

Tabela 63: Freqüências dos modos normais de vibração e atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

2.4.3.3 Espectros Raman, IR, depolarizações Raman e VCD

A molécula de L-alanina na conformação zwitteríon não é estável no vácuo. Neste meio ocorre a transferência de um próton do grupo amônia para o grupo carboxilato. A solvatação desses grupos em um meio aquoso, no entanto, é capaz de estabilizar a estrutura zwitteriônica.

Os aminoácidos possuem os grupos amônia e carboxilato carregados positiva e negativamente, nesta ordem. Barron *et al.* [176] e Yu *et al.* [171] fizeram um modelo da espécie zwitteríon da L-alanina sem considerar explicitamente as moléculas de água no nível de cálculo RHF. Também foi observado que a forma zwitteríon da L-alanina é estável quando se usa o funcional B3LYP e a base 6-31G(d). Yu *et al.* [171] não modelaram acuradamente as interações específicas devidas à formação de ligações de hidrogênio entre a primeira camada de solvatação e o soluto, mas foram capazes de tratar os efeitos oriundos da água em *bulk* usando o tratamento contínuo de Onsager.

A Fig. 29 apresenta os espectros Raman e infravermelho da L-alanina zwitteríon. No cálculo RHF simples, o pico Raman mais intenso é associado ao modo 27 (322.873 Å^4/u.m.a., atribuição: *stretching* simétrico do grupo metila, *stretching* do hidrogênio ligado ao carbono α), seguido pelo pico do modo 28 (186.971 Å^4/u.m.a., atribuição: *stretching* da ligação entre o carbono α e o átomo de hidrogênio, *stretching* assimétrico do grupo metila) e pelo pico do modo 31 (168.274 Å^4/u.m.a., atribuição: *stretching* simétrico do grupo amônia). Os modos de vibração que precedem o modo 27 apresentam picos Raman de pequena intensidade. Já o espectro infravermelho apresenta pico mais intenso no modo 26 (1108.6 km/mol, atribuição: *wagging* do grupo amônia, *stretching* assimétrico do grupo O=C–O), seguido pelo modo 25 (260.207 km/mol, atribuição: *twisting* de dois hidrogênios do grupo amônia, *wagging* de dois hidrogênios do grupo amônia, *stretching* assimétrico das ligações O=C–O) e pelo modo 33 (244.51 km/mol, *stretching* assimétrico do grupo amônia). Os modos entre o 26 e o 31 apresentam picos muito pequenos. No cálculo RHF refinado o pico Raman máximo também coincide com o modo 27 (intensidade 347.753 Å^4/u.m.a., um tanto maior que o pico do cálculo simples), seguido pelo pico do modo 31 (intensidade 189.883 Å^4/u.m.a.) e pelo do modo 28 (intensidade 180.873 Å^4/u.m.a.). No espectro infravermelho, três picos bem próximos, 24, 25 e 26, apresentam intensidades semelhantes (em km/mol): 466.996, 487.752 e 483.707. Neste caso o pico mais intenso é o do modo 25, seguido pelo modo 26 (o contrário, portanto, do que acontece no cálculo RHF simples, onde o pico do modo 26 é mais intenso que o do modo 25) e depois pelo modo 24 (atribuição: *wagging* de dois hidrogênios do grupo amônia, *stretching*

assimétrico das ligações O=C–O).

A depolarização Raman no cálculo RHF simples para o caso da radiação incidente plano-polarizada exibe um pico máximo no modo 33 (0.7483), seguido do modo 32 (0.7421, atribuição: *stretching* assimétrico do grupo amônia). O mesmo padrão se repete para a radiação não-polarizada, com intensidades 0.856 (modo 33) e 0.852 (modo 32). No cálculo RHF refinado, estes dois picos mais intensos não mudam, mas diminuem um pouco de intensidade.

Já o espectro VCD no cálculo RHF simples tem um pico máximo para o modo 25 (150.504 10^{-44} esu^2 cm^2) e mínimo para o modo 24 (-171.042 10^{-44} esu^2 cm^2), com ausência de picos significativos a partir do modo 26. No cálculo RHF refinado, o máximo no modo 25 possui intensidade de 293.634 10^{-44} esu^2 cm^2 e o mínimo, no modo 24, -334.009 10^{-44} esu^2 cm^2.

Os resultados do cálculo DFT para o espectro Raman revelam um sinal mais intenso no modo 31 (intensidade 344.815 Å^4/u.m.a., atribuição idêntica à dos cálculos RHF), seguido pelo pico 32 (intensidade 198.265 Å^4/u.m.a., mesma atribuição do caso RHF) e pelo pico 33 (intensidade 136.31 Å^4/u.m.a., mesma atribuição encontrada no cálculo de Hartree-Fock). A intensidade máxima no infravermelho ocorre para o modo 26 (intensidade 410.467 km/mol, atribuição: *wagging* do grupo amônia, *stretching* assimétrico das ligações O=C–O), seguido do modo 21 (intensidade 222.296 km/mol, atribuição: *wagging* do grupo amônia, *stretching* da ligação C–N, *stretching* da ligação C–O) e do modo 18 (intensidade 121.706 km/mol, atribuição: *stretching* assimétrico das ligações C–C–C, C–C–O, *stretching* simétrico das ligaçòes O=C–O, *wagging* das ligações C–C–H, sendo o H do grupo metila).

A depolarização mais intensa para radiação incidente plano-polarizada ocorre para o modo 13 (atribuição: *stretching* assimétrico das ligações C–C–N, *wagging* do grupo amônia, *wagging* do grupo metila), com intensidade igual a 0.7344. Para o modo 12 (atribuição: *stretching* assimétrico das ligações C–C–C, *wagging* do grupo amônia, *wagging* do grupo metila), a intensidade cai um pouco, ficando igual a 0.6541. No caso da radiação incidente não-polarizada, os máximos principais são os mesmos da radiação plano-polarizada, com intensidades de 0.8469 (modo 13) e 0.7909 (modo 12). O pico máximo do espectro VCD ocorre, no cálculo DFT, para o modo 1 (intensidade de 122.243 10^{-44} esu^2 cm^2, atribuição: torção do grupo O=C–O), e o mínimo para o modo 24 (intensidade de -153.249 10^{-44} esu^2 cm^2, atribuição: *wagging* de dois hidrogênios do grupo amônia, *stretching* assimétrico das ligações O=C–O), com ausência de picos relevantes

entre os modos 24 e 33.

Os *insets* da Fig. 32 apresentam resultados experimentais obtidos por Jalkanen *et al.* [23] para os espectros Raman e VCD da L-alanina zwitteríon, os quais são comparados diretamente com os resultados aqui obtidos usando o funcional B3LYP. De um modo geral, há acordo entre as intensidades dos picos calculados e as intensidades medidas. No caso do espectro Raman, pode-se notar que as freqüências calculadas são um pouco maiores que as obtidas dos dados experimentais.

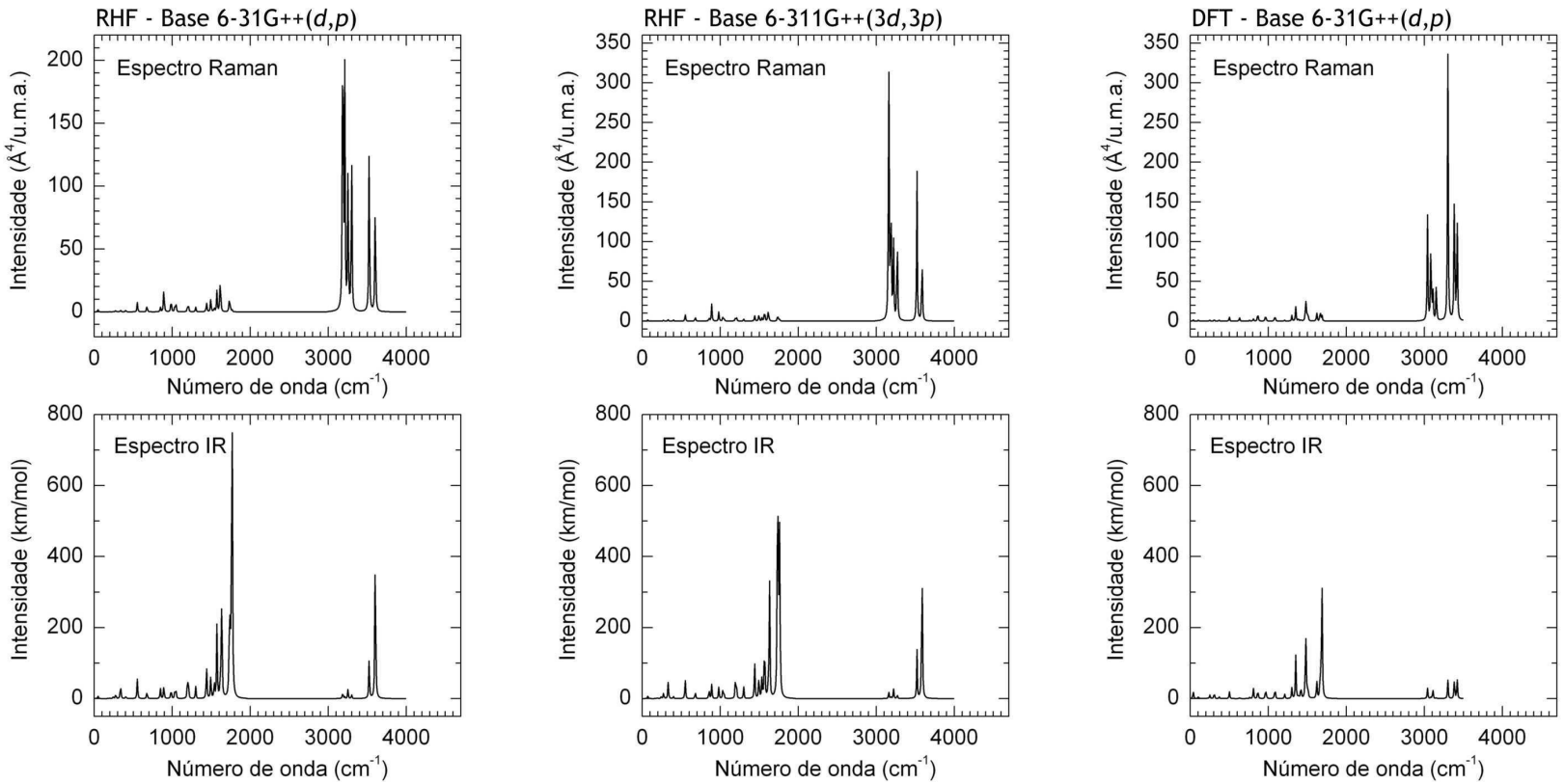


Figura 29: Espectros Raman e infravermelho (IR) para a L-alanina na conformação zwitteríon.

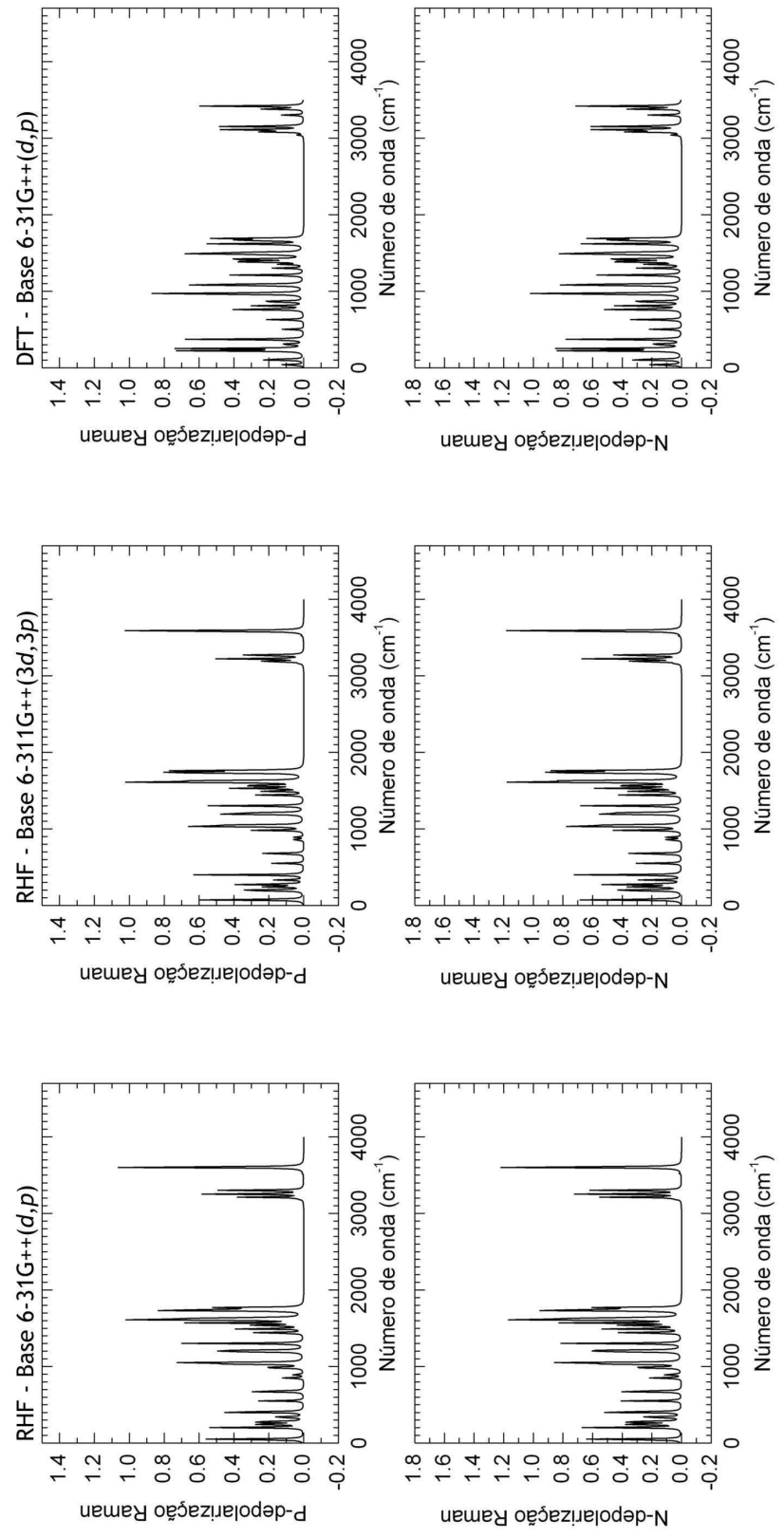


Figura 30: Depolarizações Raman para radiação plano-polarizada (P) e não-polarizada (N) no caso da L-alanina na conformação zwitteríon.

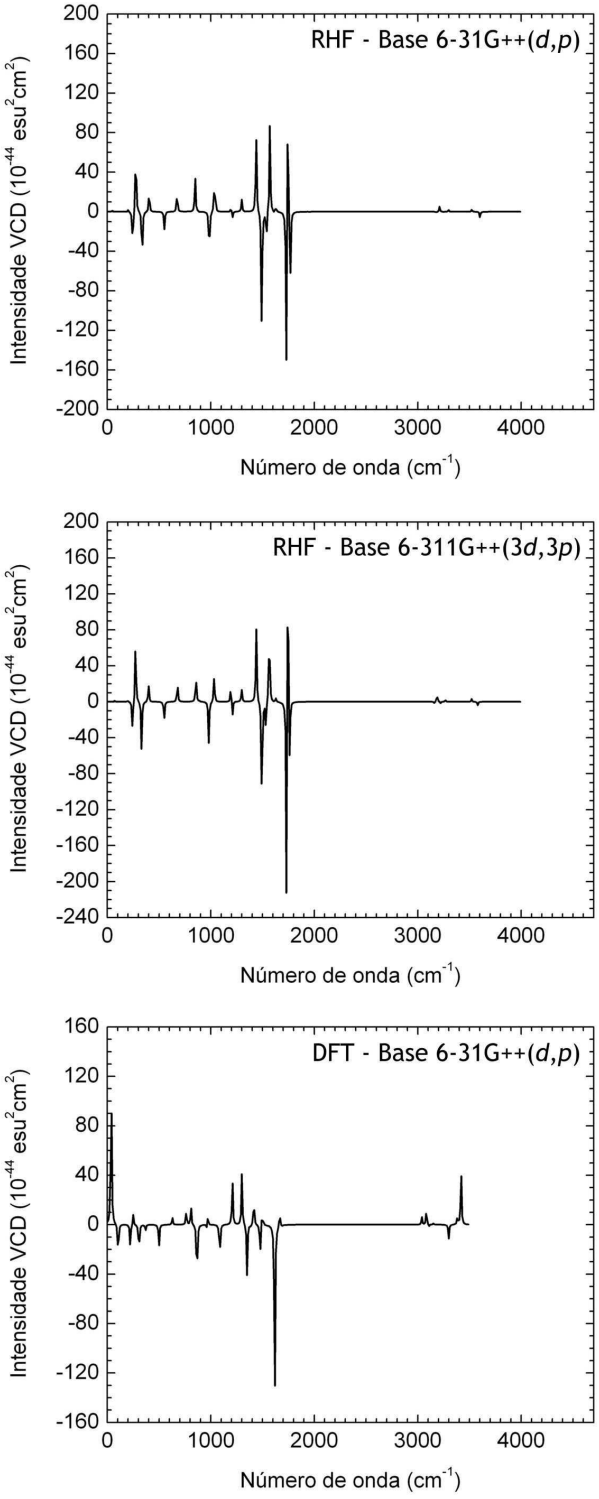


Figura 31: Espectro VCD calculado para a L-alanina na conformação zwitteríon.

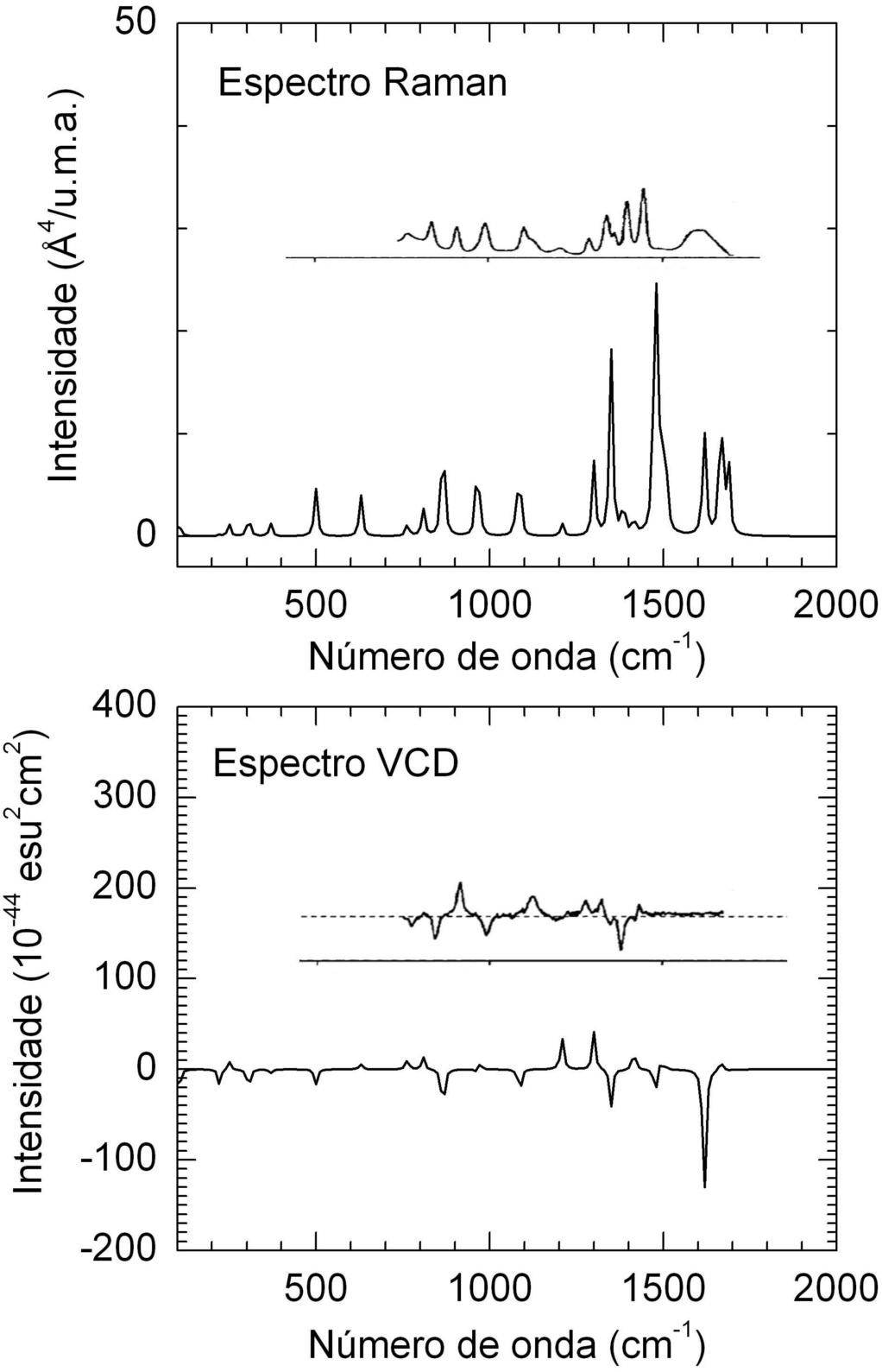


Figura 32: Espectros Raman e VCD calculados usando DFT em comparação com resultados experimentais (*insets*) obtidos em [23].

2.4.3.4 Níveis de energia e orbitais moleculares

As tabelas de 64 a 66 apresentam os níveis de energia dos orbitais moleculares da conformação zwitteríon. No cálculo RHF simples, a energia dos orbitais HOMO e LUMO ficou em -0.41509 H e 0.04506 H, respectivamente, com um *gap* de 0.46015 H ou 12.52 eV. No caso do cálculo RHF refinado, a energia do orbital HOMO é de -0.41347 H e a energia do orbital LUMO é igual a 0.04247 H, com um *gap* de 0.45594 H ou 12.41 eV. No cálculo DFT, as energias obtidas foram -0.25847 H (orbital HOMO) e -0.01435 (orbital LUMO), com um *gap* de 0.24412 H ou 6.64 eV. Em comparação com as conformações I e II, o gap da conformação zwitteríon solvatada em água é maior no cálculo RHF e no cálculo DFT, que incorpora efeitos de correlação eletrônica.

As isosuperfícies de máxima amplitude para os orbitais HOMO e LUMO (Figs. 33, 34 e 35) revelam, para o orbital HOMO, uma distribuição espalhada por toda a molécula. Ocorre concentração de carga positiva em volta do grupo amônia e concentração de carga negativa em volta do grupo COO (ver Fig. 34), ao passo que o orbital LUMO reúne seus elétrons do lado do grupo amônia (o oposto do que acontece nas conformações I e II, onde a nuvem eletrônica excitada está mais próxima do grupo carboxila). A Fig. 36 ilustra de diversos ângulos isosuperfícies de densidade eletrônica.

Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)
1	-20.52343	26	0.06141	51	0.35150
2	-20.51885	27	0.06423	52	0.35801
3	-15.68773	28	0.07412	53	0.37128
4	-11.35263	29	0.09212	54	0.37594
5	-11.29655	30	0.09741	55	0.38129
6	-11.23741	31	0.09982	56	0.40102
7	-1.40699	32	0.10549	57	0.40806
8	-1.31535	33	0.12784	58	0.41317
9	-1.29447	34	0.14968	59	0.41781
10	-1.05120	35	0.15768	60	0.44399
11	-0.90208	36	0.16447	61	0.47170
12	-0.78398	37	0.17550	62	0.50172
13	-0.75901	38	0.18367	63	0.50628
14	-0.72593	39	0.20035	64	0.52291
15	-0.67404	40	0.21020	65	0.54186
16	-0.63955	41	0.22179	66	0.60910
17	-0.61344	42	0.22763	67	0.71502
18	-0.59521	43	0.23484	68	0.75869
19	-0.55768	44	0.23743	69	0.88123
20	-0.55278	45	0.26419	70	0.88738
21	-0.52275	46	0.27666	71	0.91772
22	-0.42981	47	0.28509	72	0.97111
23	-0.41586	48	0.30247	73	0.97569
24 (HOMO)	-0.41509	49	0.33389	74	0.99511
25 (LUMO)	0.04506	50	0.34024	75	1.01495
E(LUMO) - E(HOMO) = 0.46015 H = 12.521317 eV					

Tabela 64: Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina zwitteríon. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)
1	-20.50558	26	0.05832	51	0.30386
2	-20.50104	27	0.06114	52	0.32031
3	-15.67704	28	0.07175	53	0.32532
4	-11.34039	29	0.08963	54	0.33324
5	-11.29070	30	0.09412	55	0.34565
6	-11.23153	31	0.09648	56	0.34802
7	-1.40624	32	0.10157	57	0.35365
8	-1.31381	33	0.12289	58	0.37044
9	-1.29335	34	0.14459	59	0.38157
10	-1.04854	35	0.15079	60	0.38339
11	-0.89935	36	0.15719	61	0.39404
12	-0.78325	37	0.16820	62	0.39458
13	-0.75903	38	0.17099	63	0.41756
14	-0.72480	39	0.17906	64	0.43103
15	-0.67360	40	0.18899	65	0.44704
16	-0.63953	41	0.19722	66	0.46088
17	-0.61446	42	0.19986	67	0.47269
18	-0.59562	43	0.21092	68	0.48521
19	-0.55756	44	0.22523	69	0.50991
20	-0.55219	45	0.23791	70	0.51689
21	-0.52212	46	0.25301	71	0.53762
22	-0.42907	47	0.25752	72	0.55187
23	-0.41487	48	0.27488	73	0.58164
24 (HOMO)	-0.41347	49	0.29545	74	0.58833
25 (LUMO)	0.04247	50	0.29959	75	0.60731
E(LUMO) - E(HOMO) = 0.45594 H = 12.406757 eV					

Tabela 65: Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina zwitteríon. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G($3d$,$3p$).

Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)	Nível	Energia (H)
1	-19.12053	26	0.00966	51	0.22285
2	-19.11647	27	0.01653	52	0.23232
3	-14.45361	28	0.02020	53	0.23860
4	-10.29658	29	0.03043	54	0.25092
5	-10.25660	30	0.04538	55	0.25563
6	-10.20119	31	0.05403	56	0.26753
7	-1.04910	32	0.05508	57	0.28303
8	-0.99563	33	0.05931	58	0.29447
9	-0.95841	34	0.07009	59	0.29839
10	-0.78293	35	0.08886	60	0.30837
11	-0.66542	36	0.09472	61	0.31538
12	-0.58655	37	0.09752	62	0.33568
13	-0.57062	38	0.11044	63	0.35702
14	-0.53150	39	0.11729	64	0.38324
15	-0.48941	40	0.13019	65	0.40397
16	-0.45504	41	0.13662	66	0.44071
17	-0.43032	42	0.14303	67	0.47725
18	-0.42117	43	0.14800	68	0.52236
19	-0.40330	44	0.15058	69	0.64947
20	-0.39269	45	0.16066	70	0.66213
21	-0.37298	46	0.17315	71	0.69828
22	-0.27406	47	0.18242	72	0.72991
23	-0.26534	48	0.18980	73	0.74366
24 (HOMO)	-0.25847	49	0.19574	74	0.75205
25 (LUMO)	-0.01435	50	0.20764	75	0.77236
E(LUMO) - E(HOMO) = 0.24412 H = 6.642842 eV					

Tabela 66: Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina zwitteríon. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p).

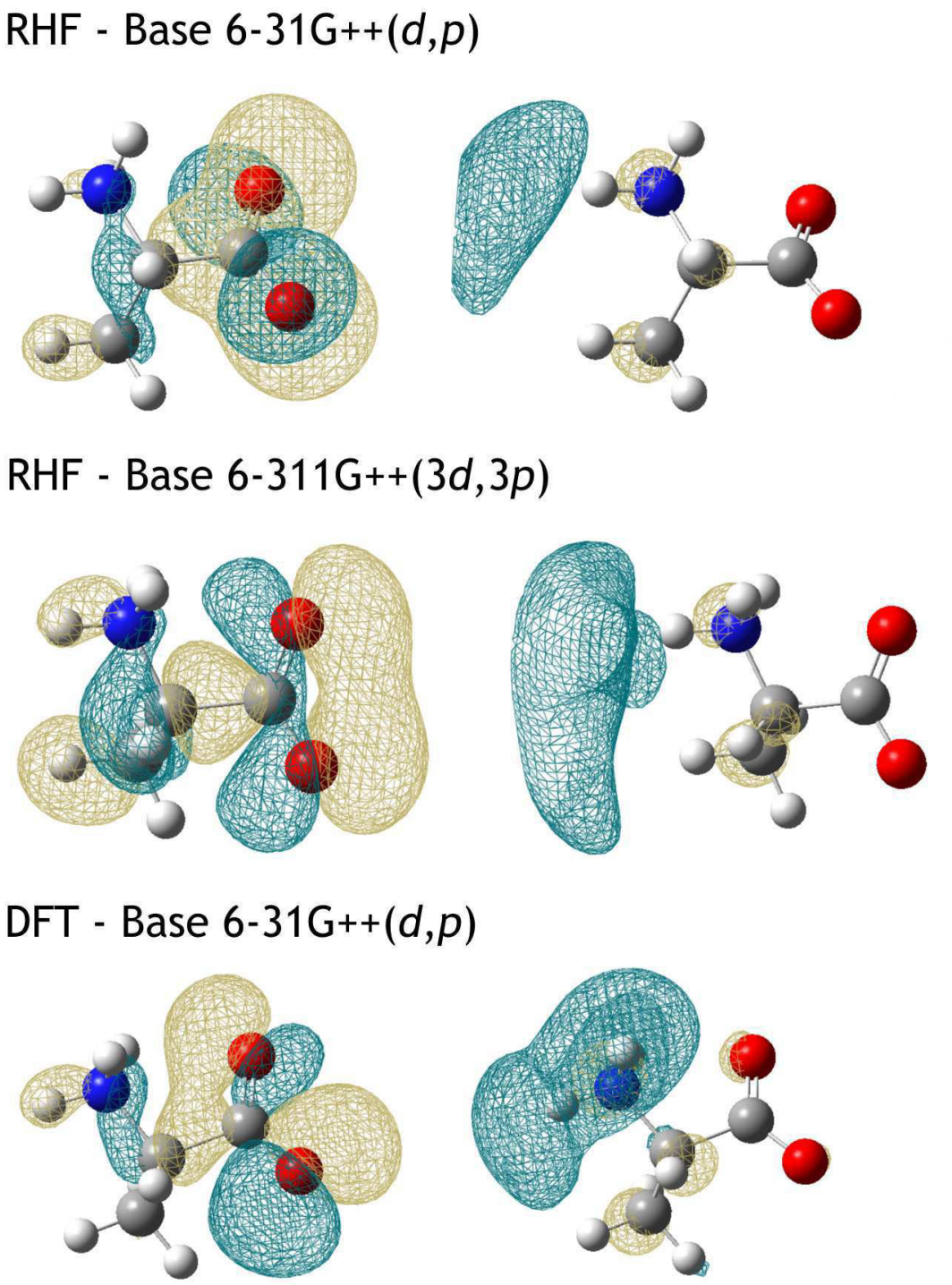


Figura 33: Isosuperfícies de máxima amplitude para os orbitais HOMO (todos os que ficam à esquerda) e LUMO (à direita) da molécula de L-Alanina na conformação zwitteríon.

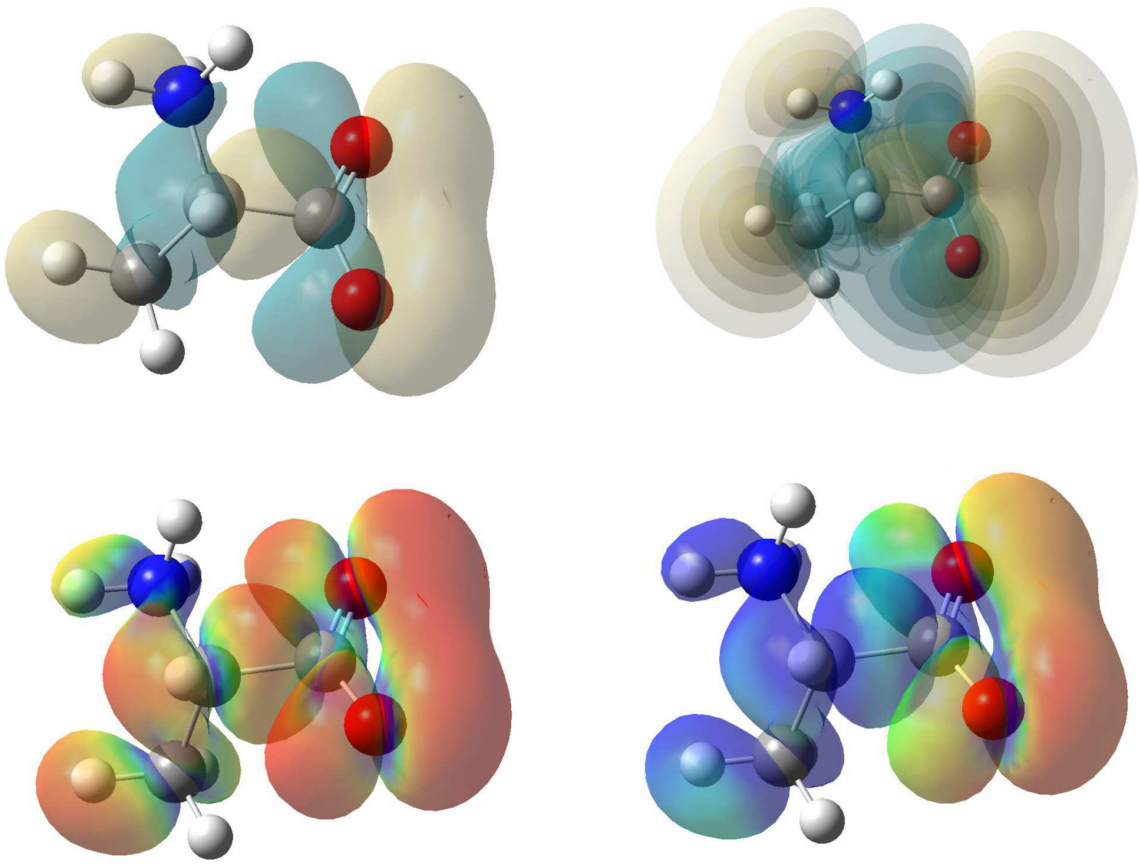


Figura 34: Orbital HOMO da L-alanina zwitteríon sob outra perspectiva. Na parte superior são indicadas uma isosuperfície simples (lado esquerdo) e a superposição de várias isosuperfícies (lado direito). Na parte inferior, à esquerda, a densidade eletrônica é mapeada no orbital (quanto mais azul, maior a densidade), enquanto do lado direito é mapeado o potencial eletrostático (quanto mais azul, mais positivo o potencial, quanto mais vermelho, mais negativo). Resultados obtidos empregando o método RHF de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G($3d$,$3p$).

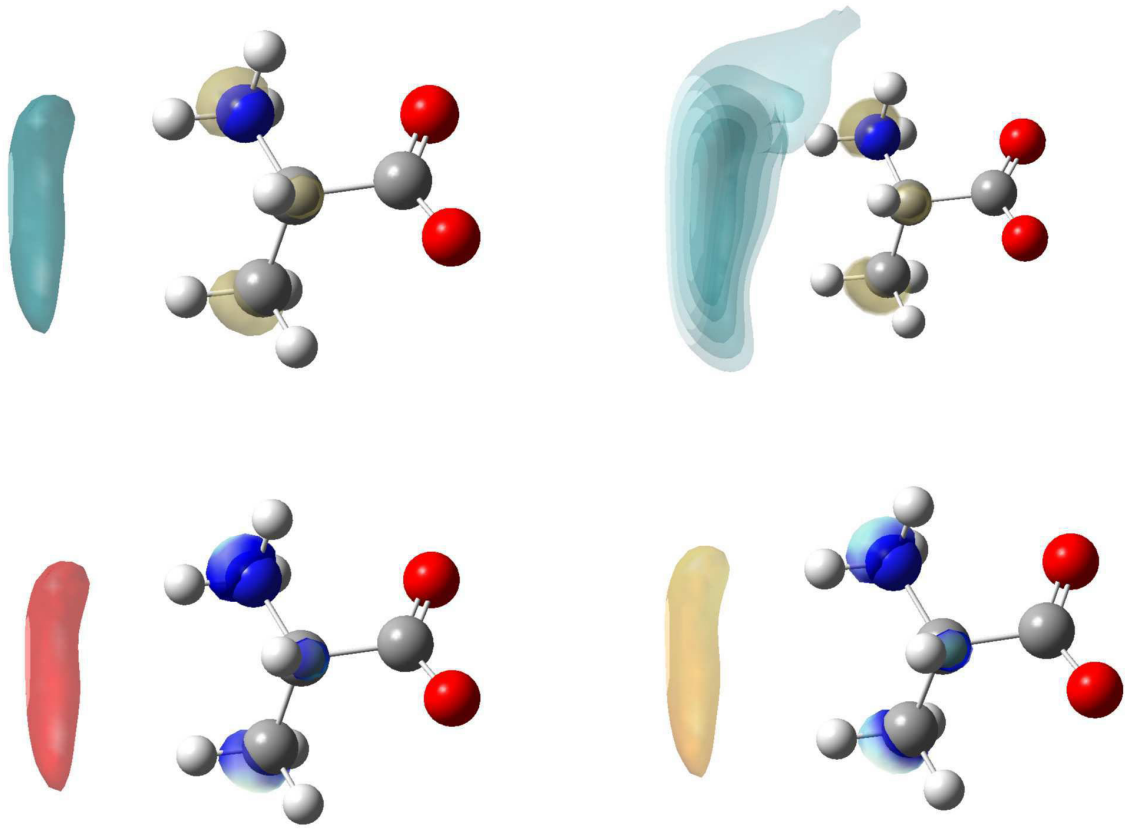


Figura 35: Orbital LUMO da L-alanina zwitterían sob outra perspectiva. Na parte superior são indicadas uma isosuperfície simples (lado esquerdo) e a superposição de várias isosuperfícies (lado direito). Na parte inferior, à esquerda, a densidade eletrônica é mapeada no orbital (quanto mais azul, maior a densidade), enquanto do lado direito é mapeado o potencial eletrostático (quanto mais azul, mais positivo o potencial, quanto mais vermelho, mais negativo). Resultados obtidos empregando o método RHF de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p).

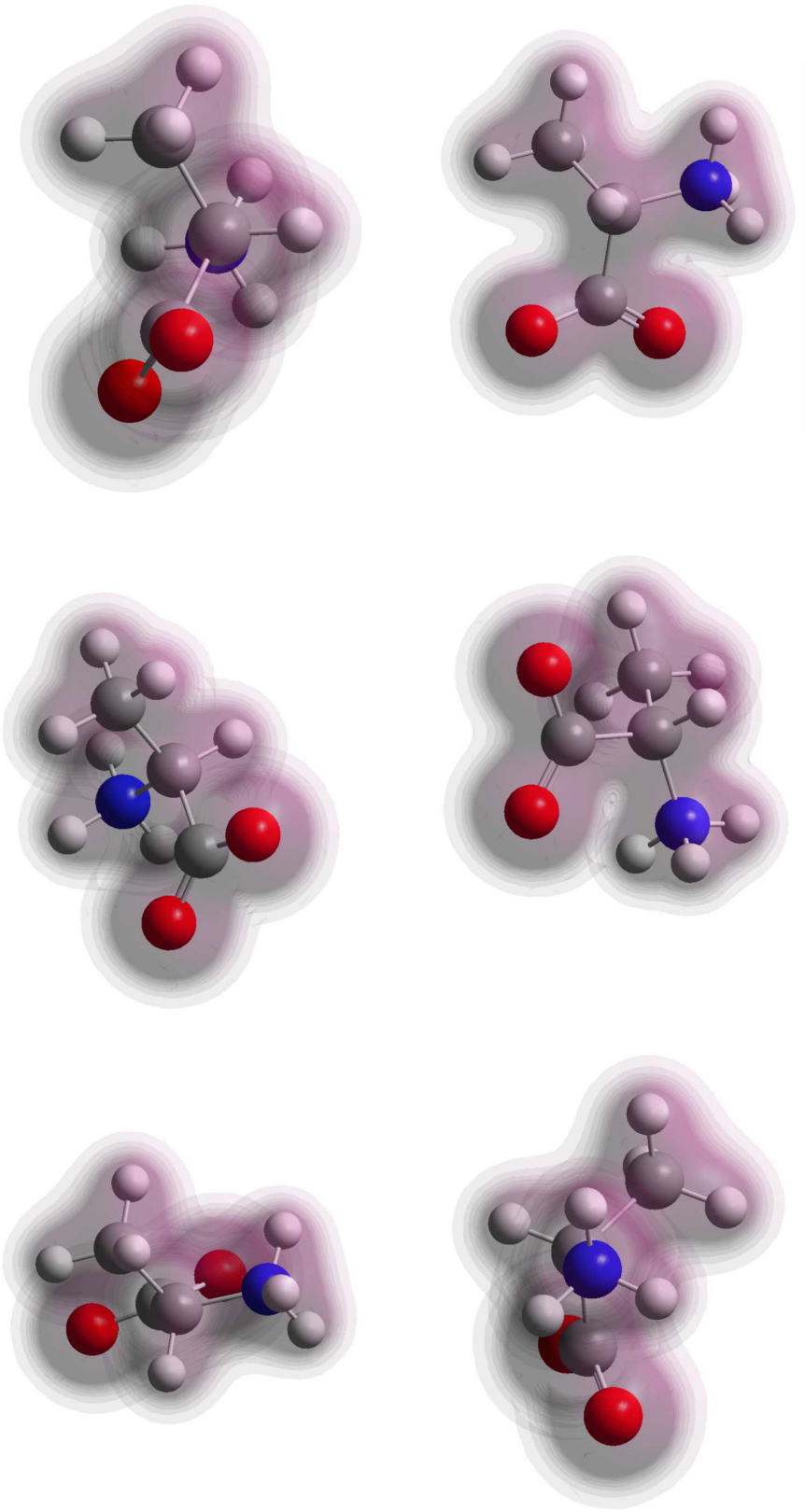


Figura 36: Diferentes perspectivas para a densidade eletrônica da molécula de L-alanina zwitteríon. Resultados obtidos empregando o método RHF de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p).

2.5 Sumário do capítulo

No presente capítulo foram apresentados resultados de cálculos *ab initio* para otimização de geometria e determinação de propriedades vibracionais e eletrônicas da molécula de L-alanina nas conformações de mais baixa energia (I e II), e zwitteríon. Um sumário é apresentado a seguir.

2.5.1 Conformação I

Para a conformação I otimizada, o comprimento da ligação C–N é igual a 1.4425 Å na aproximação RHF/6-31G(d,p) e 1.4548 Å na aproximação MP2/6-31G(d,p). No caso desta ligação, a inclusão de efeitos de correlação eletrônica aumenta a distância entre o carbono e o nitrogênio em mais ou menos 0.85%. O resultado obtido na presente tese é de 1.4419 Å na aproximação RHF/6-31++G(d,p) e 1.4552 Å na aproximação DFT/6-31++G(d,p), um aumento de 0.91%. Tais dimensões são menores que o valor experimental de 1.471 Å [153].

As distâncias entre átomos ligados calculadas usando DFT são, via de regra, maiores que as obtidas de acordo com o método RHF, o que sugere o alongamento das ligações como efeito da correlação eletrônica, sendo esta mais intensa nas ligações entre o carbono e os dois átomos de oxigênio. O refinamento da base tende, nos cálculos RHF, a reduzir ainda mais os comprimentos de ligação (a exceção é a ligação C–N, que aumenta um pouco). O mesmo ocorre com os ângulos, exceto aqueles que envolvem o átomo de nitrogênio, os quais tendem a aumentar com o emprego de uma base maior. Os ângulos de diedro não apresentam uma tendência nítida, ora aumentando, ora diminuindo conforme o nível de cálculo.

O cálculo DFT (base 6-31++G(d,p), que inclui efeitos de correlação, forneceu uma energia total para a molécula no valor de -323.776 H, dos quais 248.066 H provêm da interação núcleo-núcleo, -1252.489 H da energia de interação elétron-núcleo e 320.764 H da energia cinética dos elétrons. A energia do movimento vibracional para temperatura zero é de 283245.4 J/mol (2.94 eV ou 0.108 H). Em comparação, a energia calculada por Blanco *et al.* [164] foi de -323.069 H. A diferença entre os métodos DFT e RHF usando a mesma base, atribuível principalmente à correlação eletrônica, é de 1.878 H ou 51.1 eV. A diferença entre o cálculo DFT e o cálculo MP4 é de 0.707 H ou 19.24 eV.

As constantes rotacionais calculadas para a L-alanina na aproximação de RHF simples são iguais a 5.14955 GHz (A), 3.13075 GHz (B) e 2.27932 GHz (C). No cálculo RHF

refinado, os resultados obtidos foram 5.17284 GHz (A), 3.12411 GHz (B) e 2.29867 GHz (C). Por fim, os resultados do cálculo DFT foram 5.03749 GHz (A), 3.02613 GHz (B) e 2.25712 GHz (C). Os resultados da referência [164] são 5.074 GHz (A), 3.051 GHz (B) e 2.298 GHz (C). Dados experimentais [9] registram $A = 5.0661$ GHz, $B = 3.1009$ GHz e $C = 2.264$ GHz. Já o momento de dipolo da molécula é dominado pela componente y e o módulo μ é igual a 1.4698 D no cálculo RHF simples e 1.3455 D no cálculo DFT, o que é significativamente menor que o valor esperimental de 1.8 D [9], mas bem próximo do valor calculado teoricamente (1.41 D) na referência [164].

As propriedades termodinâmicas para uma temperatura de 298.15 K e pressão de 1 atm mostram valores maiores para as energias na aproximação RHF, enquanto a aproximação DFT produz valores maiores para o calor específico a volume constante e para a entropia.

Na conformação I da L-alanina os oxigênios possuem uma afinidade maior por elétrons, retendo mais carga negativa, sendo seguidos pelo nitrogênio, que atrai mais fortemente os elétrons dos três átomos de hidrogênio que o circundam, o que respeita a ordem das eletronegatividades da tabela periódica.

Comparando as atribuições calculadas usando os métodos RHF e DFT, observam-se algumas diferenças. Por exemplo, as atribuições dos modos 2 e 3 aparecem trocadas, sendo o modo 2 um *twisting* do CH_3 de acordo com o cálculo RHF e um *twisting* do NH_2 no cálculo DFT (alguns autores denotam a atribuição como sendo uma torção dos grupos, por exemplo [165]). Resultados obtidos usando teoria do funcional da densidade dependente do tempo [132] atribuem uma torção do CH_3 para o segundo modo, o que coincide com o cálculo HF da referência [165]. É necessário fazer a correção das freqüências calculadas através da aproximação de HF. Empregou-se aqui o fator 0.9, recomendado na referência [166]. As freqüências a partir de 300 cm^{-1} apresentam atribuições de *stretching*. O modo mais energético corresponde ao *stretching* da ligação O-H no grupo carboxila, precedido por modos nos quais aparecem *stretchings* simétricos ou assimétricos dos grupos amina e metila. Os valores de freqüência calculados segundo a aproximação DFT são, em geral, maiores que os valores calculados na aproximação RHF corrigida.

No cálculo DFT, o espectro Raman apresenta máximo no modo 33 (3747.2909 cm^{-1}, intensidade de 169.543 $Å^4$/u.m.a.), correspondendo ao *stretching* da ligação O–H. O segundo pico mais intenso é o do modo 27 (3047.2280 cm^{-1}, intensidade de 161.414 $Å^4$/u.m.a.) e o terceiro pico associa-se ao modo 31 (3503.6800 cm^{-1}, intensidade de 105.644 $Å^4$/u.m.a.). Já o espectro IR possui máximo no modo 26, com freqüência de

1811.3365 cm^{-1} e intensidade de 308.185 km/mol. O segundo pico mais relevante do espectro IR corresponde ao modo 16, com freqüência de 1135.1521 cm^{-1} e intensidade de 273.915 km/mol, e o terceiro pico é associado ao modo 12 (887.1113 cm^{-1}, intensidade de 153.226 km/mol). Picos menos intensos ocorrem para os modos 8 e 33. Dados experimentais [165] mostram picos significativos nos modos 33, 30, 26, 25, 21, 20, 18, 16, 14, 13, 12, 11, 10 e 8, que quase coincidem com os picos aqui calculados.

No cálculo RHF simples, a depolarização nos casos plano-polarizado e não-polarizado é mais intensa para os modos 2, 3 e 24. No cálculo RHF refinado, os modos 24, 2 e 3 também são dominantes em ambos os tipos de radiação incidente. O mesmo ocorre no cálculo DFT. No espectro VCD, comparando os três diferentes métodos de cálculo entre si, observa-se que o cálculo RHF com base 6-311++G($3d$,$3p$) apresenta picos mais intensos, enquanto o cálculo RHF na base 6-31++G(d,p) exibe picos com intensidades da mesma ordem das obtidas no cálculo DFT usando esta mesma base.

O orbital HOMO calculado no nível DFT apresenta energia igual a -0.26010 H e o orbital LUMO, energia igual a -0.01814, o que leva a um *gap* de 0.24196 H ou 6.584066 eV. O *gap* obtido segundo a teoria do funcional da densidade é quase metade do *gap* previsto na aproximação de Hartree-Fock, conseqüência do efeito de correlação eletrônica negligenciado na aproximação HF.

O orbital HOMO se espalha praticamente por toda a molécula, com destaque para as ligações de hidrogênio entre o grupo NH_2 e o oxigênio que não está ligado ao átomo de hidrogênio do grupo carboxila. Já o orbital LUMO encontra-se espacialmente menos concentrado nas vizinhanças dos átomos que formam a molécula de L-alanina, formando uma espécie de nuvem em volta do grupo carboxila. Os orbitais LUMO calculados pelo método DFT e pelo método RHF refinado apresentam maior presença nas vizinhanças imediatas da molécula. Pode-se notar que a amplitude de probabilidade do LUMO em volta do grupo amina é pequena. Numa eventual transição HOMO-LUMO, um dos elétrons salta de um lado da molécula (grupo amina) para o outro (grupo carboxila).

2.5.2 Conformação II

Nos cálculos de otimização de geometria para a conformação II, a ligação entre o átomo de carbono e o átomo de nitrogênio apresenta comprimentos de 1.459 Å (cálculo RHF simples), 1.4592 Å (cálculo RHF refinado) e 1.4756 Å (cálculo DFT). Os valores obtidos usando o método de Hartree-Fock aproximam-se bastante do valor experimental, que é 1.459 Å. O comprimento da ligação entre os carbonos 5 e 6 é de 1.5267 Å (RHF

simples), 1.5249 Å (RHF refinado) e 1.5341 Å (DFT), com a medida experimental igual a 1.5438 Å. A distância entre o carbono 5 e o hidrogênio 13 é de 1.087 Å (RHF simples), 1.0848 Å (RHF refinado), 1.0967 Å (DFT) e 1.100 Å (valor experimental). Observa-se que a tendência de aumento no comprimento das ligações calculadas a partir da teoria do funcional da densidade em comparação com os cálculos Hartree-Fock é respeitada também no caso da conformação II. A ligação de hidrogênio entre o átomo H^7 e o átomo de nitrogênio possui comprimento igual a 2.032 Å no cálculo RHF simples, diminuindo um pouco para 2.03 Å no cálculo RHF refinado e diminuindo mais ainda para 1.91 Å no cálculo DFT. A medida experimental é 1.96 Å [164].

A energia final calculada para a conformação foi de -321.8945 H (RHF simples), -321.9853 H (RHF refinado) e -323.7765 (DFT), valores em geral um pouco maiores que os obtidos para a conformação I, de mais baixa energia: -321.8984 H (RHF simples), -321.9889 H (RHF refinado) e -323.7765 H (DFT). A diferença de energia entre a conformação I e a conformação II no cálculo RHF utilizando a base 6-31++G(d,p) é de 0.00384 H ou aproximadamente 104.6 meV. A mesma diferença usando o cálculo DFT passa a ser igual a -0.000013 H, ou -0.347 meV. Em comparação, a referência [167], usando teoria da perturbação de segunda ordem (MP2), obteve energias de -323.103 H e -323.1028 H para as conformações I e II, respectivamente, com uma diferença de 0.00022 H ou aproximadamente 6 meV. Já a referência [164], usando MP4, obteve energias de -323.06948 H (I) e -323.06897 H (II), uma diferença de 0.0005 H ou 13.76 meV. As duas conformações, portanto, apresentam valores tão próximos de energia que pode-se esperar a coexistência de ambas as geometrias na fase gasosa da L-alanina à temperatura ambiente. Um cálculo DFT refinado (base 6-311++G(3d,3p)), obteve energia de -323.8702 H para a conformação I e -323.8699 H para a conformação II, uma diferença de 0.00034 H ou 9.24 meV entre as duas geometrias da L-alanina.

O momento de dipolo da conformação II é de 5.1 D [9], menor que os valores obtidos teoricamente (5.682 D no cálculo DFT). A componente x do vetor é dominante sobre as demais, e aponta ao longo do eixo que liga os carbonos 4 e 5, tendo num extremo da molécula o grupo carboxila e no outro os grupos amina e metila (contrastar com o que ocorre na conformação I, onde a componente dominante aponta ao longo do eixo y, perpendicular à ligação entre os carbonos 4 e 5). Os momentos de quadrupolo apresentam componentes xx e yy com intensidades próximas. Já as polarizabilidades calculadas usando DFT são mais intensas que as obtidas pelo método Hartree-Fock, com termos xx e yy quase iguais.

As cargas de Mulliken de O^1 e O^2 calculadas usando DFT são menores em módulo que as obtidas no cálculo RHF simples: -0.392111 e -0.450754. O mesmo ocorre com o nitrogênio, -0.622593. O carbono 6 aparece com excesso de elétrons (-0.559932) juntamente com o carbono 5 (-0.176299). O carbono 4 possui carga positiva de 0.434640, seguido de perto pelo hidrogênio 7 (do grupo O-H), com carga 0.409317. Incorporando as cargas dos hidrogênios, o oxigênio 1 passa a ter um pouco de carga positiva (0.017206) e os carbonos 5 e 6 ficam praticamente neutros, juntamente com o nitrogênio. Para as cargas APT, os oxigênios possuem carga mais negativa (-0.773961 para O^1 e -0.751090 para O^2) e o nitrogênio apresenta carga menos intensa (-0.517777). Os carbonos possuem carga positiva, com destaque para o carbono 4 (1.073354) e os hidrogênios 10, 12 e 13 aparecem negativamente carregados. Com os hidrogênios incorporados, a carga do oxigênio 1 passa a ser -0.373885 e a carga do nitrogênio, -0.215180. Na conformação I (cálculo DFT) as cargas APT dos oxigênios e do nitrogênio são menores em módulo do que na conformação 2.

No cálculo DFT, aparecem algumas diferenças nas atribuições dos modos de vibração em comparação com os dados resultantes da aplicação do método de Hartree-Fock. O modo 1 ocorre na freqüência 57.1740 cm^{-1} e o modo 2, para 234.2141 cm^{-1}. Neste último caso, a atribuição é um movimento em tesoura das ligações C–C–C, e não um *twisting* dos grupos metila e amina (HF). O modo 3 possui freqüência igual a 253.4151 e consiste num *twisting* do grupo metila e um *rocking* dos átomos C–O–O. O modo 33 não é o *stretching* da ligação O–H (HF), mas um *stretching* assimétrico do grupo amina, com freqüência de 3614.6483 cm^{-1}, e o modo 32 é um *stretching* simétrico dos átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio com freqüência igual a 3527.4481 cm^{-1}. O modo 31 é atribuído ao stretching da ligação O–H juntamente com o stretching simétrico do grupo amina, e sua freqüência é de 3455.3602 cm^{-1}. As freqüências mais alta e mais baixa no cálculo DFT são, respectivamente, menor e maior que as correspondentes no cálculo RHF.

De acordo com os cálculos feitos empregando a teoria do funcional da densidade, o pico Raman mais intenso da conformação II corresponde ao modo 27 (intensidade 162.595 $Å^4$/u.m.a., atribuição: *stretching* simétrico do grupo metila, *stretching* da ligação entre o carbono α e o hidrogênio 13), seguido pelo pico do modo 32 (intensidade 128.15 $Å^4$/u.m.a., atribuição: *stretching* simétrico do grupo amina) e pelo pico do modo 28 (intensidade 78.137 $Å^4$/u.m.a., atribuição: *stretching* da ligação entre o carbono α e o hidrogênio, *stretching* simétrico do grupo metila). No espectro infravermelho, o pico mais intenso é o do modo 26, com intensidade de 343.705 km/mol (atribuição idêntica ao modo calculado usando o método de Hartree-Fock). O segundo lugar pertence ao modo 31, com

intensidade 278.876 km/mol (atribuição: *stretching* da ligação O-H, *stretching* simétrico do grupo amina), e o terceiro, ao modo 22, com intensidade 217.487 km/mol (atribuição: *wagging* do grupo metila, movimento em tesoura das ligações do grupo C–O–H e *stretching* assimétrico das ligações C–C–O). O espectro de depolarização para radiação incidente plano-polarizada apresenta um máximo nítido no modo 24 (atribuição: *wagging* envolvendo o grupo metila), enquanto o pico para radiação não-polarizada ocorre para o modo 23 (atribuição: *wagging* e *twisting* envolvendo ligações do grupo metila). Já a intensidade VCD máxima ocorre para o modo 8 (atribuição: movimento em tesoura das ligações C–C–N, C–C=O e *wagging* do grupo metila) e a mínima para o modo 26 (em comparação, a conformação I apresenta máximo e mínimo nos modos 16 e 17, respectivamente).

No cálculo DFT, o orbital ocupado de mais alta energia possui energia igual a -0.26770 H, enquanto o orbital LUMO possui -0.02984 H, levando a um *gap* de 0.23786 H ou 6.47 eV. Mais uma vez, a correlação eletrônica contribui para diminuir a separação entre os níveis de energia dos orbitais fronteira. Em comparação, para a conformação I os *gaps* calculados foram de 12.175 eV (RHF simples), 12.16 eV (RHF refinado) e 6.58 eV (DFT), valores maiores que os equivalentes obtidos para a conformação I. Pode-se notar que o orbital HOMO, como ocorreu na conformação I, acha-se difuso por toda a molécula. Quanto à ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do grupo carboxila e o nitrogênio do grupo amina, a contribuição do orbital HOMO aparenta ser anti-ligante. Já o orbital LUMO apresenta-se como uma nuvem um tanto afastada do corpo da molécula de L-alanina, em volta do grupo amina, o que sugere que a excitação da molécula produz uma certa transferência de carga do grupo COOH para o grupo NH_2.

2.5.3 Conformação zwitteríon

A terceira conformação estudada foi a conformação zwitteriônica. Para o nível RHF simples, o comprimento calculado da ligação C–O é de 1.2342 Å (valor experimental: 1.249 Å [23]), e a ligação C=O possui comprimento igual a 1.2374 Å (valor experimental: 1.266 Å [23]). A distância entre o carbono 5 e o átomo de nitrogênio é de 1.4957 Å (comparar com o valor medido de 1.495 Å [23]) e a distância entre os carbonos 5 e 6 é de 1.5239 Å (valor experimental: 1.534 Å). No cálculo RHF refinado essas mesmas ligações passam a ter comprimentos de 1.2275 Å (C–O), 1.2311 Å (C=O), 1.4945 Å (C–N) e 1.5221 Å (C–C), diminuindo um pouco. Já os ângulos principais são, no cálculo RHF simples: 128.1367^0 (O=C–O), 108.943^0 (C^4–C^5–N), 116.6972^0 (C–C=O, valor experimental: 118.30^0 [23]) e 115.1652^0 (C–C–O, valor experimental: 116.00^0 [23]). No cálculo RHF

refinado, esses valores mudam para: 128.3006^0 (O=C–O, ligeiro aumento em comparação com o cálculo RHF simples), 108.954^0 (C^4–C^5–N, ligeiro aumento), 116.5417^0 (C–C=O, ligeira diminuição) e 115.1566^0 (C–C–O, ligeiro aumento). Por fim, os ângulos de diedro O=C–C–N e O–C–C–N são de -7.4834^0 e 172.8314^0 no cálculo RHF simples, e -8.9776^0 e 171.3726^0 no cálculo RHF refinado.

Usando o funcional B3LYP, incluem-se efeitos de correlação eletrônica. Os comprimentos de ligação calculados neste nível são 1.2561 Å (C–O), 1.2631 (C=O), 1.5108 Å (C–N) e 1.5284 Å (C^5–C^6), maiores que os obtidos nos cálculos RHF. Já os ângulos são: 128.2259^0 (O=C–O, ligeiro aumento em comparação com o cálculo RHF simples), 107.8879^0 (C^4–C^5–N, diminuição), 116.2119^0 (C–C=O, ligeira diminuição) e 115.5421^0 (C–C–O, ligeiro aumento). As torções para os átomos O=C–C–N e O–C–C–N são, respectivamente, -18.199^0 (valor experimental: -18.60^0) e 163.2949^0 (valor experimental: 161.50^0).

A energia final calculada no cálculo RHF simples é de -321.918 H, com contribuições de 251.0845 H da interação entre os núcleos, -1258.8229 H das interações entre os elétrons e os núcleos e 321.1178 H da energia cinética eletrônica. No cálculo RHF refinado esses valores mudam para -322.0058 H (energia total), 251.6993 H (energia de interação entre os núcleos), -1261.057 H (energia de interação entre elétrons e núcleos) e 321.772 H (energia cinética eletrônica). O cálculo DFT, que inclui efeitos de correlação eletrônica, apresenta uma energia total mais baixa, igual a -323.799 H, com contribuições de 248.4322 H da energia de repulsão internuclear, -1253.6337 H da energia de interação entre os elétrons e os núcleos atômicos e 320.6115 H de energia cinética dos elétrons. A energia total no cálculo DFT simples para a conformação I foi de -323.7765 H e, para a conformação II, -323.7765 H, valores menores que a energia da conformação zwitteríon obtida pelo mesmo método.

As constantes rotacionais no cálculo RHF simples são: $A = 5.01044$ GHz, $B = 3.30472$ GHz, $C = 2.26727$ GHz. No cálculo RHF refinado, esses valores mudam para: $A = 5.04258$ GHz, $B = 3.30163$ GHz e $C = 2.28435$ GHz. Finalmente, no cálculo DFT usando o funcional híbrido B3LYP, $A = 4.91794$ GHz, $B = 3.15443$ GHz e $C = 2.28643$ GHz. O módulo do momento de dipolo da molécula é igual a: 14. 8770 D (cálculo RHF simples), 14.6227 D (cálculo RHF refinado) e 14.3398 D (cálculo DFT), com a maior componente apontando ao longo do eixo x, que é quase paralelo à direção da ligação entre os carbonos 4 e 5, ficando os grupos NH_3^+ e COO^- em lados opostos. Tal momento de dipolo é bem maior que o determinado para a conformação I e quase o triplo do momento de dipolo da

conformação II. A componente xx do momento de quadrupolo é a que apresenta maior valor absoluto. O elemento xx do tensor de polarizabilidade é dominante e igual a: 59.165 Å^3 (cálculo RHF simples), 64.543 Å^3 (cálculo RHF refinado) e 73.143 Å^3 (cálculo DFT). Em segundo lugar vem a componente yy e em terceiro a componente zz. Como esperado, a forma zwitteríon é mais polarizável que as conformações I e II.

Para as análises de população temos que, no cálculo DFT, os átomos de oxigênio 1 e 2 apresentam cargas de Mulliken iguais a -0.671710 e -0.686257, respectivamente, e o nitrogênio aparece com carga de -0.517310. O carbono 4 possui carga de 0.542502, resultando numa carga líquida de -0.815465 para o grupo COO^-. A carga de Mulliken do grupo NH_3 é igual a 0.774357. A carga APT calculada para os principais átomos foi: -1.293756 (O^1), -1.293079 (O^2), -0.419185 (N^3), 1.619026 (C^4). Para o grupo COO^-, -0.967575 e para o grupo NH_3^+, 0.628610. Fica nítido, em comparação com as conformações I e II, que a conformação zwitteríon apresenta-se, como esperado, com uma carga positiva em volta do grupo NH_3^+ e uma carga negativa em torno do grupo COO^-, sendo que a carga negativa em um desses grupos é maior em módulo que a carga positiva do outro grupo em todos os casos.

No o cálculo RHF simples, os modos normais de vibração 1, 2 e 3 surgem com freqüências (corrigidas) de 42.38667 cm$^-$1, 181.72818 cm$^-$1 e 219.9618 cm$^-$1, respectivamente, adotando as seguintes atribuições: modo 1 - torção do grupo COO; modo 2 - *twisting* do grupo NH_3; modo 3 - *twisting* do grupo metila. Já os modos de mais alta energia, 31, 32 e 33, ocorrem nas freqüências (também corrigidas) 3170.72268 cm$^-$1, 3241.73295 cm$^-$1 e 3244.0068 cm$^-$1. As atribuições são: *stretching* simétrico das ligações do grupo NH_3 (modo 31), *stretching* assimétrico das ligações do grupo NH_3 (modos 32 e 33). No cálculo RHF refinado as freqüências corrigidas (em cm$^-$1) associadas aos modos 1, 2, 3, 31, 32 e 33 são, respectivamente, 65.25405, 176.05332, 218.32137, 3167.55027, 3226.85397 e 3229.15455. Em comparação, os resultados experimentais (em cm$^-$1) apresentados na referência [23] são, na mesma ordem, 184, 219, 283, 3020, 3060 e 3080.

As atribuições dos modos de energia mais baixa e mais alta no cálculo DFT coincidem com os valores calculados pelo método de Hartree-Fock. A freqüência do modo 1 é de 59.7591 cm$^-$1. Para os modos 2 e 3 as freqüências são, respectivamente, 116.7319 cm$^-$1 e 229.1123 cm$^-$1. Para o modo 31, obteve-se uma freqüência de 3274.4144 cm$^-$1. O modo 32 ocorre na freqüência de 3338.0776 cm$^-$1 e o modo 33, em 3355.5891 cm$^-$1. Em comparação, os resultados da referência [175] são: modo 31 - freqüências de 3201 cm$^-$1 (HF/6-311++G(d,p)), 3141 cm$^-$1 (DFT/6-311++G(d,p) B3LYP) e 3143 cm$^-$1 (experi-

mental); modo 32 - freqüências (em $cm^{-}1$) de 3284 (HF/6-311++G(*d*,*p*)), 3317 (DFT/6-311++G(*d*,*p*) B3LYP), 3249 (experimental); modo 33 - freqüências (em $cm^{-}1$) de 3312 (HF/6-311++G(*d*,*p*)), 3352 (DFT/6-311++G(*d*,*p*) B3LYP) e 3314 (experimental). As atribuições calculadas teoricamente em [175] coincidem com as apresentadas no presente trabalho.

Os resultados do cálculo DFT para o espectro Raman revelam o pico mais intenso no modo 31 (intensidade 344.815 $Å^4$/u.m.a., atribuição idêntica à dos cálculos RHF), seguido pelo pico 32 (intensidade 198.265 $Å^4$/u.m.a., mesma atribuição do caso RHF) e pelo pico 33 (intensidade 136.31 $Å^4$/u.m.a., mesma atribuição RHF). A intensidade máxima no infravermelho ocorre para o modo 26 (intensidade 410.467 km/mol, atribuição: *wagging* do grupo amônia, *stretching* assimétrico das ligações O=C–O), seguido do modo 21 (intensidade 222.296 km/mol, atribuição: *wagging* do grupo amônia, *stretching* da ligação C–N, *stretching* da ligação C–O) e do modo 18 (intensidade 121.706 km/mol, atribuição: *stretching* assimétrico das ligações C–C–C, C–C–O, *stretching* simétrico das ligações O=C–O, *wagging* das ligações C–C–H, sendo o H do grupo metila).

A depolarização mais intensa para radiação incidente plano-polarizada ocorre para o modo 13 (atribuição: *stretching* assimétrico das ligações C–C–N, *wagging* do grupo amônia, *wagging* do grupo metila), com intensidade igual a 0.7344. Para o modo 12 (atribuição: *stretching* assimétrico das ligações C–C–C, *wagging* do grupo amônia, *wagging* do grupo metila), a intensidade cai um pouco, ficando igual a 0.6541. No caso da radiação incidente não-polarizada, os máximos principais são os mesmos da radiação plano-polarizada, com intensidades de 0.8469 (modo 13) e 0.7909 (modo 12). O pico máximo do espectro VCD ocorre, no cálculo DFT, para o modo 1 (intensidade de 122.243 10^{-44} esu^2 cm^2, atribuição: torção do grupo O=C–O), e o mínimo para o modo 24 (intensidade de -153.249 10^{-44} esu^2 cm^2, atribuição: *wagging* de dois hidrogênios do grupo amônia, *stretching* assimétrico das ligações O=C–O), com ausência de picos relevantes entre os modos 24 e 33.

Os *insets* da Fig. 32 apresentam resultados experimentais obtidos por Jalkanen *et al.* [23] para os espectros Raman e VCD da L-alanina zwitteríon, em comparação com os resultados aqui obtidos usando o funcional B3LYP. De um modo geral, há acordo entre as intensidades dos picos calculados e as intensidades medidas. No caso do espectro Raman, pode-se notar que as freqüências calculadas são um pouco maiores que as determinadas experimentalmente.

Quanto aos níveis de energia dos orbitais moleculares da conformação zwitteríon, no

cálculo RHF simples, a energia dos orbitais HOMO e LUMO ficou em -0.41509 H e 0.04506 H, respectivamente, com um *gap* de 0.46015 H ou 12.52 eV. No caso do cálculo RHF refinado, a energia do orbital HOMO é de -0.41347 H e a energia do orbital LUMO é igual a 0.04247 H, com um *gap* de 0.45594 H ou 12.41 eV. No cálculo DFT, as energias obtidas foram -0.25847 H (orbital HOMO) e -0.01435 (orbital LUMO), *gap* de 0.24412 H ou 6.64 eV. Em comparação com as conformações I e II, o *gap* da conformação zwitteríon solvatada em água é maior no cálculo RHF e no cálculo DFT, que incorpora correlação eletrônica. O orbital HOMO apresenta uma distribuição difusa por toda a molécula, revelando uma concentração de carga positiva em volta do grupo amônia e uma concentração de carga negativa em volta do grupo COO, ao passo que o orbital LUMO concentra-se do lado do grupo amônia (o oposto do que acontece nas conformações I e II, onde a nuvem eletrônica excitada está mais próxima do grupo carboxila).

3 Cálculos ab initio para o cristal de L-alanina

No presente capítulo são apresentadas diversas propriedades ópticas e eletrônicas do cristal de L-alanina determinadas *ab initio* dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade nas aproximações LDA e GGA. Foram usados nos cálculos os *softwares* ABINIT [177] e CASTEP. Os cálculos teóricos são comparados com resultados experimentais de luminescência e absorção. A análise dos picos de luminescência observados experimentalmente sugere que transições eletrônicas moleculares são importantes para sua interpretação e que existem fortes efeitos relacionados com o acoplamento dos elétrons às vibrações da rede (polarons). Para investigar a primeira possibilidade, foram calculadas as transições vertical e adiabática da molécula usando o método de Hartree-Fock na aproximação de excitação simples CI na base 6-31G(d). Já a relevância dos polarons para a compreensão das propriedades ópticas do cristal é estudada através da análise da configuração espacial dos orbitais HOMO e LUMO em sistemas formados por duas e três moléculas de L-alanina em série.

A partir da estrutura de bandas da L-alanina, são feitas estimativas para o *band gap* e as massas efetivas de elétrons e buracos neste material. Um estudo usando duas moléculas de L-alanina e um átomo de manganês procura esclarecer a questão do modo como átomos desse metal podem se inserir nos interstícios de um cristal de L-alanina dopado.

3.1 Estrutura cristalina da L-alanina

Dois fatores importantes na determinação das estruturas secundária e terciária de polipeptídeos e cadeias de nucleotídeos são as ligações de hidrogênio e forças de van der Waals entre átomos de hidrogênio. As posições precisas dos átomos de hidrogênio nesses compostos e em seus monômeros são desconhecidas em geral, sendo possível, entretanto,

sua determinação através da difração de nêutrons. Técnicas atuais permitem obter as posições atômicas e as amplitudes médias quadráticas de vibração com precisão igual ou melhor que 0.01 Å. Estudos de difração de nêutrons dos aminoácidos mais comuns, pequenos peptídeos, nucleosídeos e nucleotídeos podem fornecer informações preciosas sobre sobre sua estereoquímica e geometria, superando técnicas convencionais de raios X. Tais informações são de grande relevância para a investigação da energética e morfologia de macromoléculas biológicas.

A estrutura cristalina e molecular da L-alanina foi estabelecida via difração de raios X por Simpson e Marsh [134] e por Dunitz e Ryan [178]. Lehmann *et al.* [135] efetuaram um estudo de difração de nêutrons da L-alanina. No seu trabalho, cristais de L-alanina foram crescidos com relativa facilidade através da evaporação de soluções aquosas à temperatura ambiente. Os cristais apresentaram característica prismática apresentando faces principais [120] e [011]. O volume do cristal usado nas medidas era de 7.8 mm^3. Os dados de difração de nêutrons foram coletados usando difratômetros, obtendo-se dois conjuntos de dados. Em um dos difratômetros, as intensidades foram medidas para reflexões com $\text{sen}\theta < 0.54$ e nêutrons com comprimento de onda de 1.248 Å. Em outro difratômetro, as intensidades para ângulos satisfazendo $0.48 < \text{sen}\theta < 0.70$ foram obtidas. Em ambas as séries de medidas, o cristal foi montado com o eixo c praticamente alinhado com o eixo ϕ do equipamento. A orientação do cristal, bem como as constantes de rede da célula unitária foram determinadas usando um refinamento de mínimos quadrados dos ângulos do arranjo para 27 reflexões intensas uniformemente distribuídas no espaço recíproco. Para checar a estabilidade do cristal e do detector, duas reflexões padrão foram registrada para cada 30 reflexões. Não houve deterioração na qualidade do cristal durante a coleta de dados.

Os resultados de difração de nêutrons confirmaram que o cristal de L-alanina possui quatro moléculas em uma célula ortorrômbica com grupo espacial $P2_12_12_1$ (número 19), o qual apresenta as operações de simetria (x, y, z) (identidade), $(-x + 1/2, -y, z + 1/2)$ (eixo de *screw*), $(-x, y + 1/2, -z + 1/2)$ (eixo de *screw*) e $(x + 1/2, -y + 1/2, -z)$ (eixo de *screw*). Os parâmetros obtidos por Simpson e Marsh [134] são: $a = 6.032$ Å, $b = 12.343$ Å e $c = 5.784$ Å. Já os resultados de difração de nêutrons de Lehmann *et al.* [135] são $a = 6.025$ Å, $b = 12.324$ Å e $c = 5.783$ Å. A densidade calculada é de 1.37 g/cm^3, e o coeficiente de absorção de nêutrons resultou em 2.63 cm^{-1} (assumindo uma seção de choque de nêutrons incoerente para o hidrogênio de 40 barns). As coordenadas fracionárias dos átomos de uma única molécula acham-se indicadas na Tabela 67. Através da aplicação das operações de simetria do grupo espacial $P2_12_12_1$, são determinadas as coordenadas dos átomos das outras três moléculas dentro da célula unitária. As identificações dos

átomos por meio de números são as mesmas que aparecem na Fig. 37. A Fig. 38 mostra várias perspectivas da célula unitária da L-alanina e a célula primitiva no espaço recíproco (zona de Brillouin) com os pontos de alta simetria usados para o cálculo das estruturas de bandas no presente trabalho. A Fig. 39 mostra várias perspectivas a partir do interior do cristal.

Átomo	x	y	z
O^1	0.72829(21)	0.08451(10)	0.62814(22)
O^2	0.45007(22)	0.18505(11)	0.76089(18)
N	0.65566(11)	0.13796(6)	0.18570(11)
C^1	0.56049(16)	0.14145(7)	0.60153(14)
C^2	0.47674(14)	0.16143(7)	0.35533(14)
C^3	0.27468(18)	0.09160(10)	0.30245(19)
H^1	0.43571(38)	0.24726(16)	0.33760(37)
H^2	0.71070(42)	0.05934(19)	0.20033(41)
H^3	0.59477(36)	0.14894(19)	0.01777(34)
H^4	0.78421(37)	0.19174(21)	0.21106(38)
H^5	0.31887(52)	0.00671(22)	0.30574(57)
H^6	0.14588(44)	0.10501(29)	0.42954(48)
H^7	0.21002(49)	0.11058(29)	0.13293(49)

Tabela 67: Coordenadas fracionárias dos átomos na célula unitária da L-alanina obtidas através de difração de nêutrons [135].

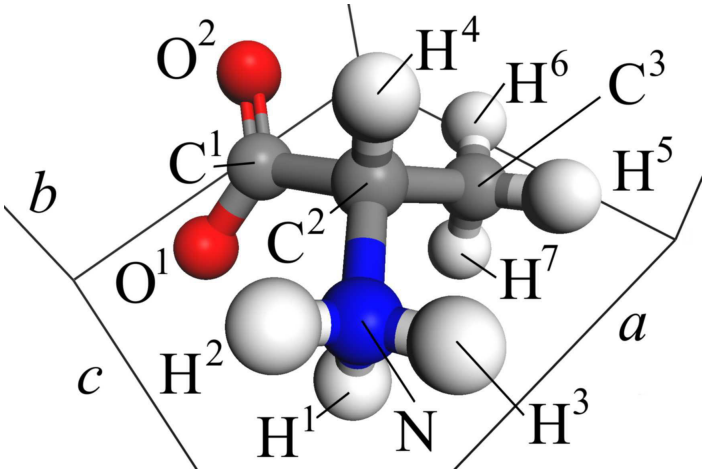


Figura 37: Convenção para numeração dos átomos na célula unitária do cristal de L-alanina.

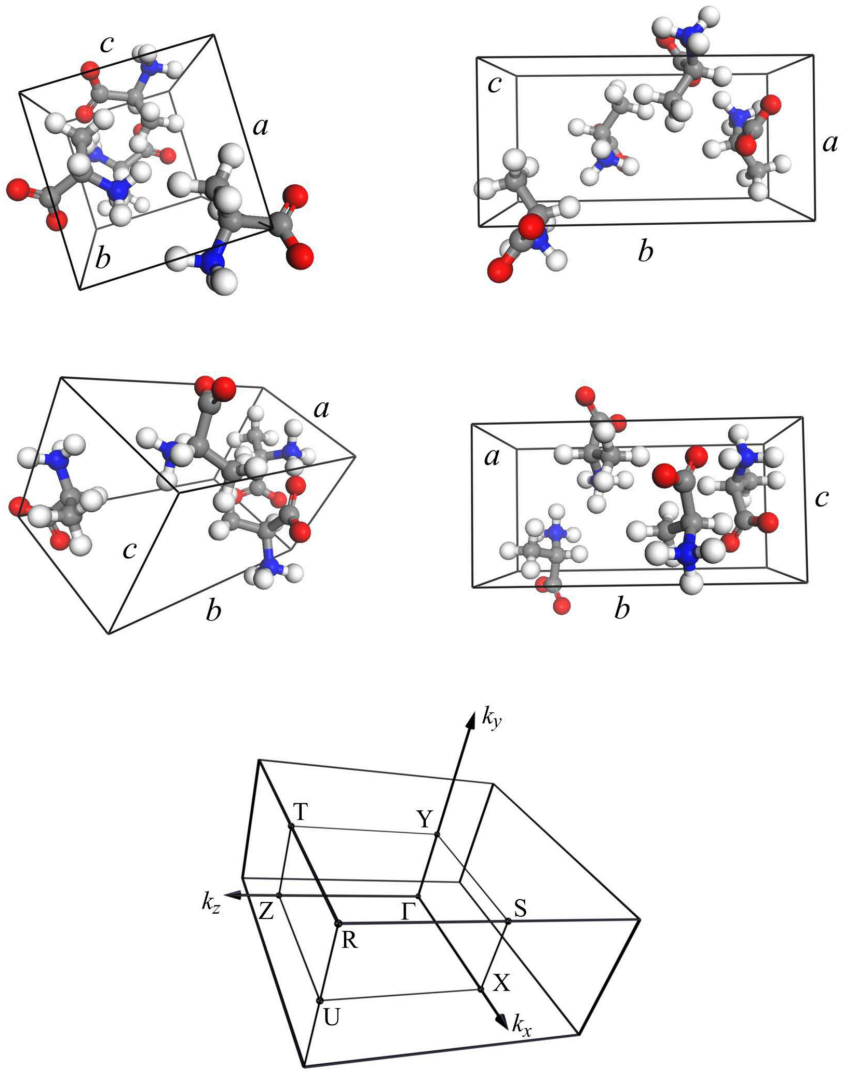


Figura 38: Acima: perspectivas da célula unitária do cristal de L-alanina. Abaixo: zona de Brillouin para o cristal de L-alanina.

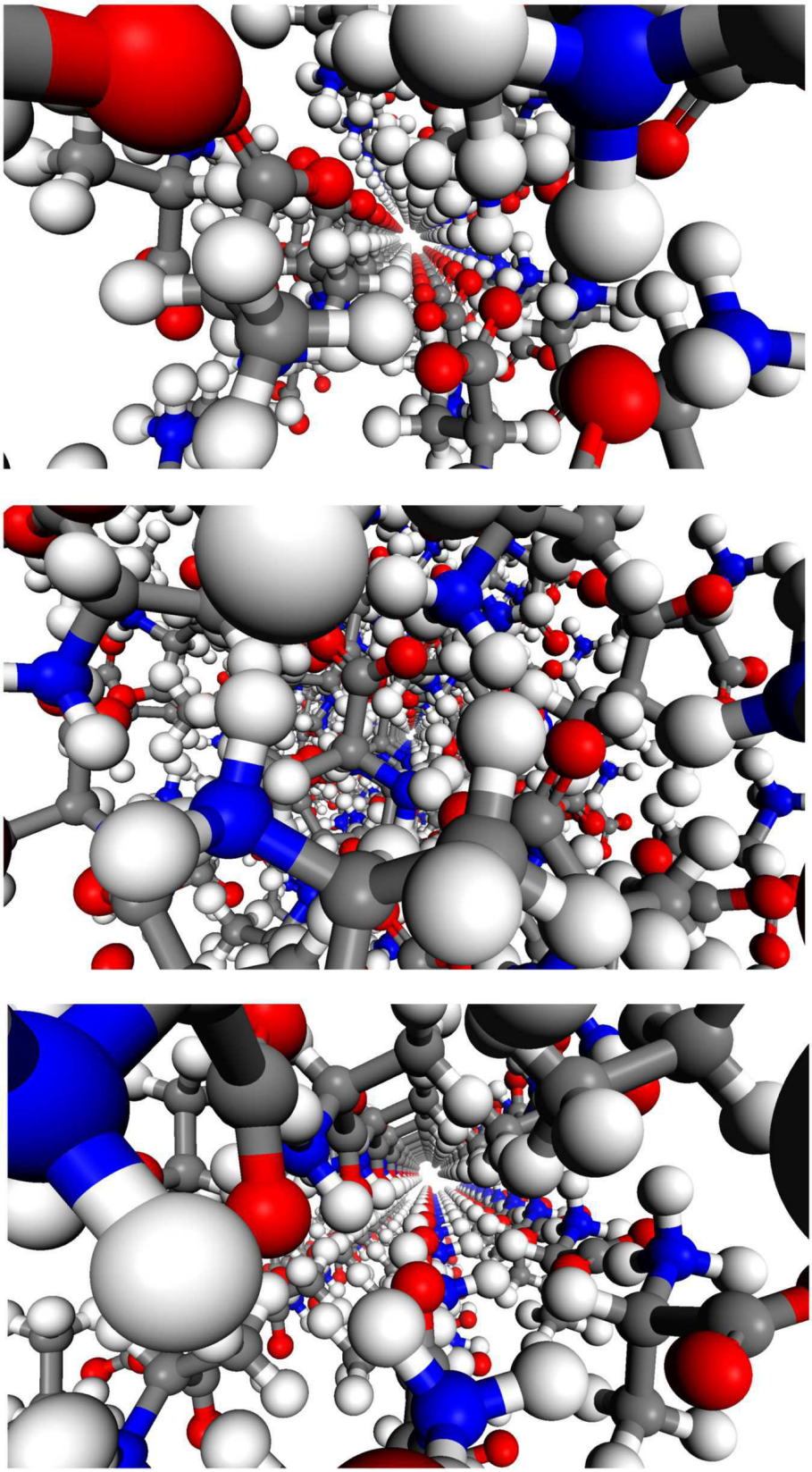


Figura 39: Mais perspectivas do cristal de L-alanina. De cima para baixo, vistas ao longo das direções definidas pelos eixos a, b e c, nesta ordem.

3.2 Otimização da geometria

Foram realizadas três otimizações de geometria para o cristal de L-alanina. A primeira otimização utilizou o *software* ABINIT. Os cálculos foram realizados usando a aproximação de densidade local (LDA) [179, 180] com uma base de ondas planas e pseudopotenciais de Troullier-Martins construídos pelo programa fhi98PP [181]. A amostragem da zona de Brillouin foi feita com um conjunto de pontos **k** (2 3 2) de Monkhorst-Pack [182]. Para determinar a estrutura cristalina de equilíbrio, a energia total foi minimizada em função dos parâmetros de rede e das coordenadas internas dos átomos na célula unitária através da técnica do gradiente conjugado [183], sendo obtida a convergência para uma energia de 70 H (aproximadamente 1900 eV). Foi efetuada uma comparação entre os padrões de difração de raios X para o resultado calculado e para os resultados experimentais [134, 178] usando o *software* Atoms 6.0 [184], com excelente acordo.

A segunda e a terceira otimizações foram feitas usando o *software* CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*), desenvolvido originalmente pelo Grupo de Matéria Condensada da Universidade de Cambridge, o qual utiliza a teoria do funcional da densidade para simular propriedades de sólidos, interfaces e superfícies em uma grande variedade de materiais. Baseado em métodos de pseudopotencial, o programa CASTEP prevê propriedades como parâmetros de rede, geometria molecular, propriedades estruturais, estruturas de bandas, densidades de estados, densidades de carga, funções de onda e propriedades ópticas. Versões eficientes do código para computação em paralelo são disponibilizadas para simular sistemas com centenas de átomos.

Para a segunda otimização, foi empregada a aproximação de densidade local (LDA). Pseudopotenciais de norma conservada de Hamann [185] são utilizados no esquema proposto por Lee [186]. Outros parâmetros relevantes para o cálculo foram uma base de ondas planas com energia de corte igual a 800 eV e uma amostragem de Monkhorst-Pack [182](4 2 4) da zona de Brillouin.

A terceira otimização envolveu o uso da aproximação do gradiente generalizado (GGA) com o funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [187] e pseudopotenciais de norma-conservada de Hamann [185]. A amostragem da zona de Brillouin é a mesma adotada na segunda otimização, bem como o valor da energia de corte.

Através do pacote ABINIT foram obtidas a estrutura de bandas e a densidade de estados total. Já os cálculos empregando o *software* CASTEP incluíram a obtenção de estrutura de bandas, densidades de estados parcial e total e diversas propriedades

optoeletrônicas. A convergência do cálculo ABINIT envolveu aproximações sucessivas nas quais a energia de corte das ondas planas era aumentada de 5 em 5 H a partir do valor inicial de 30 H usando como ponto de partida os dados da referência [135], que também serviu como ponto de partida para os cálculos no CASTEP. A tolerância para a variação na energia no cálculo ABINIT foi de 10^{-6} H. O cálculo CASTEP-LDA levou 28 iterações para convergir (ver Fig. 40), enquanto o cálculo CASTEP-GGA tomou 72 iterações (ver Fig. 41). As Figs. 40 e 41 apresentam também as tolerâncias usadas para os parâmetros de controle de convergência (variação na energia, deslocamento atômico máximo, força máxima e tensão máxima).

As energias por célula unitária para a L-alanina após convergência no cálculo ABINIT foram de -252.773 H (energia total, aproximadamente -6878.302 eV), 184.386 H (energia cinética), -68.315 H (energia de troca e correlação), -130.639 H (energia de Ewald), 1.121 H (correção de caroço para o pseudopotencial), -376.973 H (energia do pseudopotencial local) e 28.922 H (energia do pseudopotencial não-local). Os parâmetros de rede calculados foram $a = 5.855$ Å, $b = 11.977$ Å e $c = 5.614$ Å, os quais são menores que os valores experimentais como esperado para um cálculo na aproximação de densidade local: $a = 6.032$ Å, $b = 12.343$ Å e $c = 5.784$ Å [134] e $a = 6.025$ Å, $b = 12.324$ Å e $c = 5.783$ Å [135]. O volume da célula unitária é de 393.701 Å^3 (ABINIT-LDA), menor que os volumes obtidos a partir dos dados experimentais: 430.636 Å^3 [134] e 429.4 Å^3 [135]. A este volume teórico corresponde uma densidade de 1.5 g/cm^3 (comparar com os valores experimentais de 1.37 g/cm^3 [135] e 1.38 g/cm^3 [134]).

Para o cálculo CASTEP-LDA, a energia total obtida foi de -6819.03 eV, valor maior (diferença de pouco mais que 59 eV ou aproximadamente 2.2 H) que o obtido no cálculo ABINIT, provavelmente por conta do menor número de ondas planas. Os parâmetros de rede encontrados foram: $a = 5.710$ Å, $b = 11.47$ Å e 5.672 Å, levando a um volume de 371.514 Å^3 (densidade de 1.59 g/cm^3). O valor reduzido para a energia de corte leva a um erro maior para menos em comparação com o resultado do cálculo ABINIT.

No cálculo CASTEP-GGA, a energia total por célula unitária convergiu para o valor de -6849.692 eV, valor menor que o obtido no cálculo CASTEP-LDA, mas ainda assim maior que o obtido no cálculo ABINIT. Os parâmetros de rede após o término dos cálculos convergiram para: $a = 6.683$ Å, $b = 11.557$ Å e 5.748 Å, resultando num volume de 443.911 Å^3 (maior que os valores experimentais, como se espera de um cálculo que inclui o gradiente da densidade eletrônica) e densidade de 1.33 g/cm^3). Em comparação com os valores experimentais, o parâmetro a é o que possui maior erro percentual ($\approx 10\%$, para

mais). O parâmetro b é menor que o medido experimentalmente, maior que o obtido no cálculo CASTEP-LDA e menor que o obtido no cálculo ABINIT-LDA. O parâmetro c do cálculo GGA é o que mais se aproxima do valor experimental dentre as três otimizações.

A Tabela 68 compara as coordenadas fracionárias internas dos átomos nas três otimizações com os valores medidos por Lehmann *et al.* [135], juntamente com os desvios quadráticos totais das coordenadas x, y e z calculadas em comparação com os dados experimentais (o que dá uma idéia do erro cometido em cada aproximação). Percebe-se claramente que a maior variação (ou erro) em comparação com o experimento ocorre para o cálculo CASTEP-GGA, seguido do cálculo CASTEP-LDA e, por último, do cálculo ABINIT-LDA. A Fig. 42 ilustra-o de modo eloqüente. O desvio quadrático médio do cálculo ABINIT-LDA é de 0.0015, enquanto o desvio do cálculo CASTEP-LDA é de 0.00236, e o do cálculo GGA é de 0.00452. O desvio quadrático da aproximação GGA na coordenada x é o mais alto, atingindo 0.0121, em comparação com o resultado 0.00405 do cálculo ABINIT-LDA.

Alguns comprimentos de ligação significativos, bem como ângulos de abertura entre ligações são indicados na Tabela 69. Para a ligação entre os átomos C^1 e O^1, o cálculo usando o programa ABINIT apresenta uma melhor estimativa em comparação com o experimento, o mesmo ocorrendo para a ligação C^1-O^2. Para a ligação C^2-N, o cálculo CASTEP-GGA fornece resultado mais próximo do experimental, seguido do cálculo CASTEP-LDA e do cálculo ABINIT-LDA. O comprimento da ligação entre os carbonos 2 e 3 é melhor estimado no cálculo ABINIT, enquanto o comprimento da ligação entre os carbonos 2 e 1 é mais próximo do valor experimental no cálculo GGA. As três ligações de hidrogênio responsáveis pela estabilização da rede aproximam-se melhor dos resultados experimentais, em todos os casos, na aproximação do gradiente generalizado. O ângulo entre as ligações O–C–O é obtido com maior acurácia na otimização CASTEP-GGA, bem como o ângulo entre as ligações O^1-C^1-C^2. Para os ângulos entre as ligações C-C-C, C^1-C^2-N e O^2-C^1-C^2, o cálculo ABINIT-LDA dá melhores resultados.

	Experimental			ABINIT-LDA		
Átomo	x	y	z	x	y	z
O^1	0.72829(21)	0.08451(10)	0.62814(22)	0.73148	0.08547	0.63629
O^2	0.45007(22)	0.18505(11)	0.76089(18)	0.43678	0.18502	0.77342
N	0.65566(11)	0.13796(6)	0.18570(11)	0.64585	0.13669	0.18360
C^1	0.56049(16)	0.14145(7)	0.60153(14)	0.55338	0.14136	0.60686
C^2	0.47674(14)	0.16143(7)	0.35533(14)	0.46577	0.16022	0.35732
C^3	0.27468(18)	0.09160(10)	0.30245(19)	0.25684	0.09010	0.30753
H^1	0.43571(38)	0.24726(16)	0.33760(37)	0.42254	0.24963	0.34102
H^2	0.71070(42)	0.05934(19)	0.20033(41)	0.70416	0.05376	0.19332
H^3	0.59477(36)	0.14894(19)	0.01777(34)	0.57613	0.15095	0.00930
H^4	0.78421(37)	0.19174(21)	0.21106(38)	0.78053	0.19394	0.20979
H^5	0.31887(52)	0.00671(22)	0.30574(57)	0.29855	0.00051	0.31234
H^6	0.14588(44)	0.10501(29)	0.42954(48)	0.12185	0.10586	0.43949
H^7	0.21002(49)	0.11058(29)	0.13293(49)	0.18936	0.10990	0.12978
				Desvio quadrático: 0.0015 (total), 0.00405 (x), 0.000735876 (y), 0.00187 (z)		
	CASTEP-LDA			CASTEP-GGA		
Átomo	x	y	z	x	y	z
O^1	0.71924	0.07899	0.63645	0.72802	0.08804	0.65219
O^2	0.45030	0.18184	0.77645	0.49678	0.19401	0.77394
N	0.64388	0.14174	0.19433	0.67529	0.14540	0.20238
C^1	0.55415	0.13831	0.61692	0.58941	0.14769	0.62514
C^2	0.46067	0.16260	0.37139	0.51457	0.16718	0.37606
C^3	0.24972	0.08811	0.32086	0.33887	0.08924	0.32535
H^1	0.41371	0.25630	0.36168	0.46957	0.25776	0.35685
H^2	0.70909	0.05483	0.20314	0.72239	0.05903	0.20684
H^3	0.57133	0.15394	0.01849	0.61728	0.16111	0.03323
H^4	0.78142	0.20443	0.21738	0.79861	0.20028	0.22834
H^5	0.29593	-0.0056	0.32139	0.38297	-0.00175	0.33695
H^6	0.10980	0.10136	0.45289	0.21840	0.10428	0.44970
H^7	0.17674	0.10946	0.14565	0.27983	0.10495	0.15111
	Desvio quadrático: 0.00236 (total), 0.0055 (x), 0.00178 (y), 0.0038 (z)			Desvio quadrático: 0.00452 (total), 0.01221 (x), 0.00198 (y), 0.00421 (z)		

Tabela 68: Comparação entre coordenadas convergidas nas três otimizações e resultados experimentais [135].

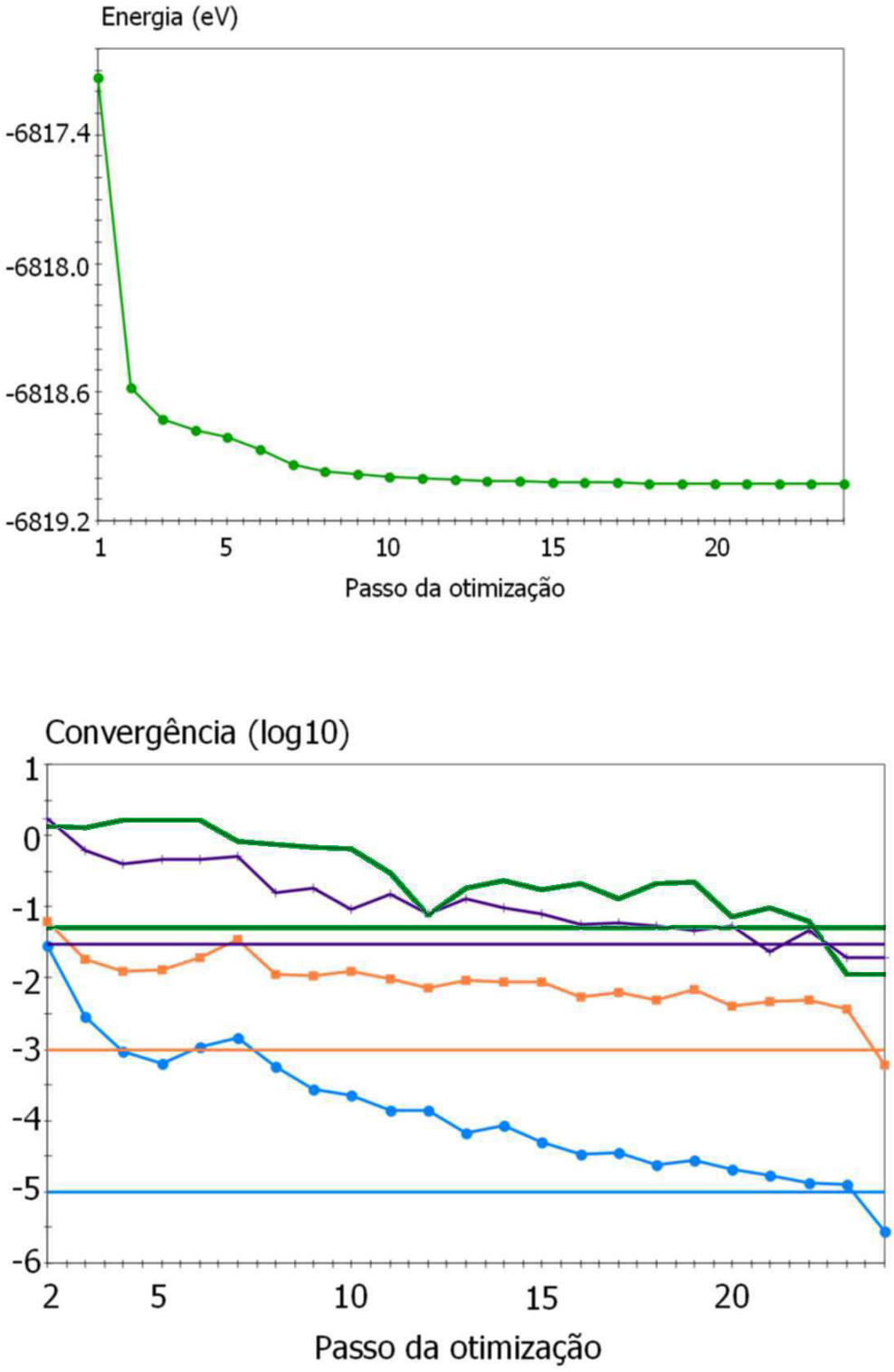


Figura 40: Acima: convergência na energia para o cálculo LDA. Abaixo: convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, em azul), deslocamento atômico máximo (Å, em laranja), força máxima (eV/Å, em violeta) e tensão máxima (GPa, em verde).

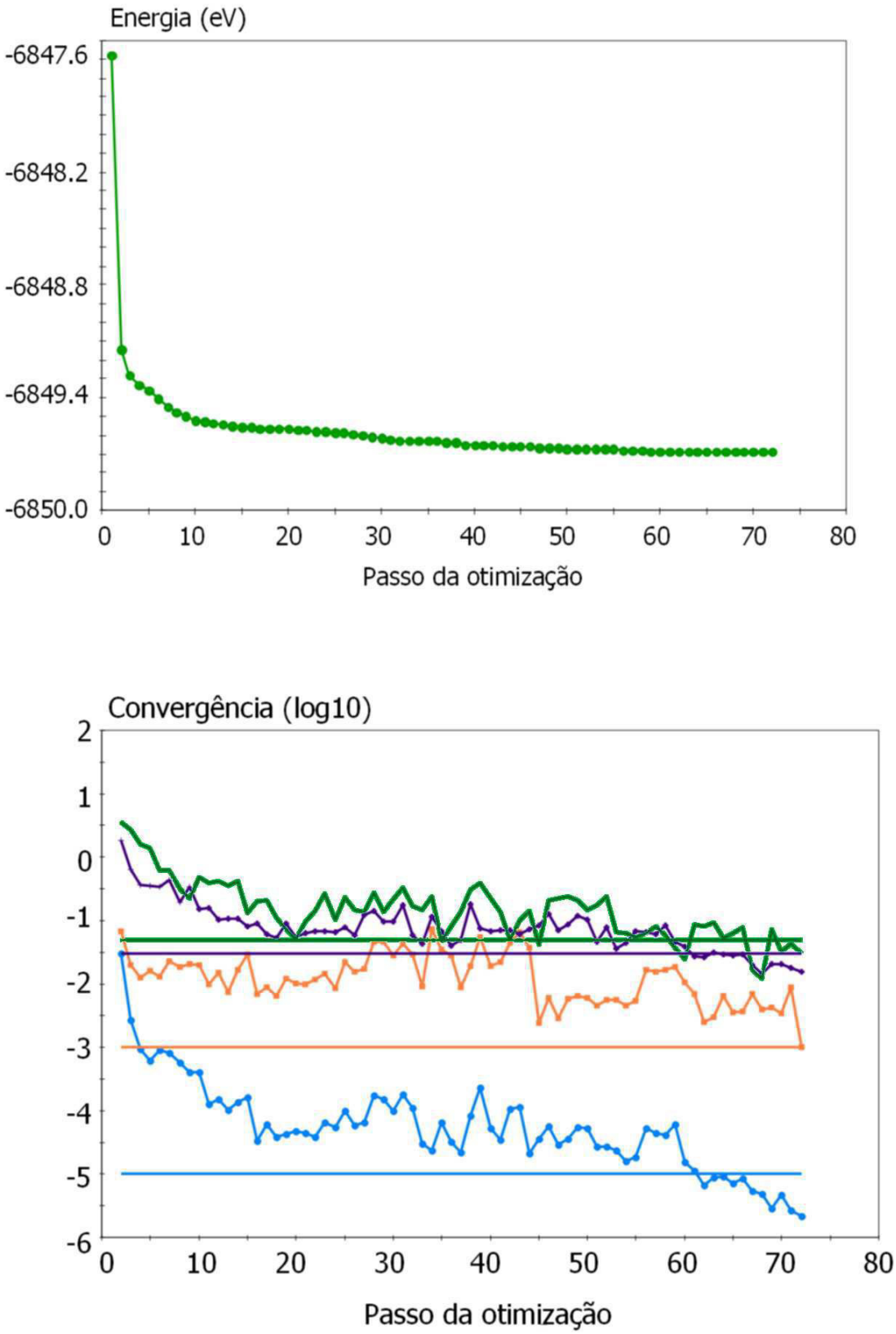


Figura 41: Acima: convergência na energia para o cálculo GGA. Abaixo: convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, em azul), deslocamento atômico máximo (Å, em laranja), força máxima (eV/Å, em violeta) e tensão máxima (GPa, em verde).

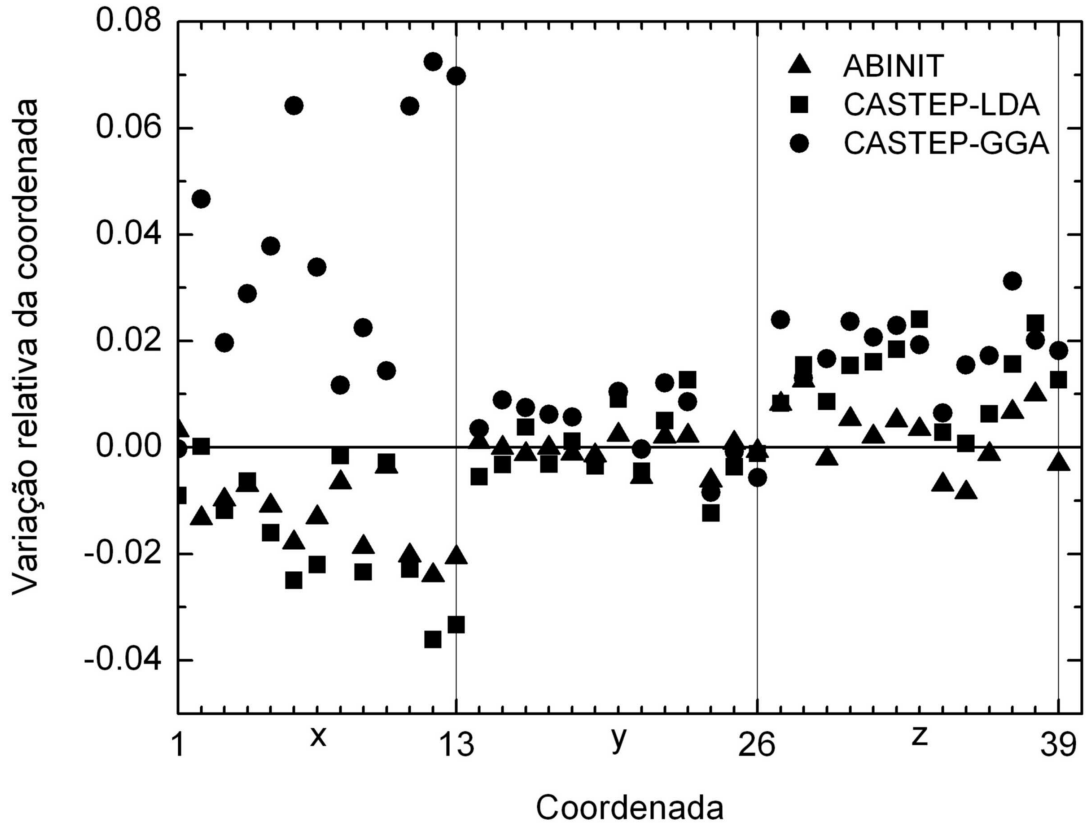


Figura 42: Variação das coordenadas fracionárias calculadas x, y e z dos átomos da molécula de L-alanina no cristal em comparação com resultados experimentais [135].

Átomos envolvidos	R (Å)			
	Experimental	ABINIT-LDA	CASTEP-LDA	CASTEP-GGA
C^1-O^1	1.2402	1.2501	1.1679	1.1651
C^1-O^2	1.2572	1.2704	1.1916	1.1837
C^2-N	1.4859	1.4636	1.4698	1.4878
C^2-C^3	1.5219	1.5100	1.5044	1.5083
C^1-C^2	1.5305	1.5088	1.5173	1.5331
H^4-O^2 (ponte de hidrogênio)	1.8250	1.7169	1.6226	1.8018
H^2-O^1 (ponte de hidrogênio)	1.8580	1.7394	1.6329	1.7600
H^3-O^2 (ponte de hidrogênio)	1.7790	1.6080	1.5700	1.7361
Átomos envolvidos	θ (graus)			
O-C-O	125.61	124.85	125.02	125.94
C-C-C	111.08	111.35	110.63	110.28
C^1-C^2-N	110.10	110.17	110.30	111.48
O^1-C^1-C^2	118.37	119.11	118.56	118.09
O^2-C^1-C^2	116.02	116.04	116.43	115.95

Tabela 69: Comparação entre comprimentos de ligação e ângulos convergidos nas três otimizações e resultados experimentais [135].

3.3 Propriedades optoeletrônicas na aproximação LDA

A estrutura de bandas de um cristal de L-alanina ortorrômbico para o cálculo ABINIT-LDA e a correspondente densidade de estados (total e integrada) aparecem na Fig. 43 (apenas as bandas perto da região do *gap* foram desenhadas). Vale lembrar aqui que uma célula unitária de L-alanina possui quatro moléculas, totalizando 52 átomos e 192 elétrons, com 144 elétrons de valência e 48 elétrons de caroço. A densidade de estados apresentada envolve apenas elétrons de valência.

No curso da realização deste trabalho foram feitas várias medidas experimentais de absorção e fotoluminescência de cristais de L-alanina pura. Os cristais foram crescidos através da lenta evaporação de L-alanina comercial (99% de pureza) em soluções aquosas à temperatura ambiente. Experimentos de fotoluminescência foram realizados nas instalações da Universidade de São Paulo (USP), variando a temperatura das amostras de 4 K até 400 K, usando a linha de 325 nm de um laser He-Cd focalizado em um *spot* com 500 μm de diâmetro. As amostras foram montadas em um criostato de temperatura variável e a luz foi coletada através de um monocromador de 0.5 m acoplado a um fotomultiplicador de arsenieto de gálio e analisada em um amplificador *lock-in* profissional. O percentual de absorção foi medido por um fotoespectrômetro Carry 500 scan-Varian UV-Vis-Nir, com tolerância de 0.1 nm na região do espectro entre o ultravioleta e o visível. A Fig. 44 apresenta o resultado desta medida. Nota-se que a absorbância cresce muito em torno de 5.10 eV, o que indica que o *gap* de energia da L-alanina fica próximo deste valor.

O coeficiente de absorção pode ser obtido a partir da absorbância, a qual é definida como o logaritmo na base 10 da razão entre a intensidade da radiação incidente e a intensidade da radiação transmitida. Para transições diretas, o coeficiente de absorção é relacionado à energia fotônica através de:

$$\alpha_{\text{GAP DIRETO}}(\omega) = A\sqrt{\hbar\omega - E_g}, \tag{3.1}$$

onde A é uma constante. Usando esta forma, o comportamento linear assimptótico da absorbância aponta para um *gap* direto igual a 5.05 eV.

De acordo com o cálculo ABINIT-LDA, o cristal de L-alanina possui *gap* direto igual a 4.54 eV e um *gap* indireto (não mostrado na Fig. 43) de 4.62 eV bem próximo do ponto U, sugerindo que ambos os vales devem ser efetivos nos processos de luminescência (a separação entre os *gaps* é de 80 meV, o suficiente para ser percebido nos picos do espectro

de luminescência). No ponto U, as bandas são bastante planas e assimétricas, indicando que processos de polaron possivelmente devem afetar as propriedades ópticas do material. Sabe-se que os cálculos *ab initio* subestimam os valores de energia dos estados da banda de condução, o que é o caso aqui, uma vez que o *gap* de energia direto calculado (4.54 eV) é aproximadamente 9% menor que o *gap* experimental determinado via absorção óptica. Este acordo entre a teoria e o experimento no presente trabalho é, no entanto, surpreendentemente melhor que o erro típico de 20 a 30% nos cálculos de *band gap* usando teoria do funcional da densidade.

A partir da estrutura de bandas estimaram-se os valores das massas efetivas de elétrons e buracos no ponto Γ. Os resultados obtidos foram, para os buracos: $m_h^{\Gamma-X} = 0.320$, $m_h^{\Gamma-Y} = 0.315$ e $m_h^{\Gamma-Z} = 1.340$; para os elétrons: $m_e^{\Gamma-X} = 13.914$, $m_e^{\Gamma-Y} = 12.916$ e $m_e^{\Gamma-Z} = 12.944$. Note-se que as massas efetivas no mínimo da banda de condução são relativamente bem próximas e grandes. Já as massas para a banda de valência são menores, com uma diferença significativa da massa ao longo de $\Gamma - Z$ em relação às massas ao longo de $\Gamma - Y$ e $\Gamma - X$.

Vêem-se na Fig. 45 vários planos de corte para a densidade eletrônica obtida no cálculo LDA-CASTEP. Podem ser percebidas claramente as ligações de hidrogênio que estabilizam a estrutura do cristal. O mesmo pode ser observado em três dimensões na Fig. 46.

A estrutura de bandas e a densidade de estados total para o cálculo LDA-CASTEP são exibidas na Fig. 47. A Fig. 48 mostra em detalhe o topo da banda de valência, que apresenta máximos nos pontos Γ, Z e U, juntamente com a densidade de estados total. Já a Fig. 49 faz o mesmo com a banda de condução, que possui mínimos nos pontos Γ, T, X e R. A Fig. 50 coloca as duas bandas num mesmo gráfico, o que permite notar que os *gaps* principais ocorrem entre os pontos Γ-Γ e U-Γ. O *gap* direto é de 5.02 eV, enquanto *gap* U-Γ é de 5.017, uma diferença de apenas 3 meV entre ambos. A diferença entre o *gap* Γ-Γ teórico e o valor experimental, neste caso, é de apenas 10 meV, o que indica a necessidade de refinamento do cálculo CASTEP-LDA através do aumento do tamanho da base, tendo em vista que tal método sempre estima *gaps* significativamente menores que os valores experimentais.

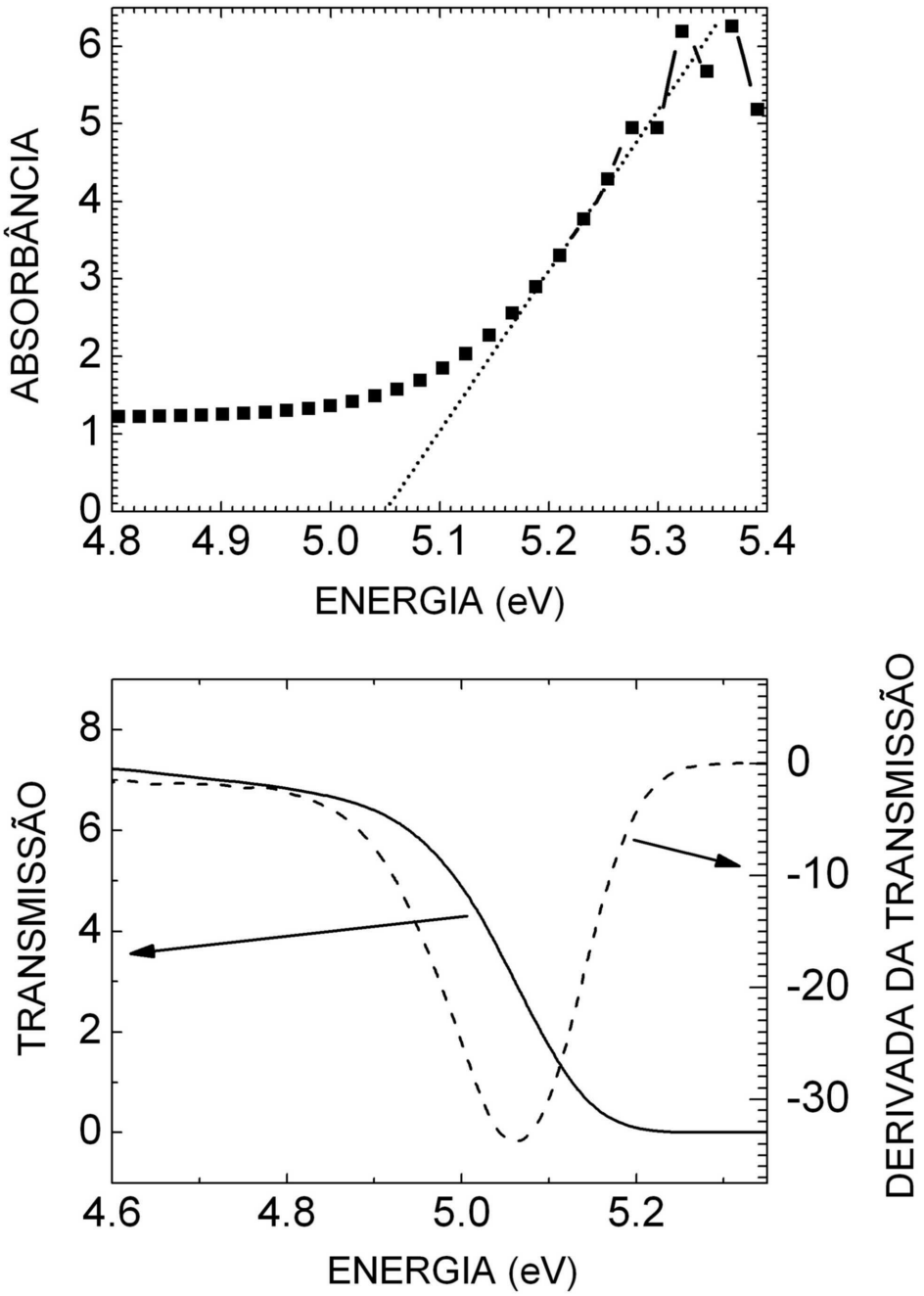


Figura 44: Absorbância e transmissão obtidas experimentalmente para o cristal de L-alanina a 300 K. A reta pontilhada no gráfico superior intercepta o eixo horizontal no valor de energia que corresponde ao *band gap* estimado para o cristal.

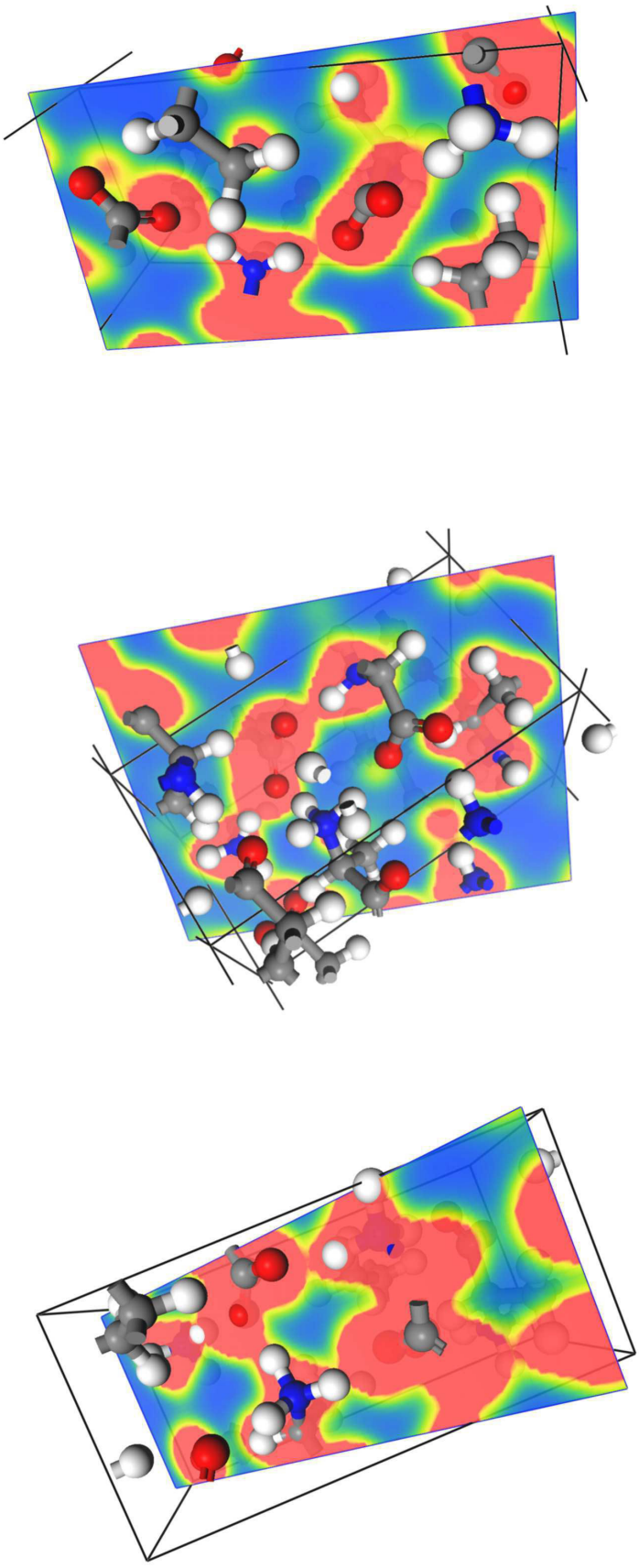


Figura 45: Planos de corte de densidade eletrônica.

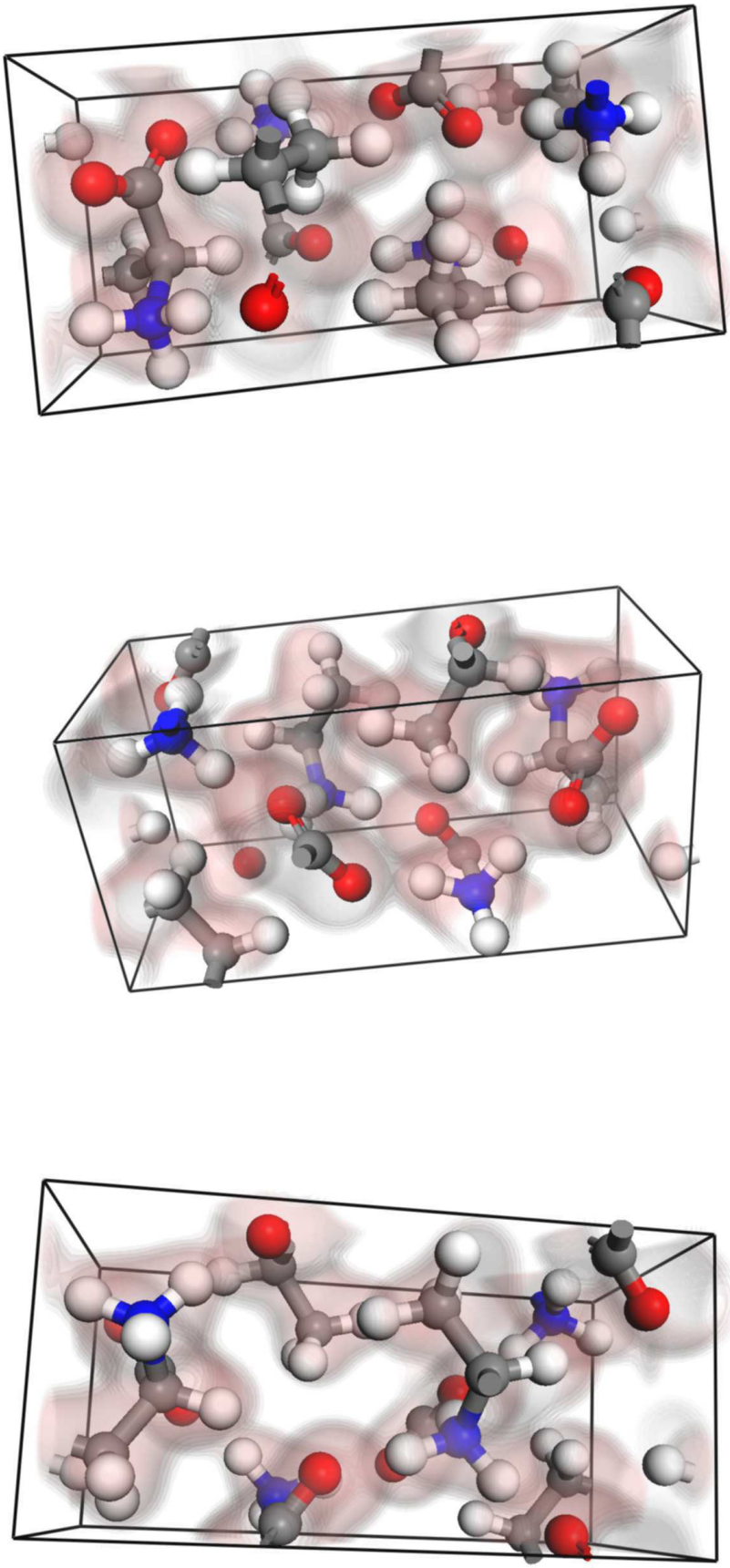


Figura 46: Isosuperfícies de densidade eletrônica.

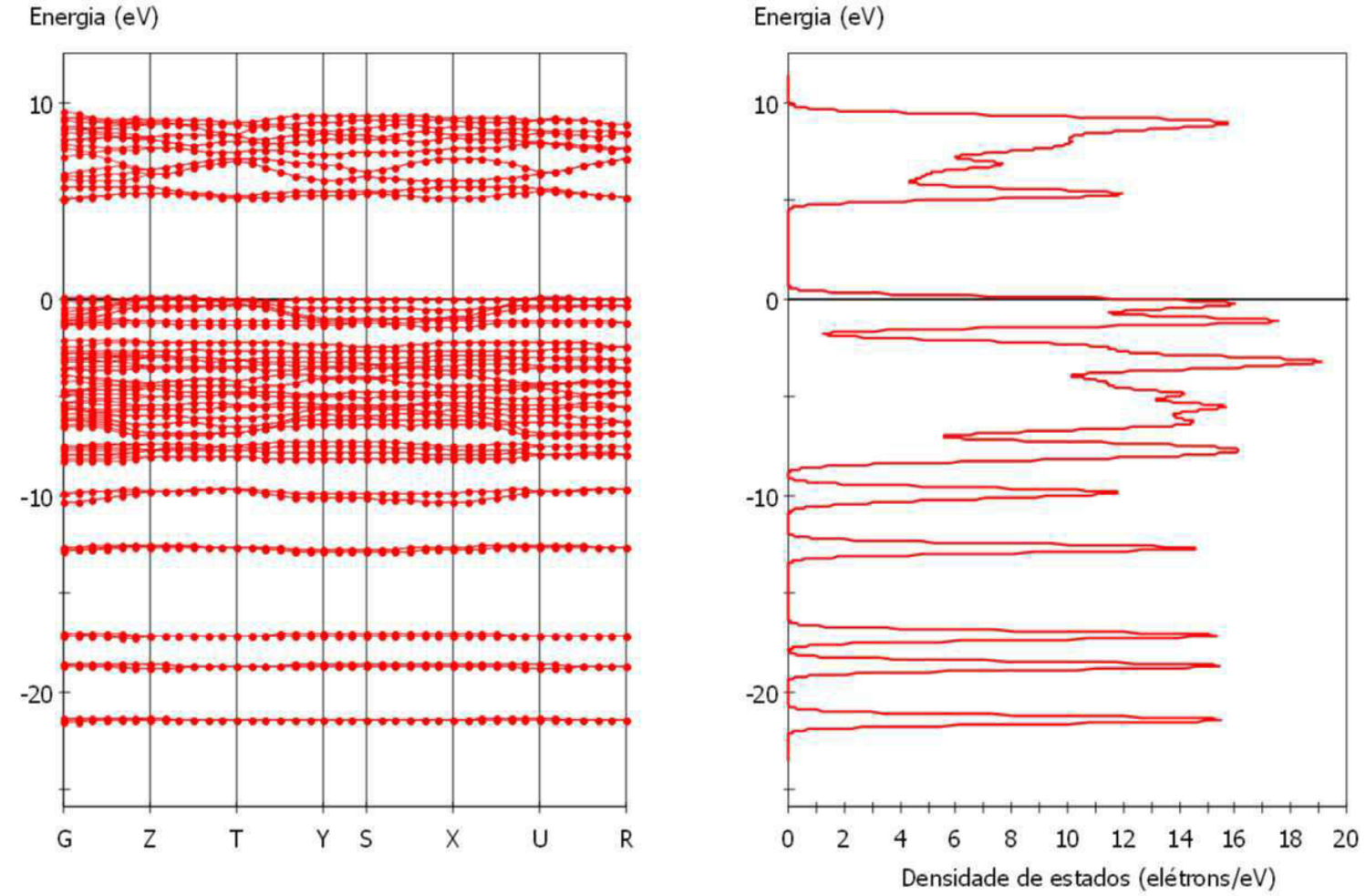


Figura 47: Estrutura de bandas e densidade de estados total.

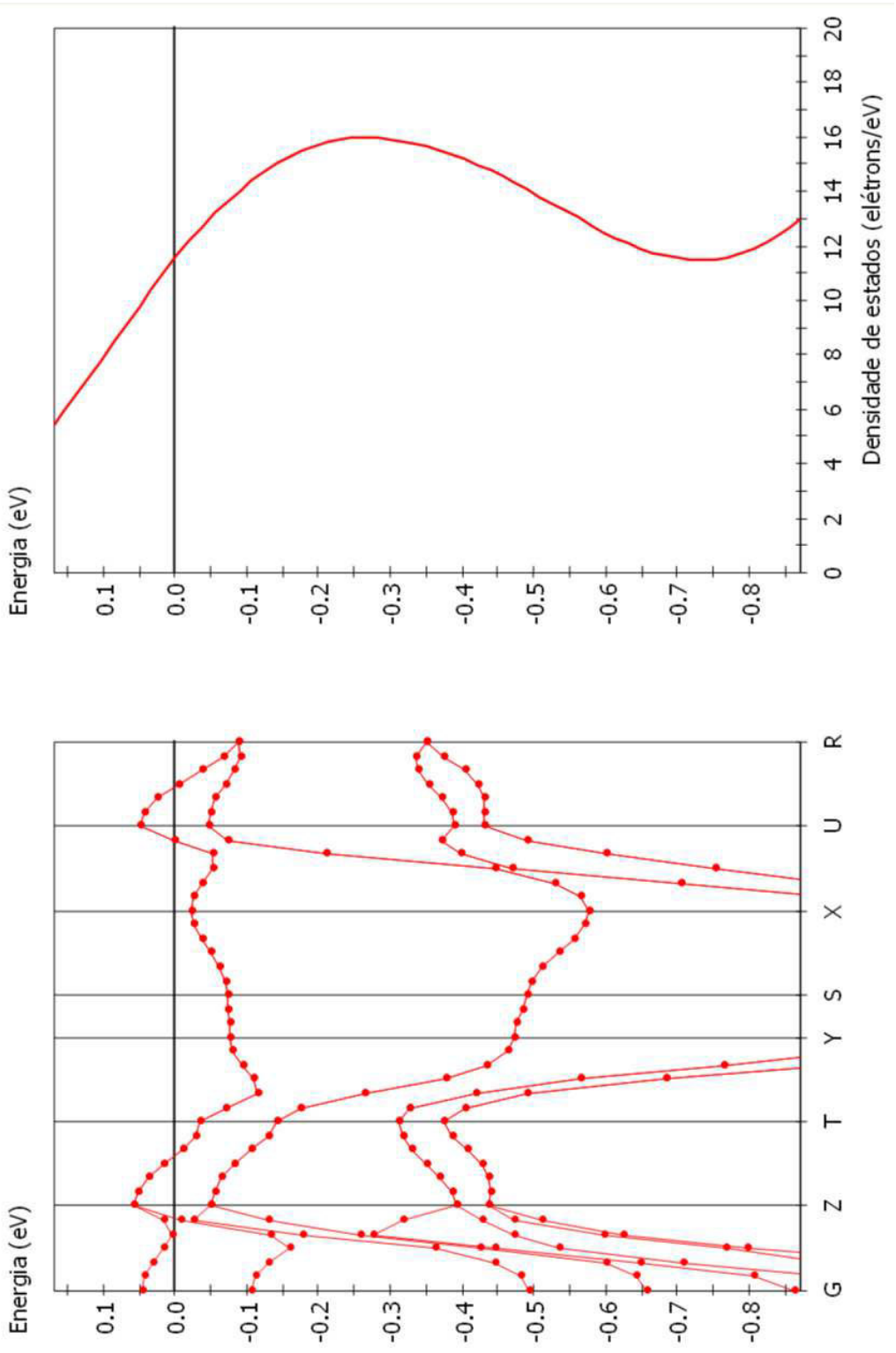


Figura 48: Estrutura de bandas - banda de valência e DOS total.

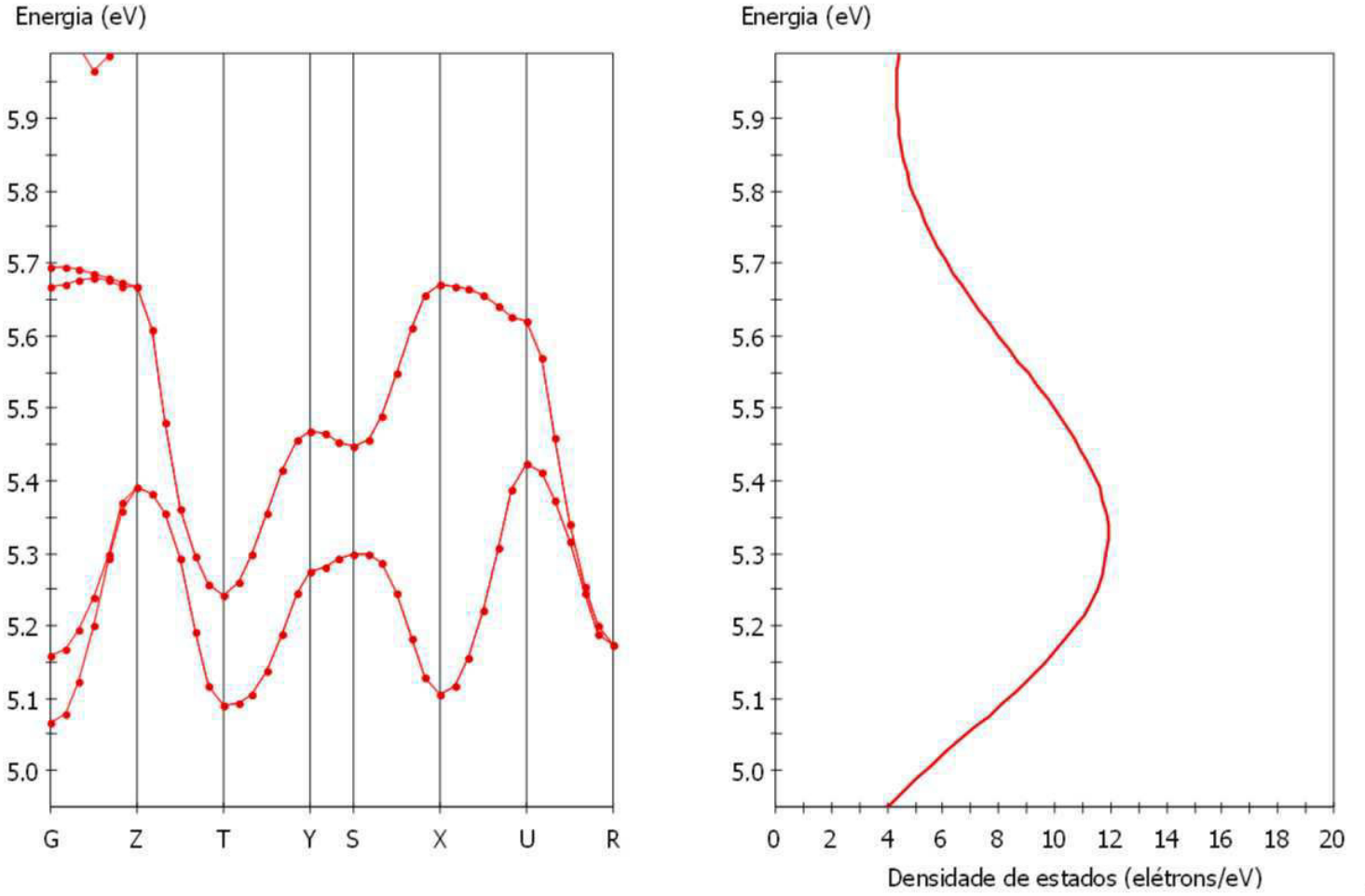


Figura 49: Estrutura de bandas - banda de condução e DOS total.

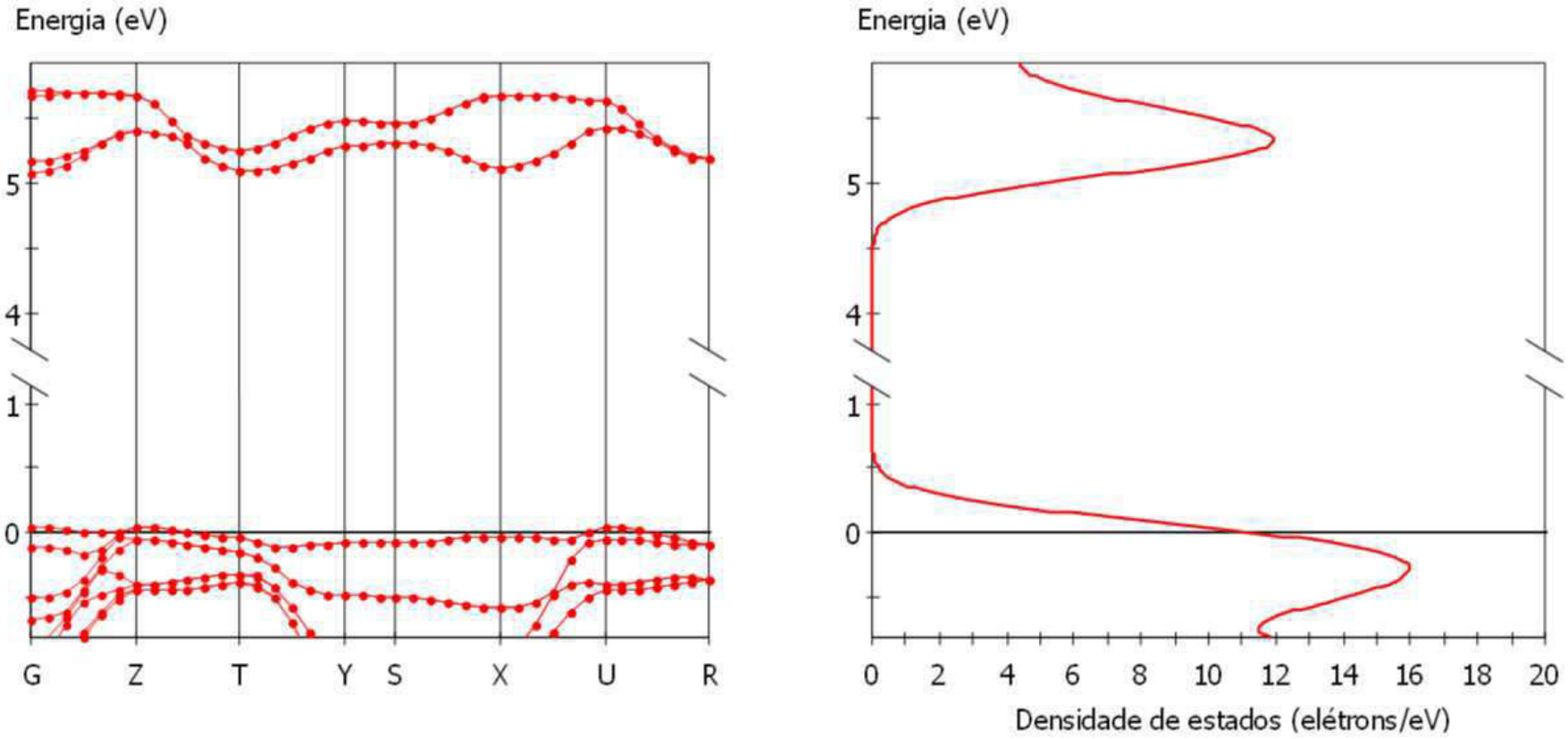


Figura 50: Estrutura de bandas - bandas de valência e condução.

3.3.1 Densidade de estados parcial

A densidade de estados parcial para os átomos de hidrogênio (Fig. 51, acima) e carbono (Fig. 51, abaixo) na aproximação LDA foi obtida usando o programa CASTEP. A contribuição dos átomos de hidrogênio para a densidade de estados é exclusivamente do tipo s e é relativamente pequena para o topo da banda de valência, mas significativa na base da banda de condução. Já os átomos de carbono possuem densidades de elétrons s e p, sendo que os elétrons s contribuem principalmente para níveis profundos dentro da banda de valência, ao passo que os elétrons p contribuem mais para a DOS nas bandas de condução e um pouco abaixo do máximo da banda de valência.

Na Fig. 52, temos a DOS parcial para os átomos de nitrogênio e oxigênio. Os elétrons do tipo s no nitrogênio fornecem contribuições relevantes apenas para energias menores que -10 eV, ao passo que os elétrons p exibem picos no intervalo entre -10 e 0 eV, com uma contribuição bastante pequena para a DOS na banda de condução. Já os oxigênios apresentam contribuições do tipo s relevantes em dois picos perto de -20 eV, e contribuições dominantes do tipo p para o topo da banda de valência.

Considerando a densidade de estados total (Fig. 53), vê-se que o topo da banda de valência é dominado pelo caráter dos elétrons p, o mesmo ocorrendo logo na base da banda de condução. Um pouco acima do mínimo desta banda, no entanto, o caráter s torna-se um pouco mais intenso que o caráter p. Os níveis mais profundos, como esperado, são predominantemente marcados com o caráter s.

Tomando agora os átomos de carbono 1, 2 e 3 isoladamente (Fig. 54), temos, para o carbono 1, uma contribuição mais relevante de caráter p perto do mínimo da banda de condução e para níveis entre -10 e -2 eV na banda de valência (vale lembrar que o carbono 1 está ligado aos oxigênios 1 e 2, que tendem a "roubar" seus elétrons mais externos, o que provavelmente explica a pequena contribuição de elétrons tipo p desse átomo para o topo da banda de valência). Também existe um pico do tipo p em um nível profundo por volta de -20 eV. Já o carbono 2 apresenta contribuições relevantes do tipo p para a faixa entre -10 eV e 0 eV, e para a faixa entre 7 e 10 eV (banda de condução). Por fim, o carbono 3 possui um pico mais intenso de elétrons do tipo p entre -7 e -2 eV, e uma contribuição menor no intervalo entre 6 e 10 eV na banda de condução. Os elétrons s apresentam dois picos significativos em torno de -10 eV e -13 eV.

Para os oxigênios 1 e 2, a Fig. 55 indica a DOS parcial. A forma da densidade de estados para os dois oxigênios é bem parecida, com um pico bem definido do tipo p no

topo da banda de valência, uma região com contribuição p predominante entre -2 e -8 eV, e contribuições significativas do tipo s em dois picos próximos de -20 eV.

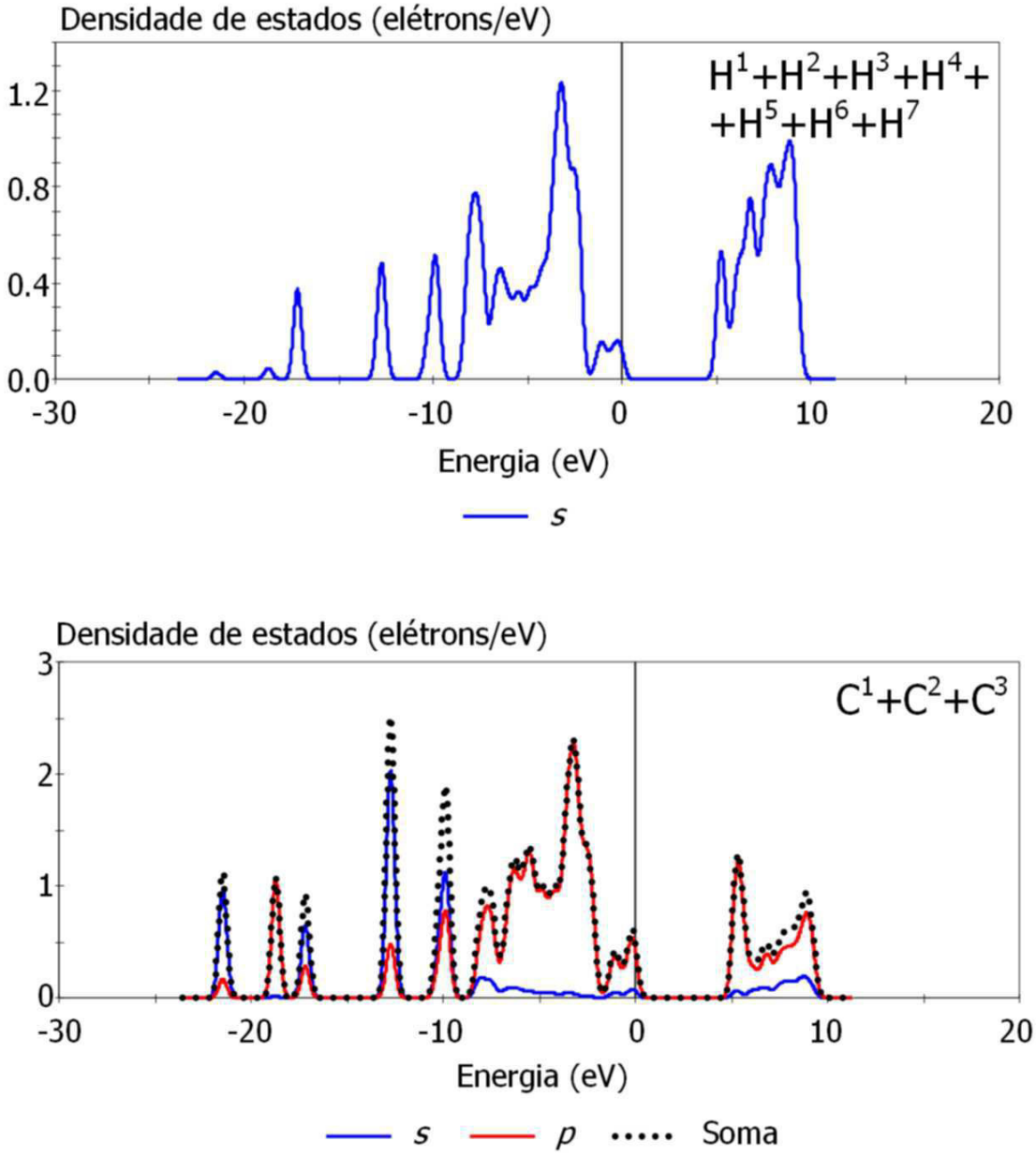


Figura 51: Densidade de estados parcial para átomos de hidrogênio e carbono da L-alanina.

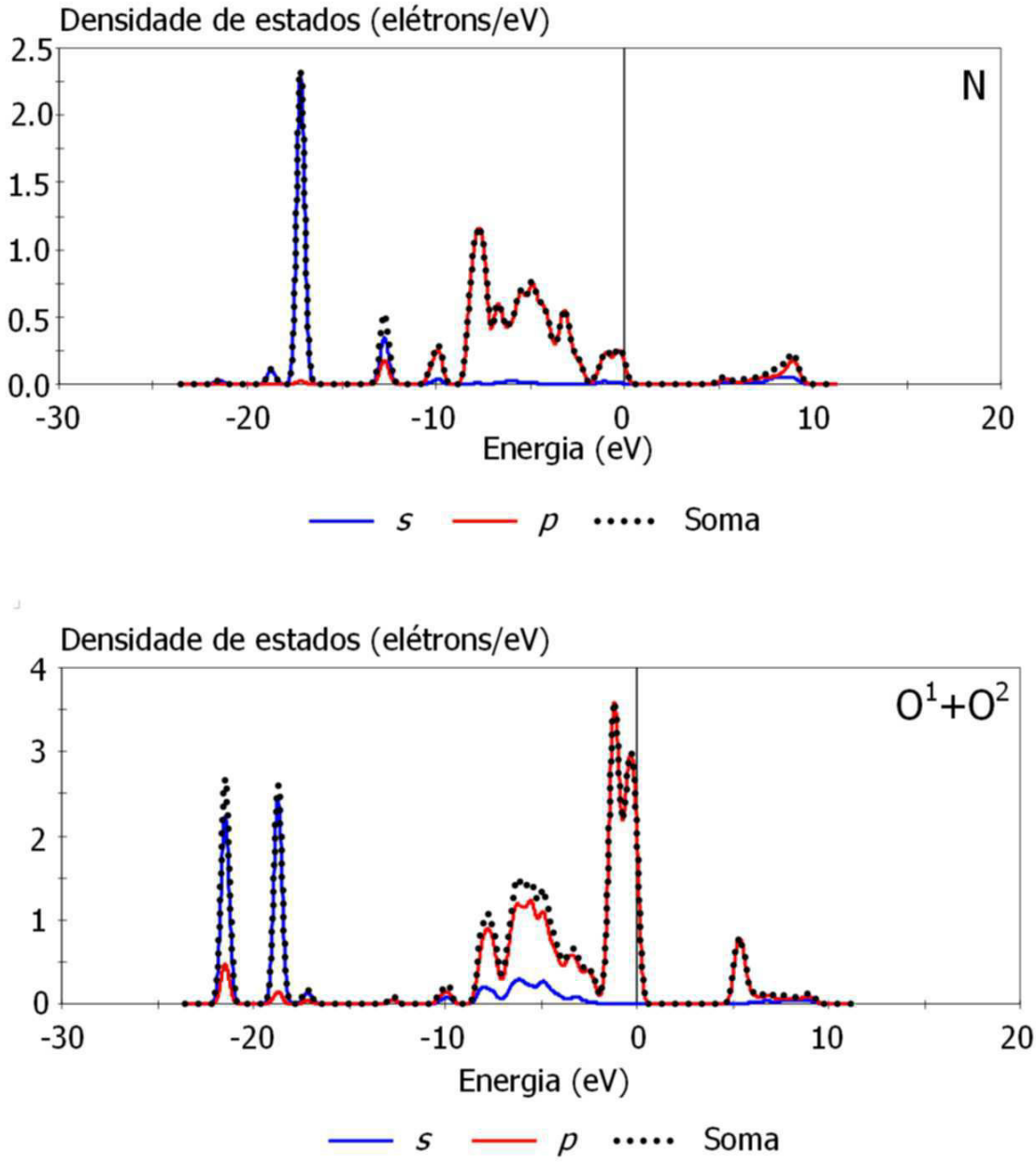


Figura 52: Densidade de estados parcial para nitrogênios e oxigênios da molécula de L-alanina.

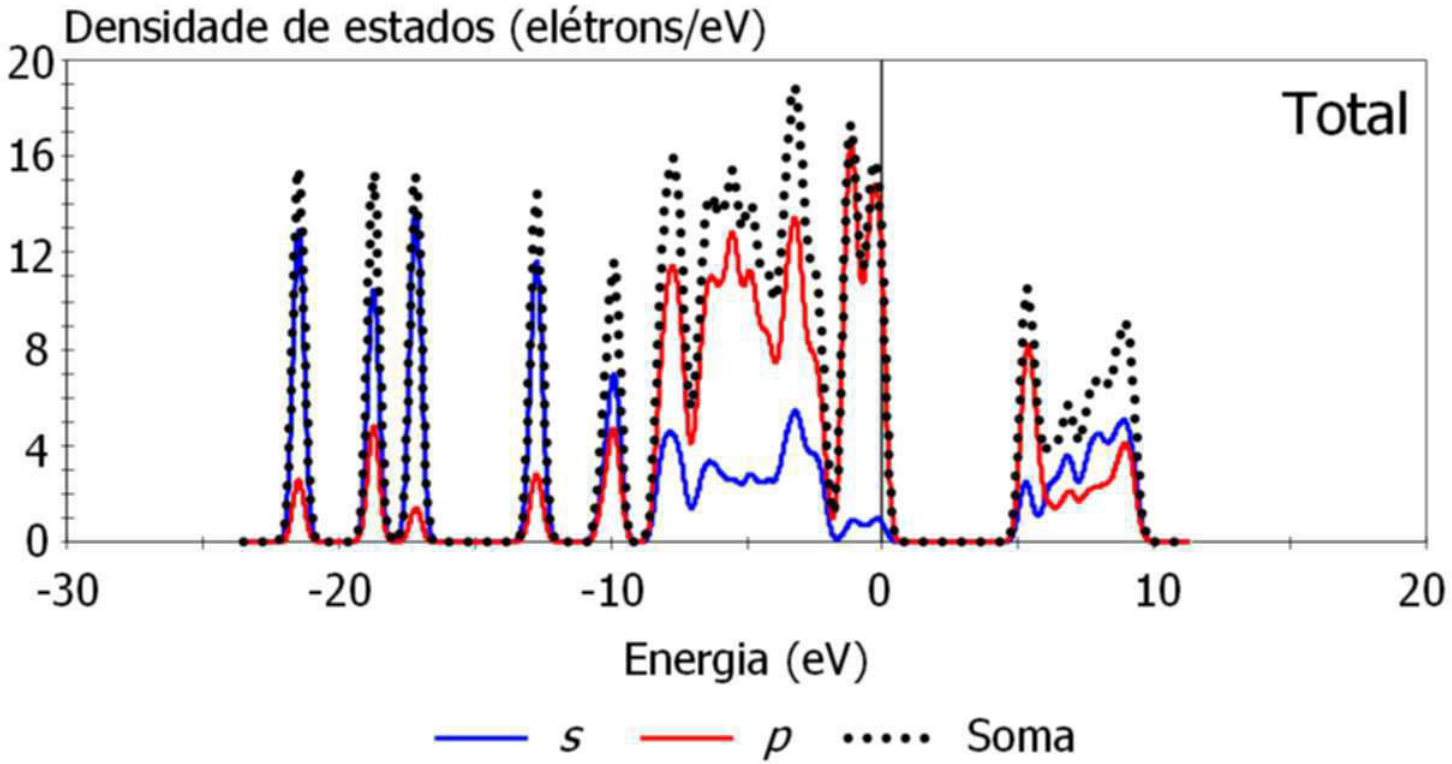


Figura 53: Densidade de estados parcial e total no cristal de L-alanina.

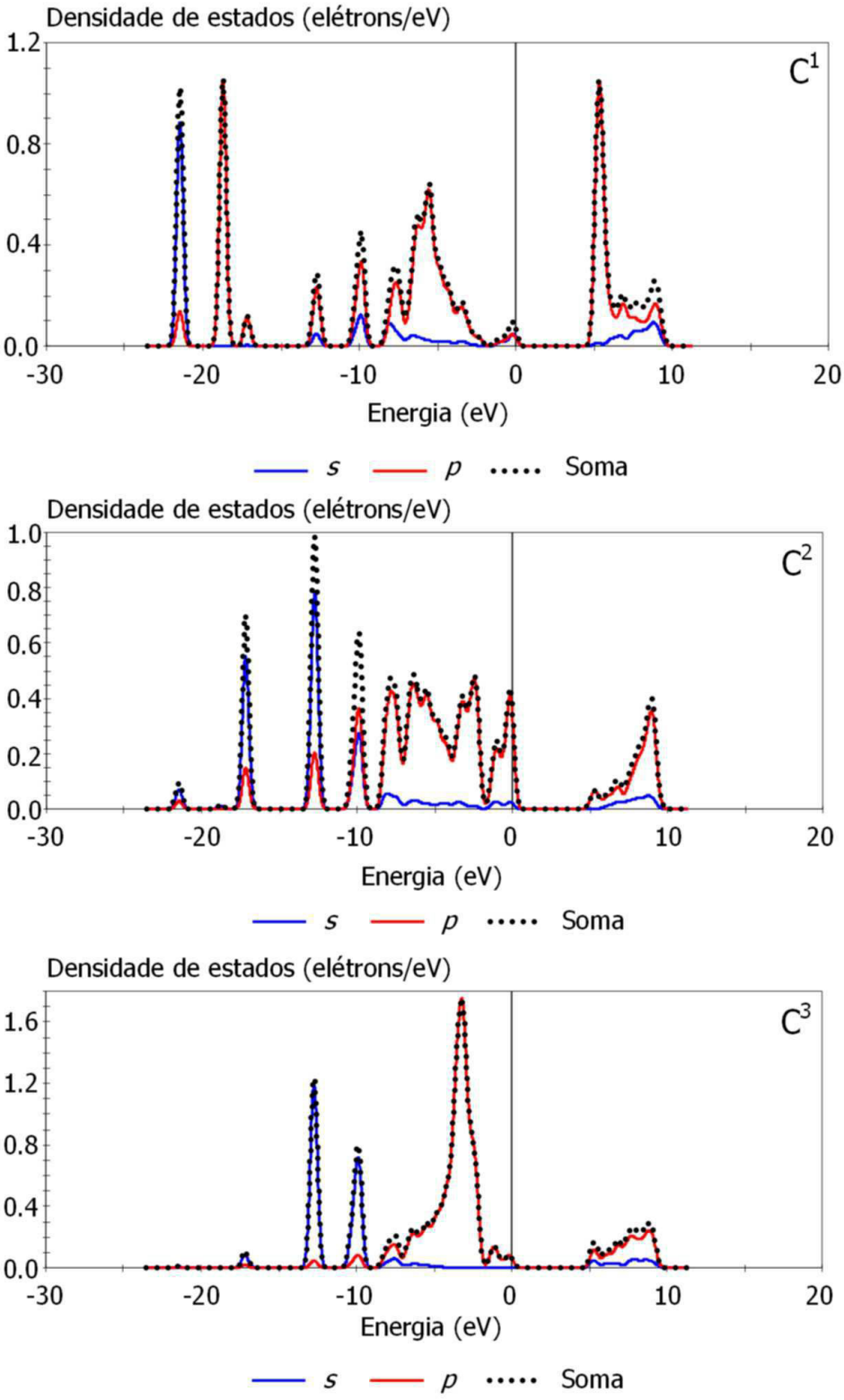


Figura 54: Densidade de estados parcial para átomos de carbono individuais.

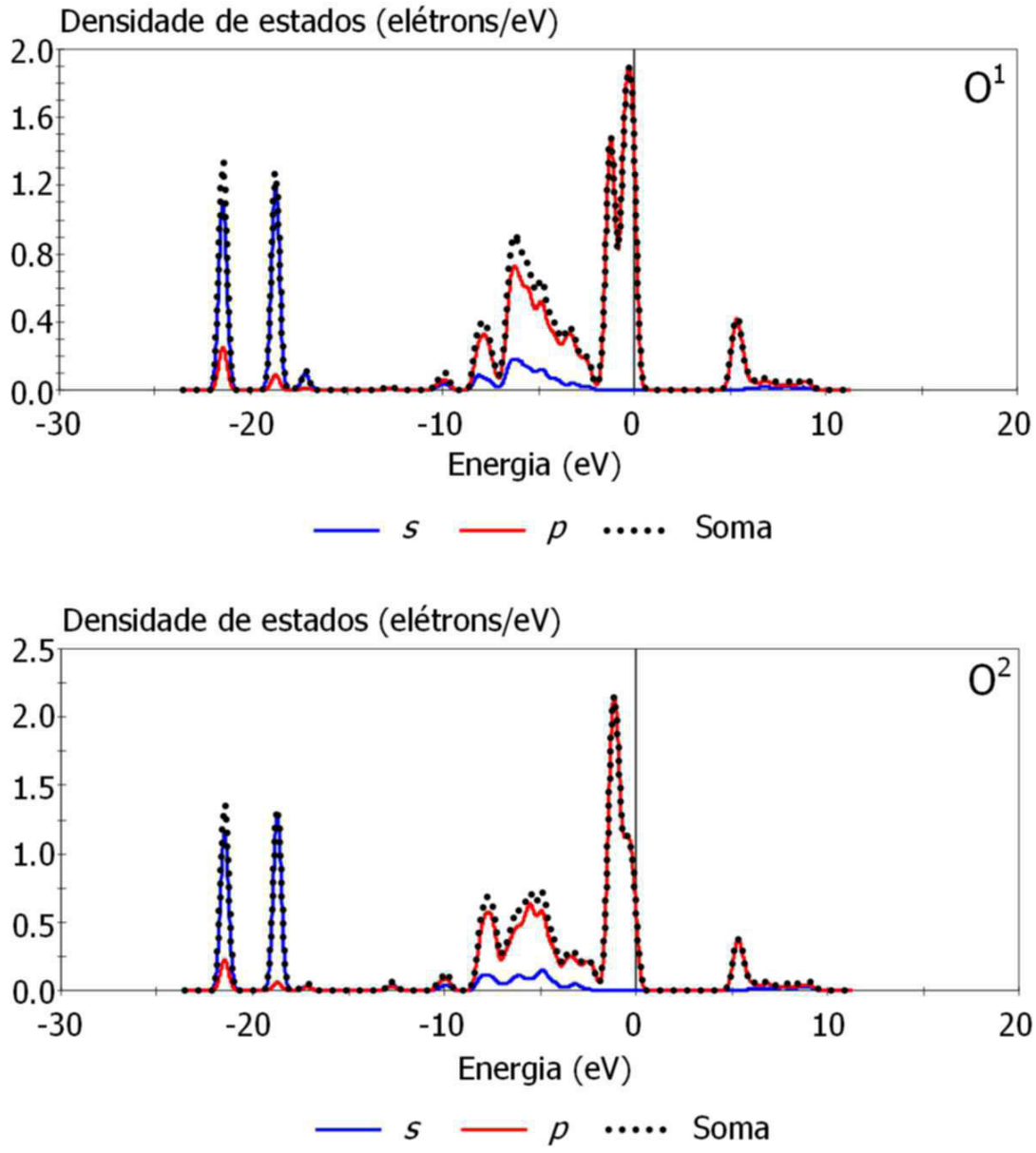


Figura 55: Densidade de estados parcial para átomos de oxigênio individuais.

3.3.2 Propriedades ópticas

A função dielétrica foi calculada (Fig. 56) para três diferentes polarizações de radiação incidente (tomadas em relação aos três eixos ortogonais da célula unitária da L-alanina) e para uma amostra policristalina. O valor da parte real da função dielétrica para um comprimento de onda de 543 nm (verde) é igual a 2.104. Existe uma anisotropia no tamanho dos picos da parte real e da parte imaginária em função da polarização da radiação incidente. Por exemplo, o segundo pico da esquerda para a direita na parte real da função dielétrica para polarização 100 é bem mais definido que na polarização 010, mas é menos intenso que o pico correspondente para radiação incidente com polarização 001. A Fig. 57 apresenta o índice de refração igual a 1.45 para comprimento de onda igual a 543 nm no caso da amostra policristalina (comparar com o valor experimental de 1.54 [138].

Para a polarização 100, aparecem 3 picos nítidos de absorção (Fig. 58) em energias de aproximadamente 8, 11 e 13 eV. Quando se passa para a polarização 010, dois desses picos são atenuados. A absorção, em todos os casos, é significativa apenas na faixa de energias entre 5 e 20 eV (a L-alanina praticamente não absorve no visível). Na Fig. 59 é apresentada a refletividade, que em geral é pequena, chegando a um máximo de aproximadamente 0.23 (polarização ao longo do eixo 010). Existe uma maior anisotropia da intensidade do máximo desse parâmetro em função da polarização da radiação incidente. Para o comprimento de onda de 543 nm (verde) a refletividade é igual a 0.0338, o que revela o grau de transparência do cristal.

As Figs. 60 e 61 exibem a condutividade óptica e a função perda, respectivamente. A parte real da condutividade óptica apresenta algumas diferenças nas intensidades dos picos para diferentes polarizações. Ela é máxima para um valor em torno de 12 eV no caso da amostra policristalina. A função perda, pos sua vez, é sensível à polarização incidente, tendo máximo mais intenso ao longo das direções 100 e 010. Para energias menores que 5 eV e maiores que 23 eV, sua intensidade é desprezível.

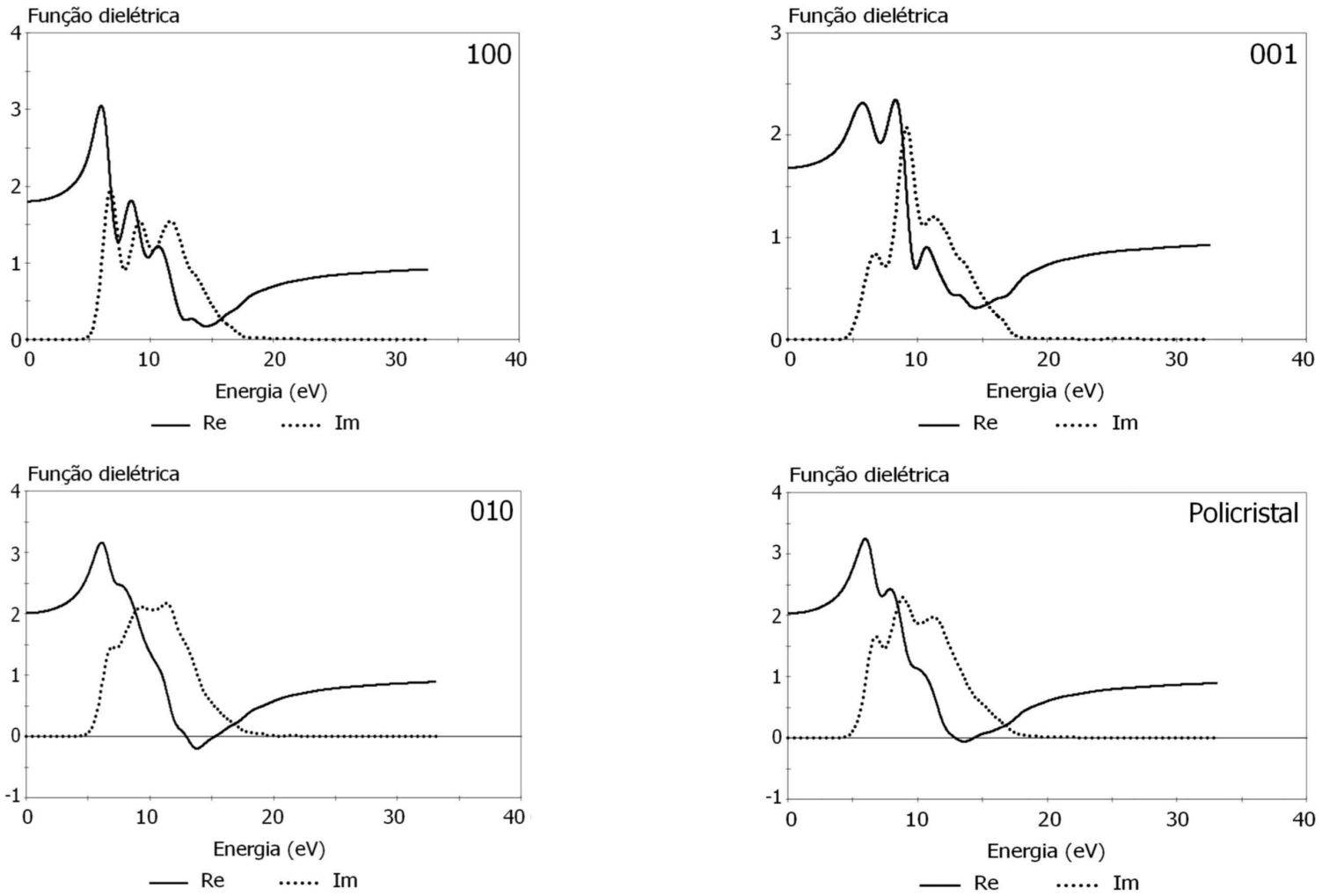


Figura 56: Propriedades ópticas: função dielétrica. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina.

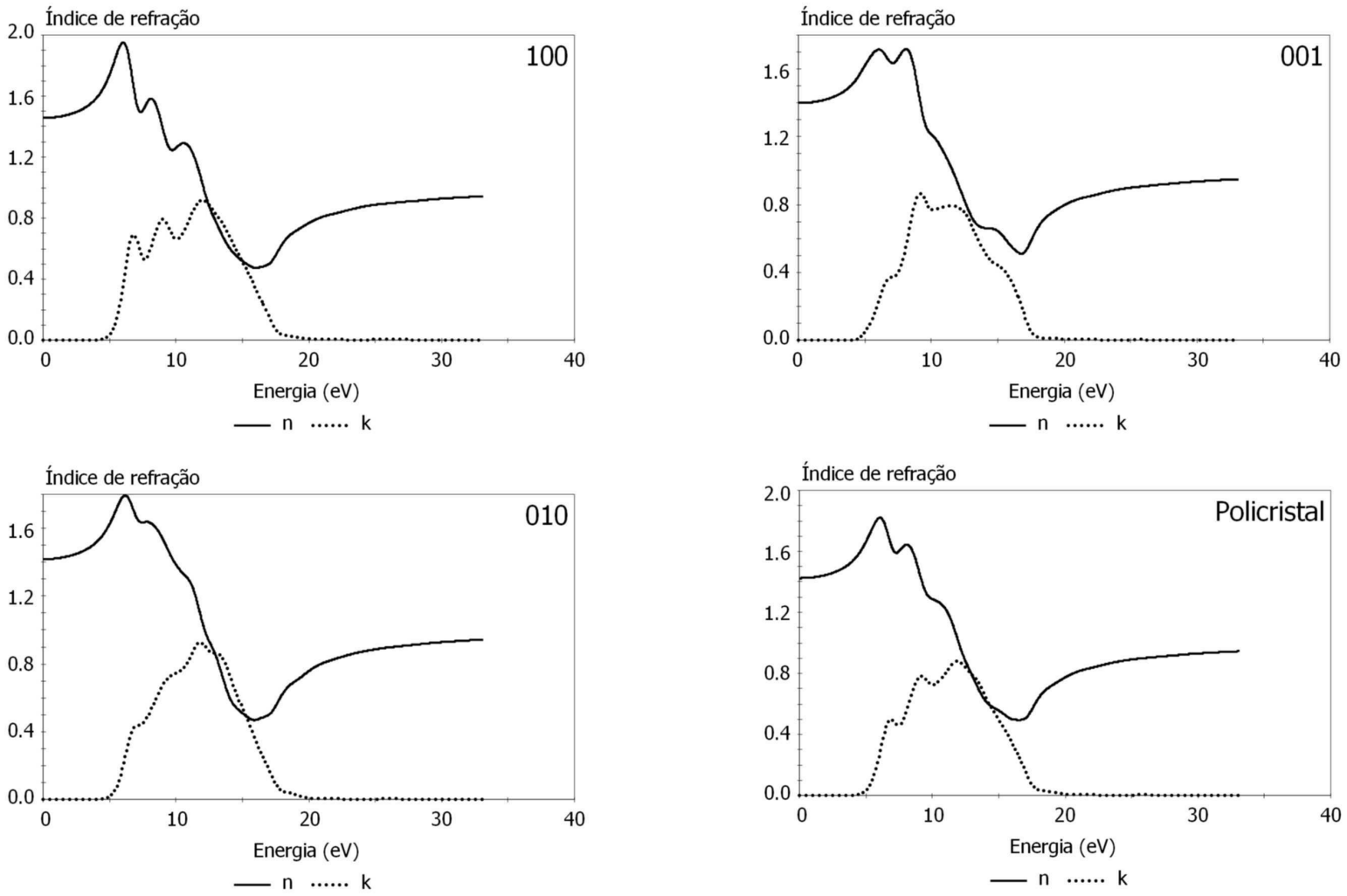


Figura 57: Propriedades ópticas: índice de refração. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina.

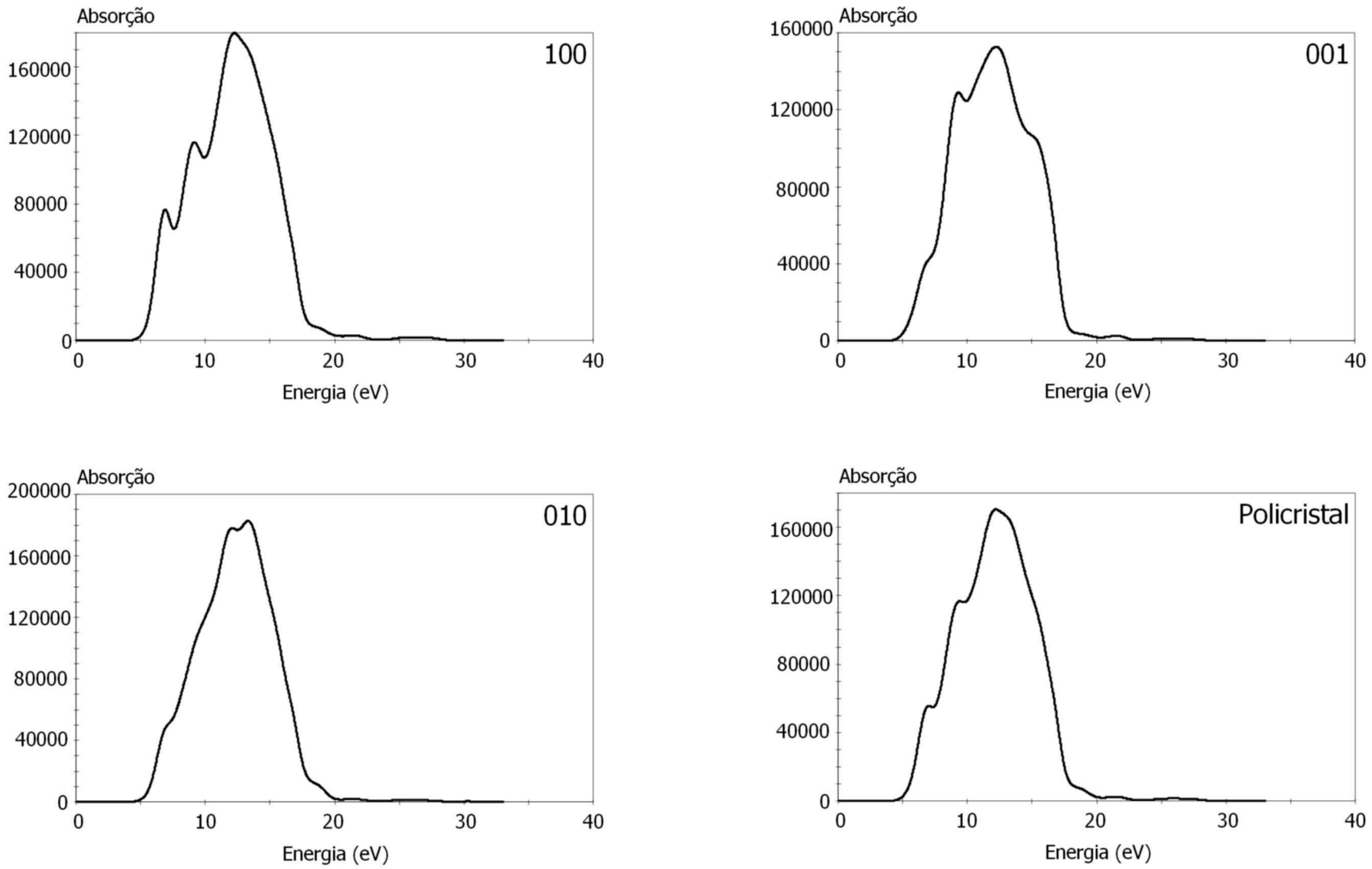


Figura 58: Propriedades ópticas: absorção. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina.

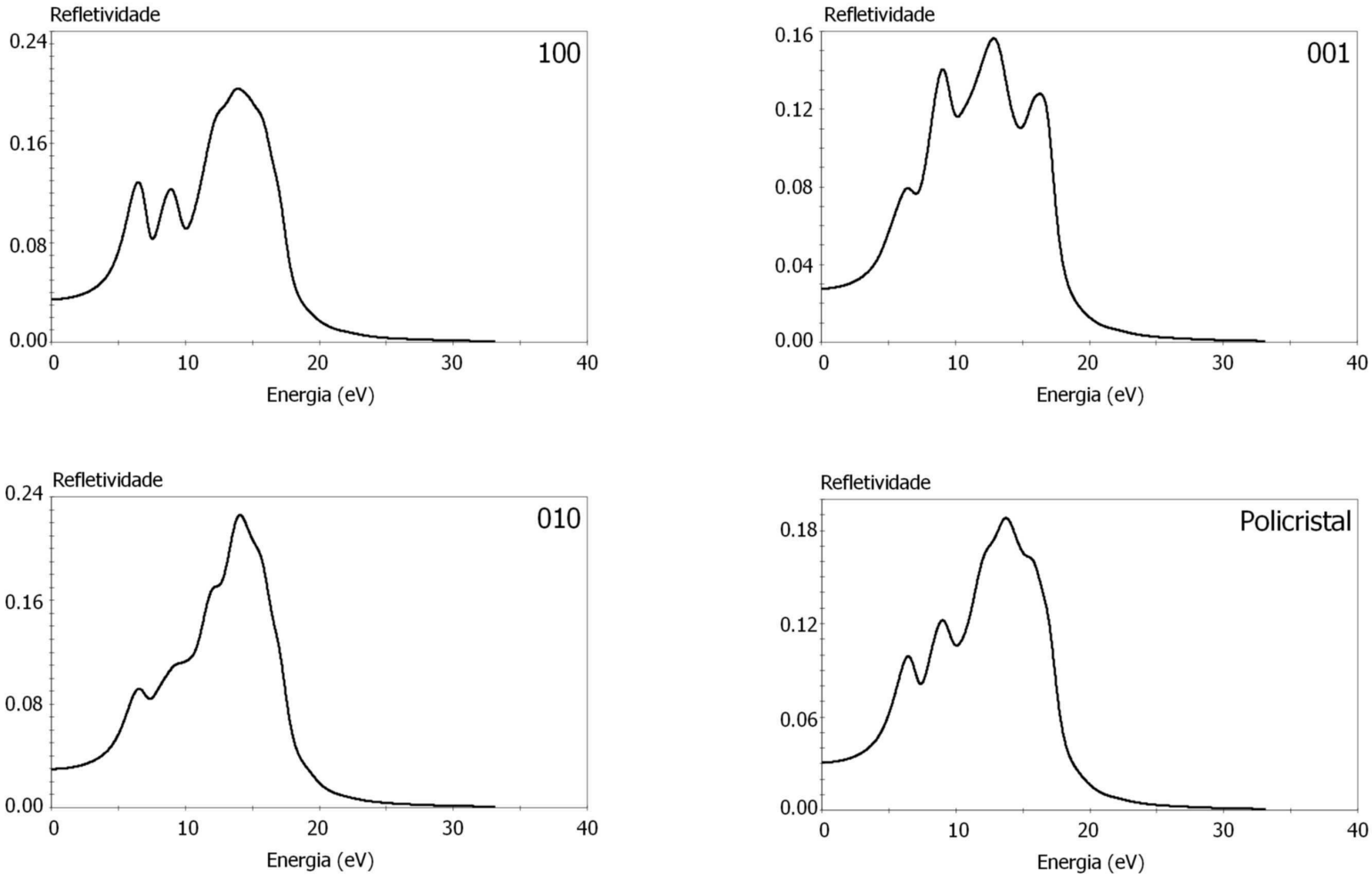


Figura 59: Propriedades ópticas: refletividade. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina.

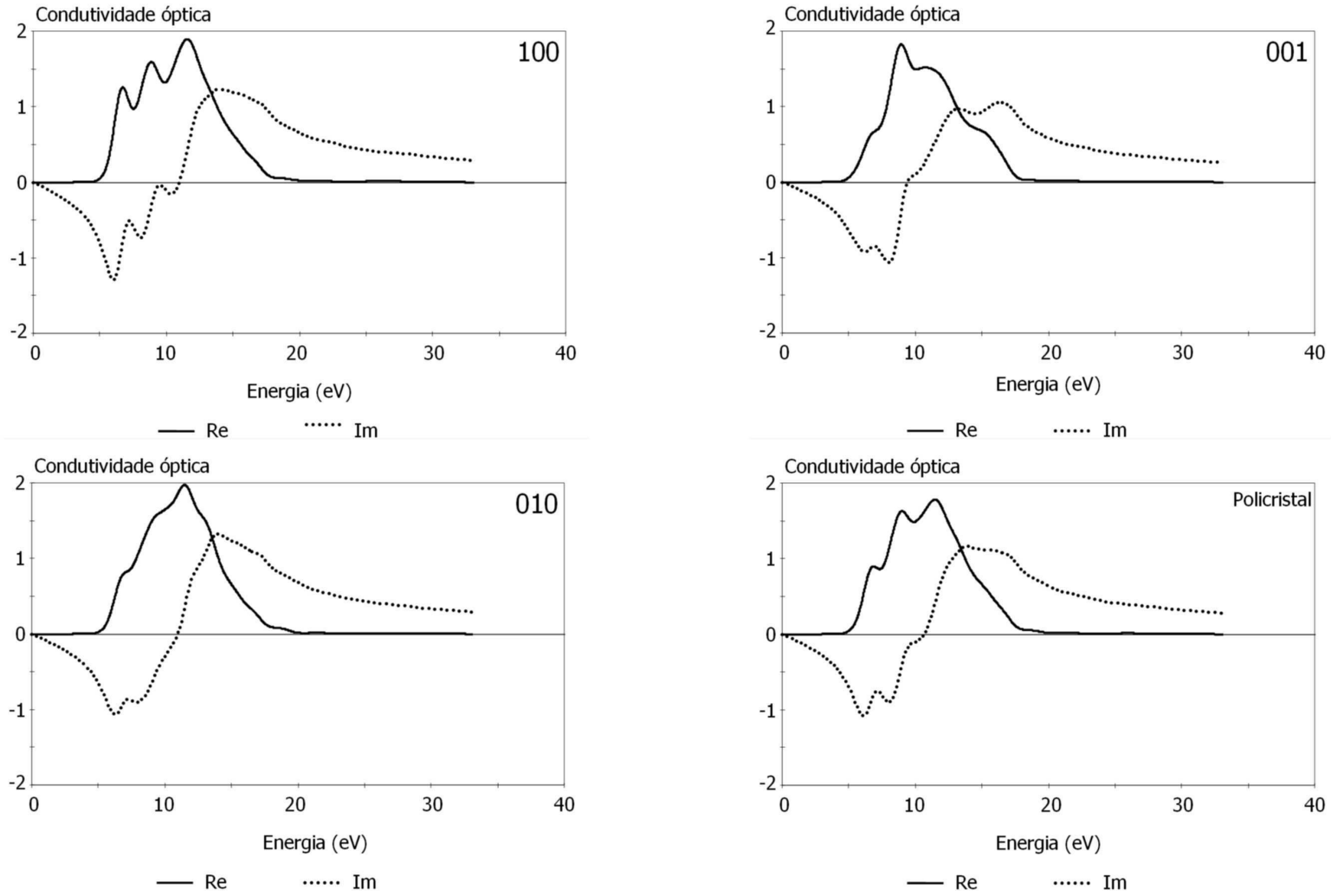


Figura 60: Propriedades ópticas: condutividade óptica. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina.

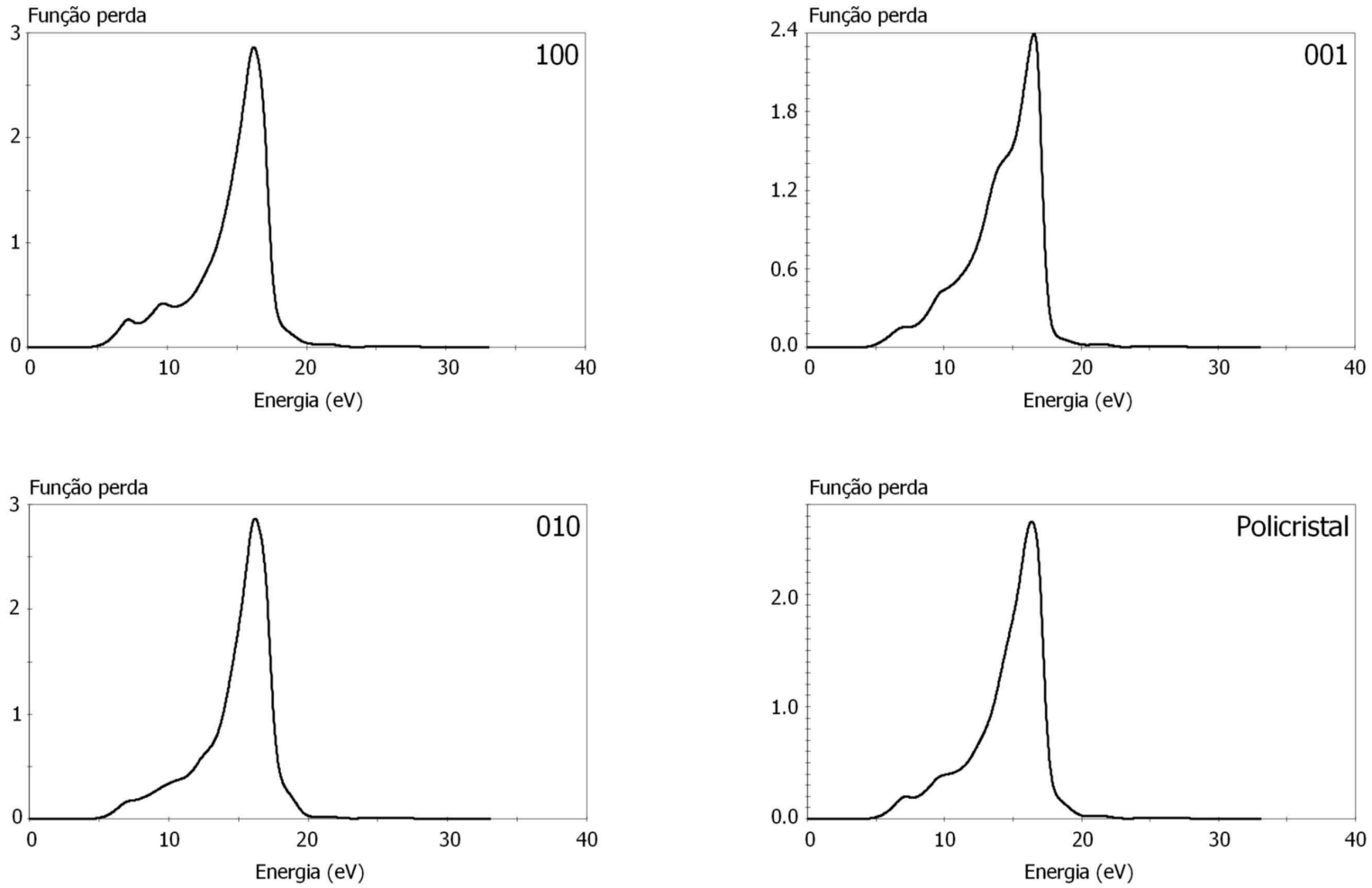


Figura 61: Propriedades ópticas: função perda. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina.

3.4 Propriedades optoeletrônicas na aproximação GGA

Passamos agora aos resultados obtidos usando a aproximação GGA. Como foi feito na seção anterior, temos algumas figuras representando a densidade eletrônica, com destaque para as ligações de hidrogênio que estabilizam a estrutura cristalina do aminoácido (Figs. 62 e 63). A Fig. 64 exibe a estrutura de bandas completa, juntamente com a densidade de estados total. Na Fig. 65, há o detalhamento da banda de valência, que agora apresenta dois máximos, um no ponto Γ e outro no ponto X. É nítido que o máximo no ponto Γ se sobressai entre os demais. Os pontos U e Z, diferente do que ocorre no cálculo LDA, não são máximos locais. O ponto Z é um mínimo local e o ponto U não é crítico (a derivada da banda mais alta neste ponto é diferente de zero). Já a banda de condução (Fig. 66) apresenta mínimos em Γ, X, R e nas vizinhanças do ponto T. O *gap* é direto, como no cálculo LDA, e igual a 5.10 eV, enquanto o *gap* entre os pontos X (banda de valência) e Γ (banda de condução) é de 5.14 eV, uma diferença de 40 eV, aproximadamente. A diferença entre os *gaps* diretos teórico e experimental é de 50 meV, sendo o *gap* teórico maior que o experimental, contrariando o que se esperaria de um cálculo DFT convergido. Por fim, a Fig. 67 coloca num mesmo gráfico as bandas de valência e condução num intervalo de energia que corresponde ao topo da banda de valência e à base da banda de condução.

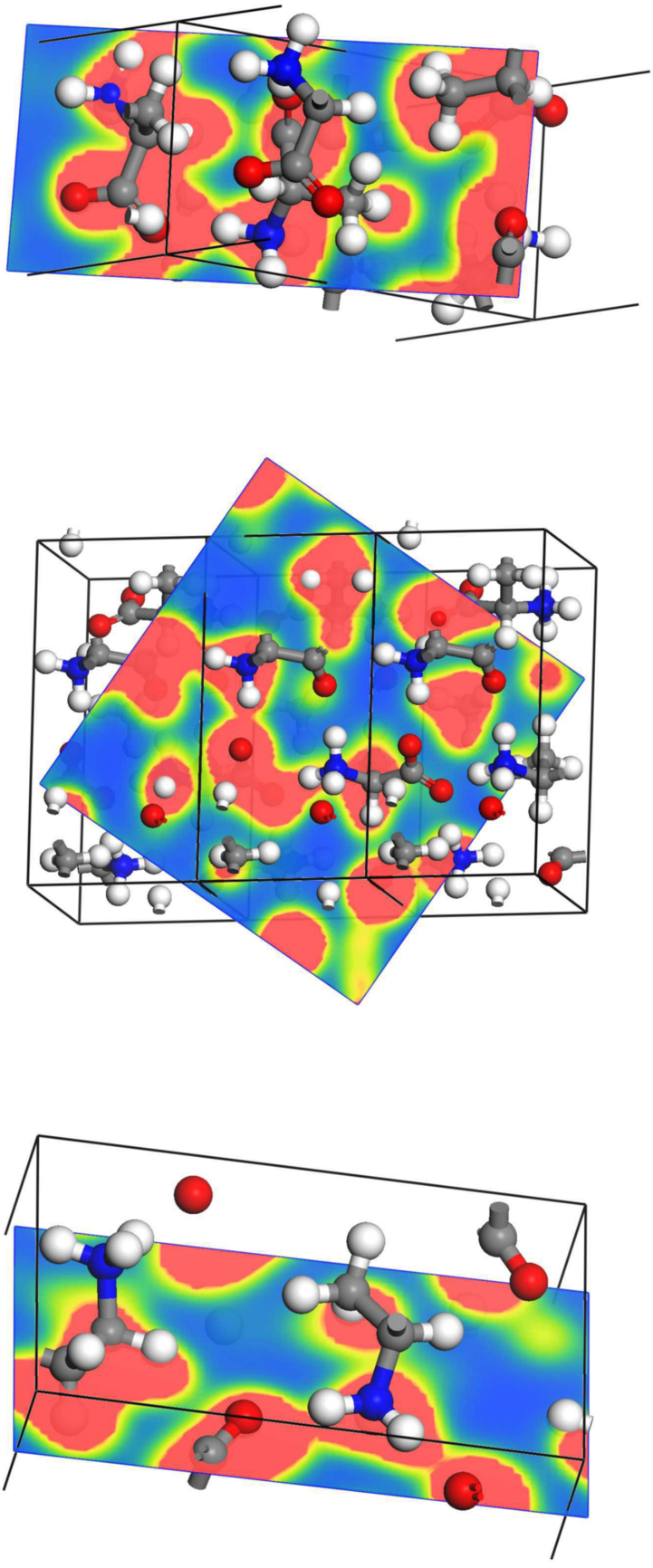


Figura 62: Planos de corte de densidade eletrônica.

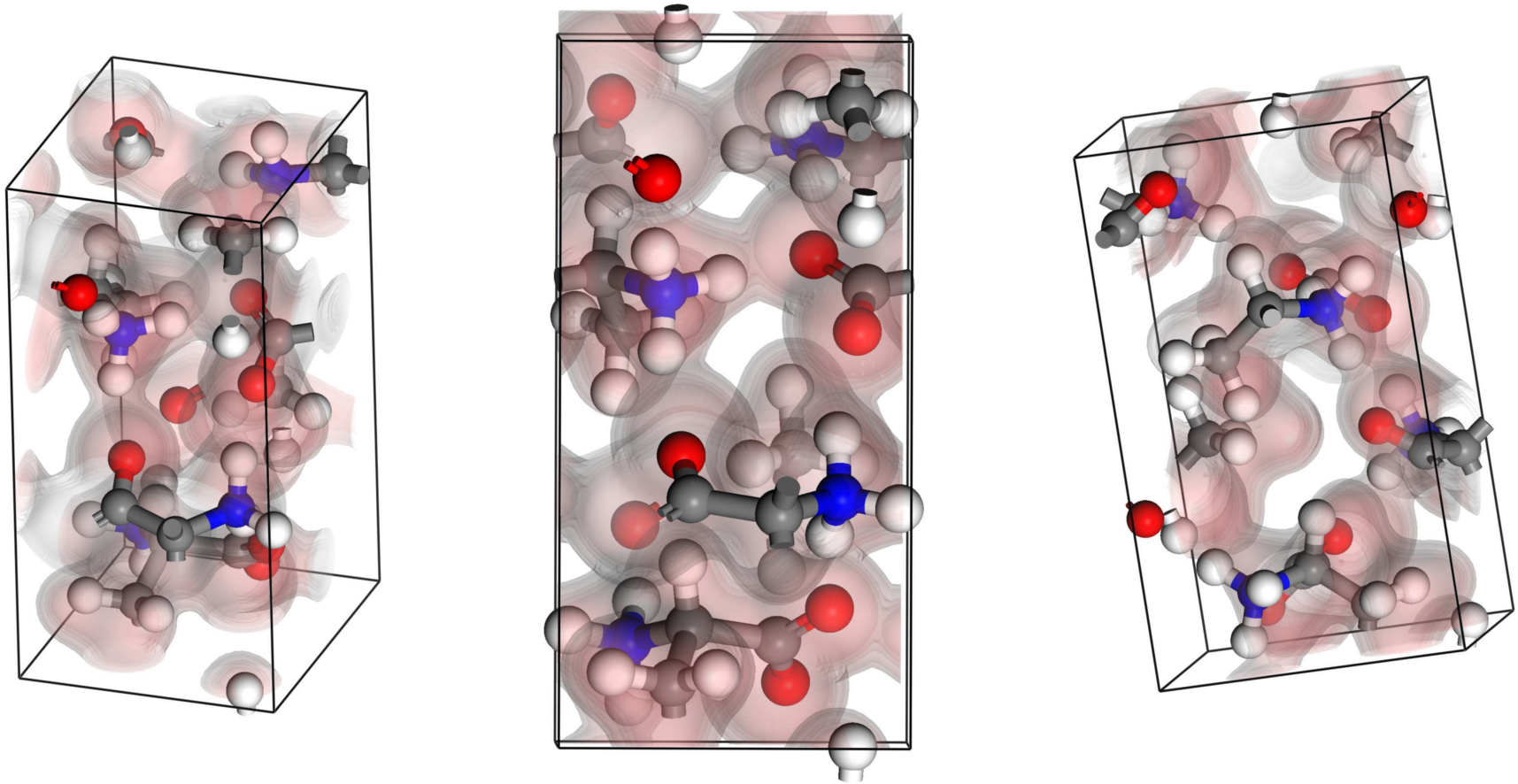


Figura 63: Isosuperfícies de densidade eletrônica.

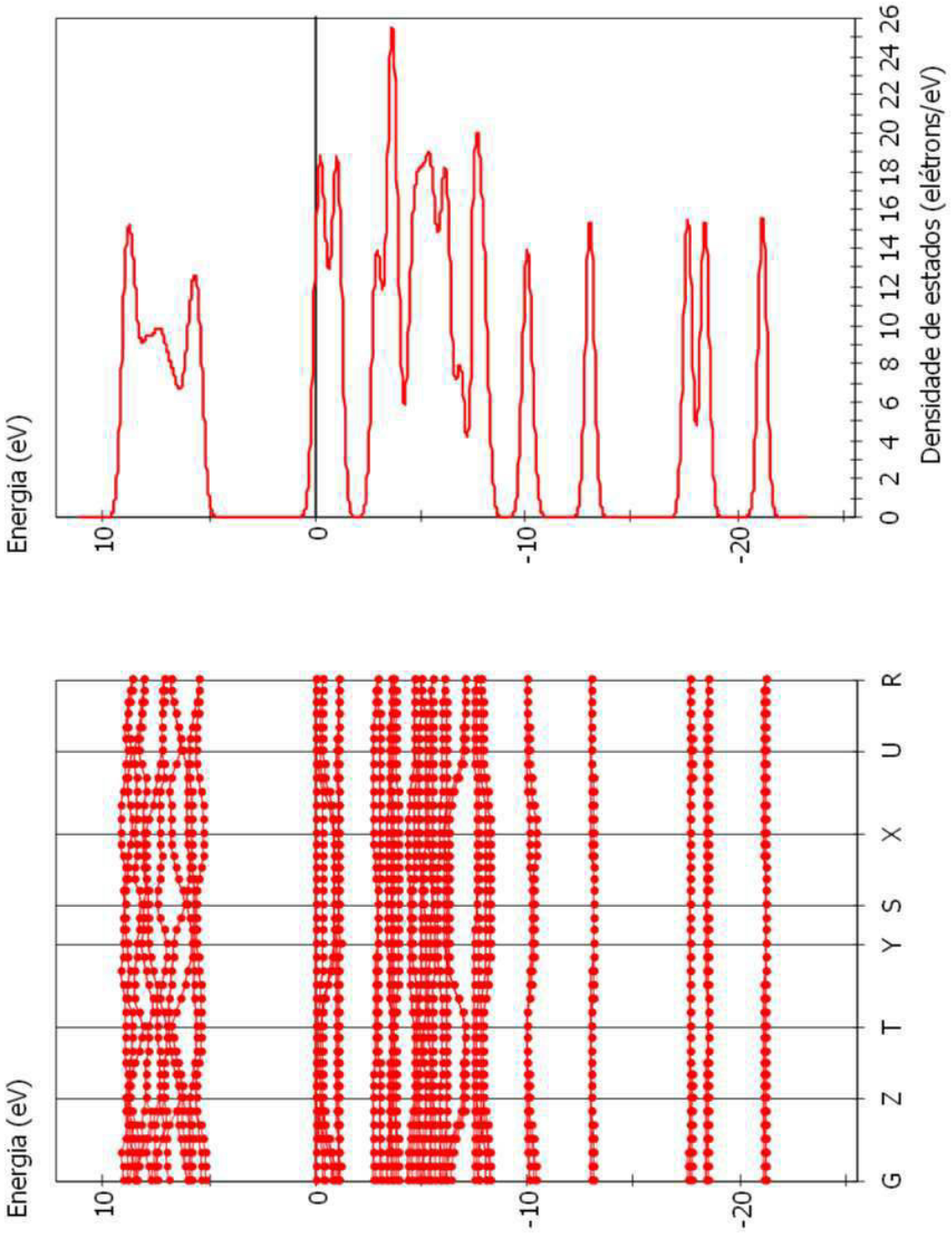


Figura 64: Estrutura de bandas e densidade de estados total.

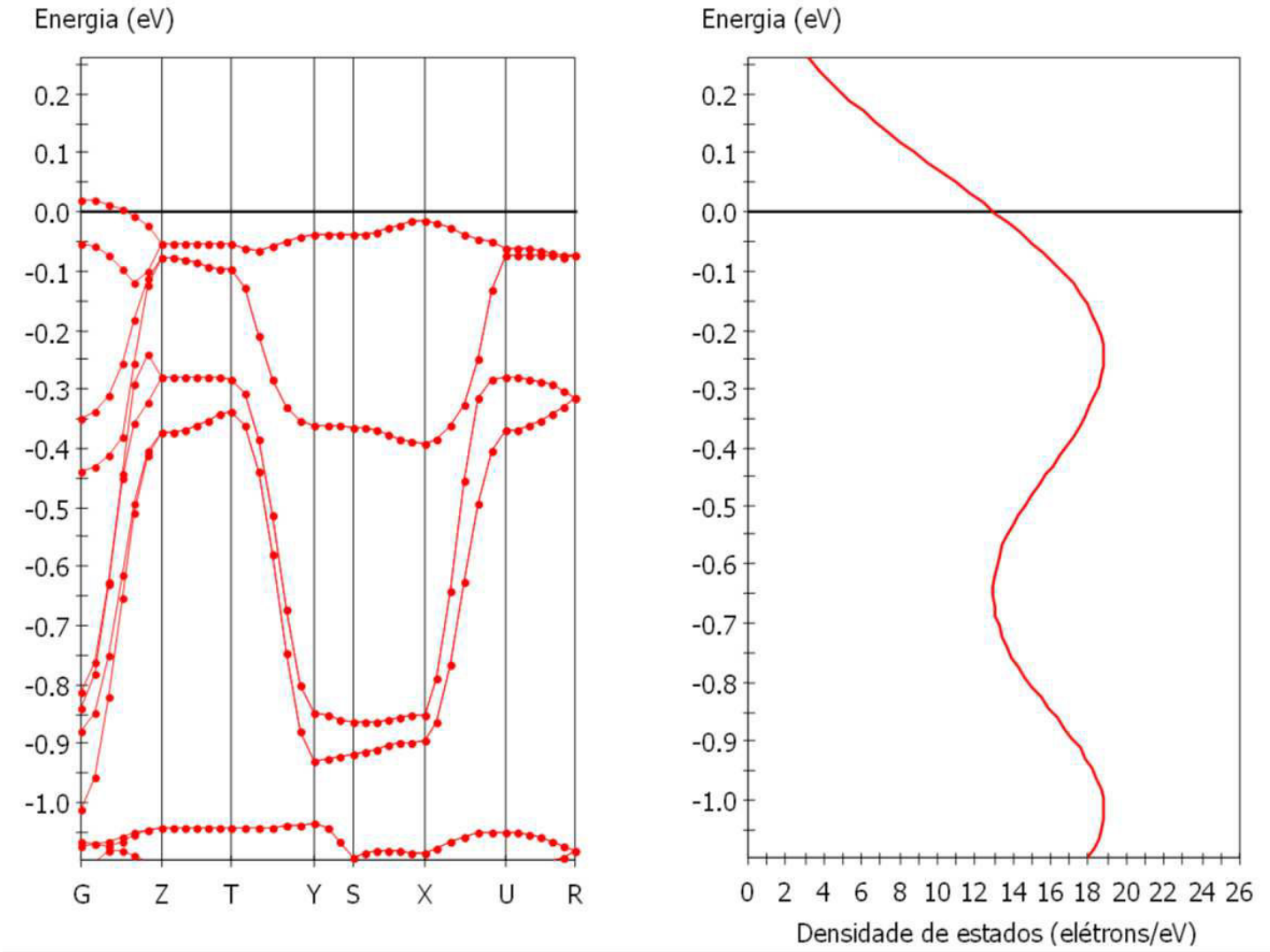


Figura 65: Estrutura de bandas - banda de valência e DOS total.

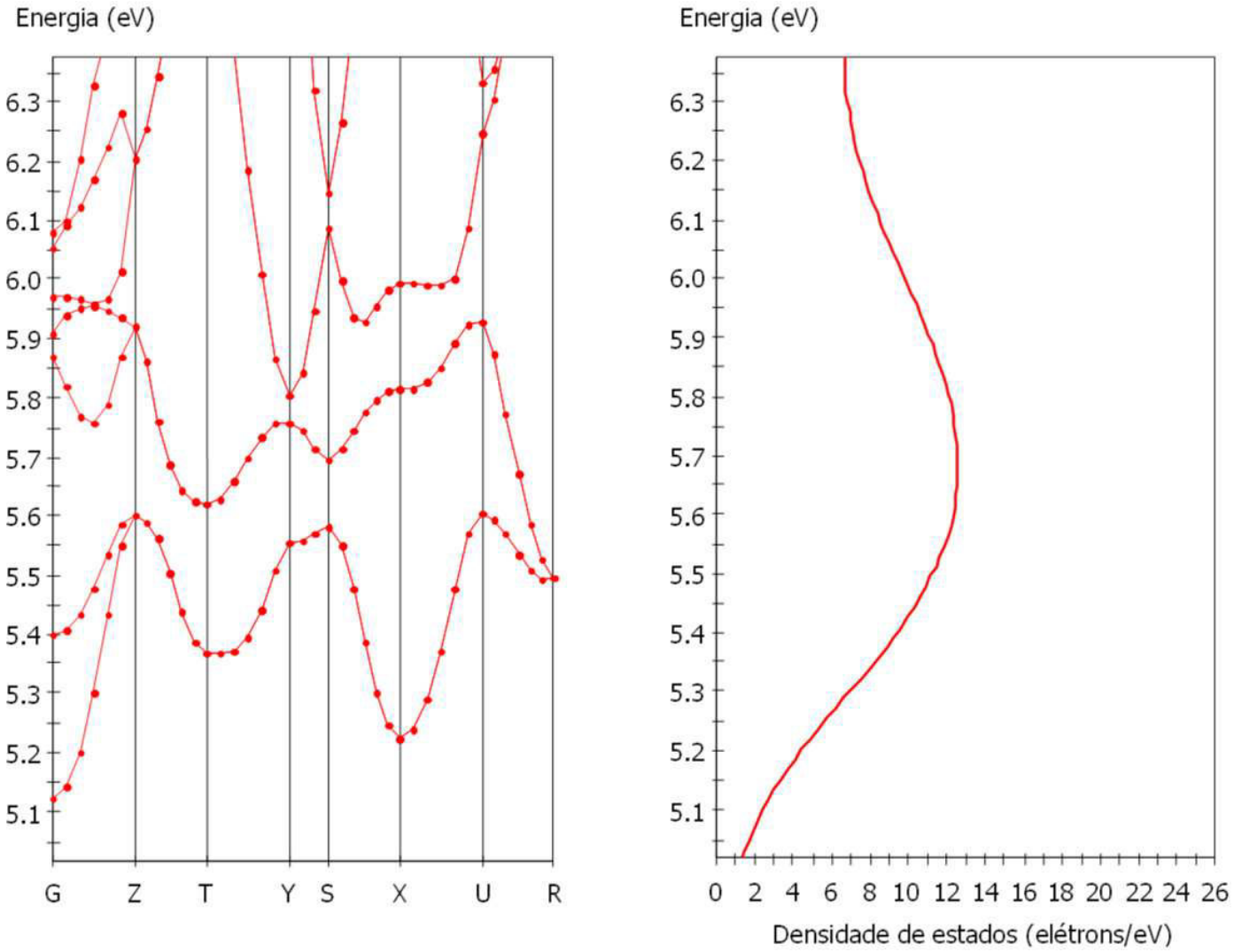


Figura 66: Estrutura de bandas - banda de condução e DOS total.

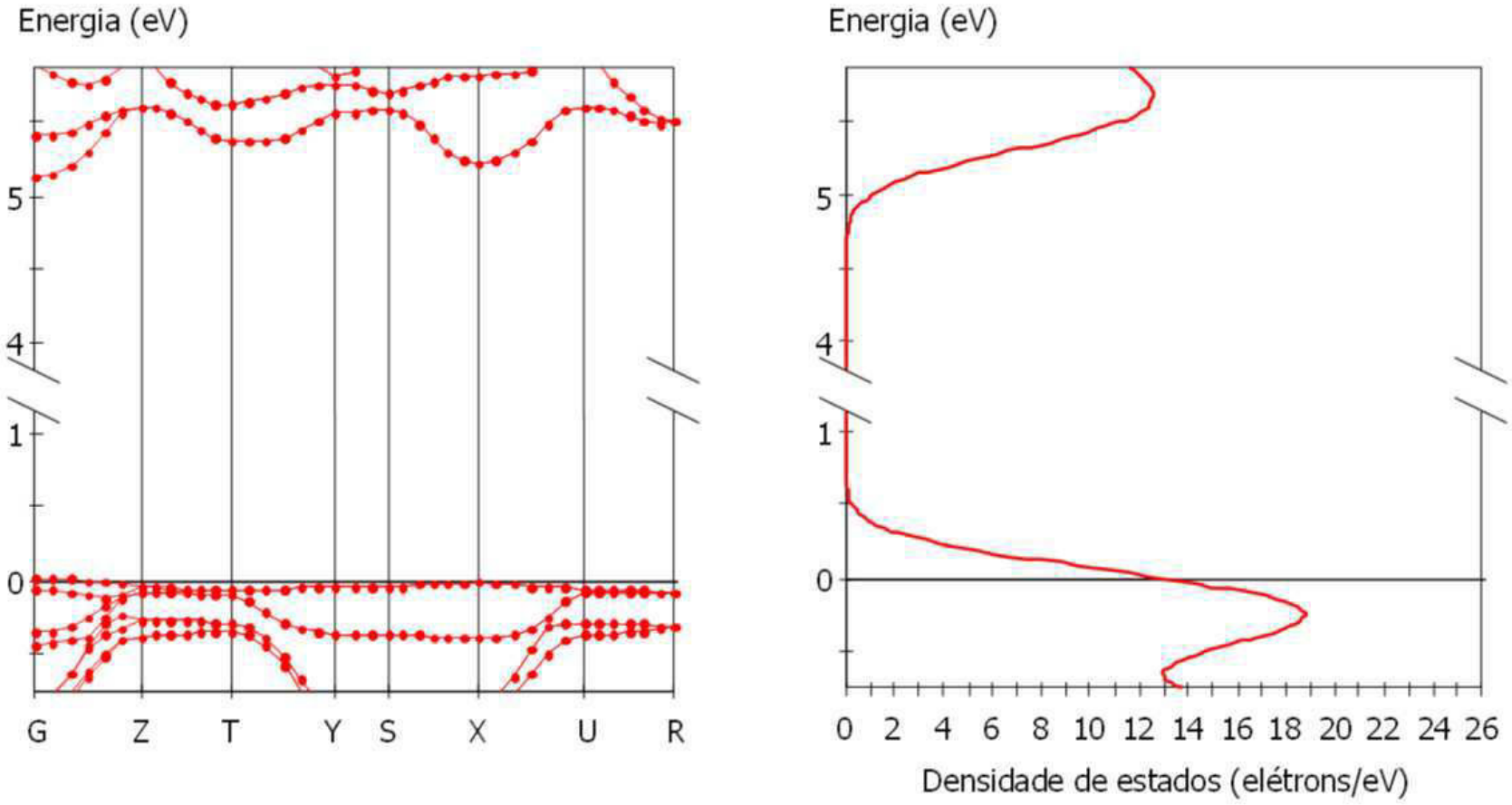


Figura 67: Estrutura de bandas - bandas de valência e condução.

3.4.1 Densidade de estados parcial

A densidade de estados parcial para os átomos de hidrogênio e carbono é mostrada na Fig. 68. A densidade de estados para os átomos de hidrogênio (que inclui apenas termos tipo s) apresenta regiões de maior intensidade entre as energias de -8 e -2.5 eV e entre 5 e 10 eV, ou seja, um pouco abaixo do topo da banda de valência e na base da banda de condução. Para os átomos de carbono, o mesmo padrão se repete, só que agora envolvendo estados do tipo p. Os estados s são mais intensos apenas em níveis profundos, abaixo de -10 eV. A seguir, na Fig. 69, acham-se indicadas as densidades parciais para o nitrogênio e os átomos de oxigênio. No caso do nitrogênio, existe um pico de intensidade na DOS do tipo p perto de -7 eV, e uma pequena contribuição do tipo p para a banda de valência. Um pico intenso do tipo s aparece em torno de -17 eV. Para os átomos de oxigênio, existe uma forte contribuição de elétrons p para a DOS no topo da banda de valência, como ocorreu também no cálculo CASTEP-LDA.

A Fig. 70 apresenta a DOS total, que deixa evidente o caráter dominante p dos elétrons no topo da banda de valência. A contribuição do tipo p no caso da base da banda de condução é da mesma ordem que a contribuição do tipo s. Na Fig. 71, as DOS para cada átomo de carbono revelam, no caso do carbono 1 (o qual se liga aos átomos de oxigênio) uma contribuição reduzida de caráter p para o topo da banda de valência (uma vez que os elétrons desse átomo são transferidos, em boa parte, para os átomos de oxigênio, repetindo o que foi observado no cálculo LDA). Existe também uma contribuição p relevante para um nível profundo, em torno de -17 eV. Já o carbono de número 2 apresenta um pico do tipo p mais intenso no topo da banda de valência, embora boa parte da contribuição com esse tipo de caráter esteja localizada em níveis mais baixos e em níveis um pouco acima do mínimo da banda de condução. Por fim, o carbono de número 3 possui pico associado a elétrons do tipo p perto de -5 eV, e pouca contribuição no topo da banda de valência (ao que parece, seus elétrons são em parte seqüestrados para o carbono 2).

Nota-se nas densidades de estado parciais dos átomos de oxigênio 1 e 2 (Fig. 72) como, novamente, as densidades são parecidas em forma, com o característico pico no topo da banda de valência associado a elétrons tipo p.

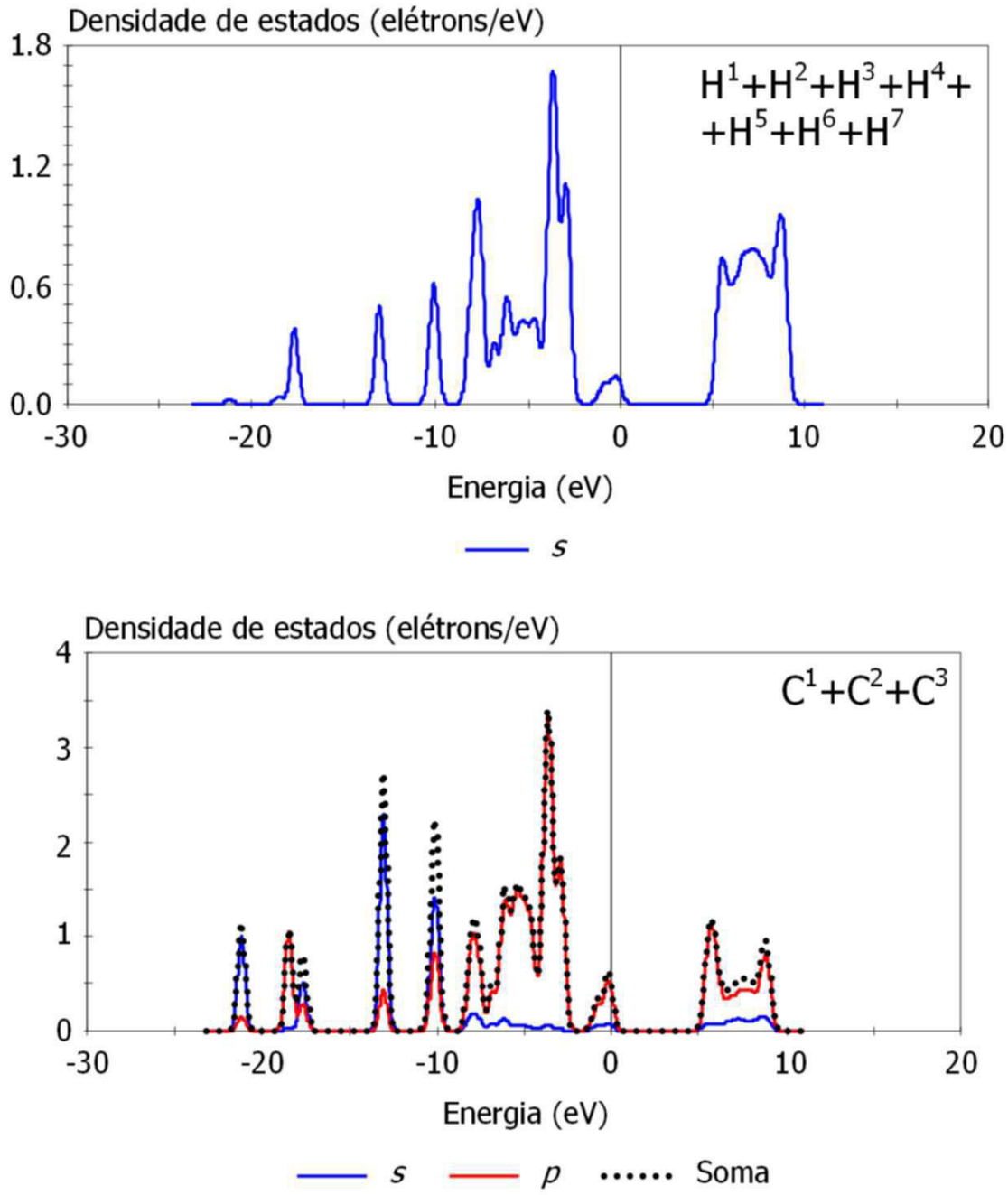


Figura 68: Densidade de estados parcial para átomos de hidrogênio e carbono da L-alanina.

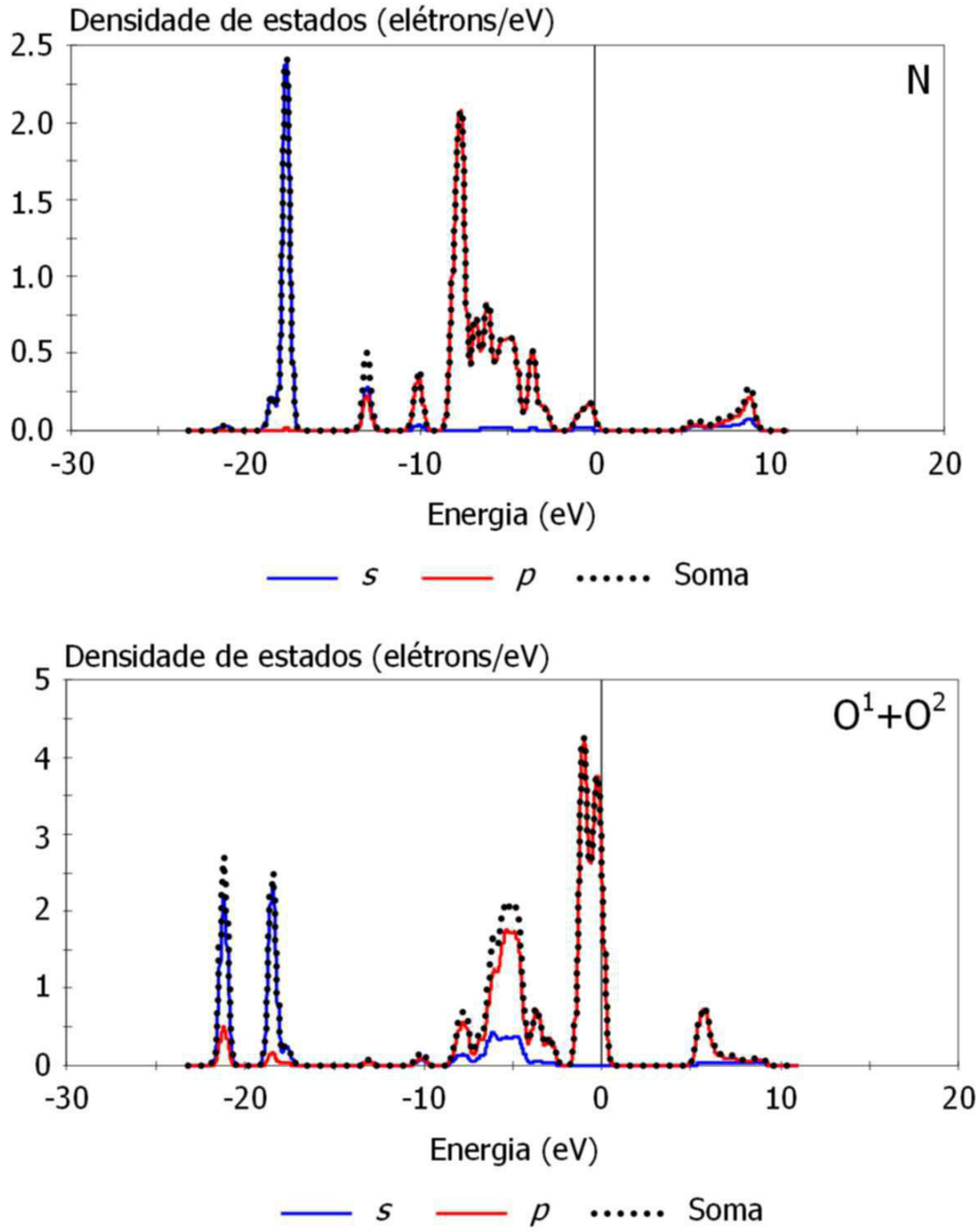


Figura 69: Densidade de estados parcial para nitrogênios e oxigênios da molécula de L-alanina.

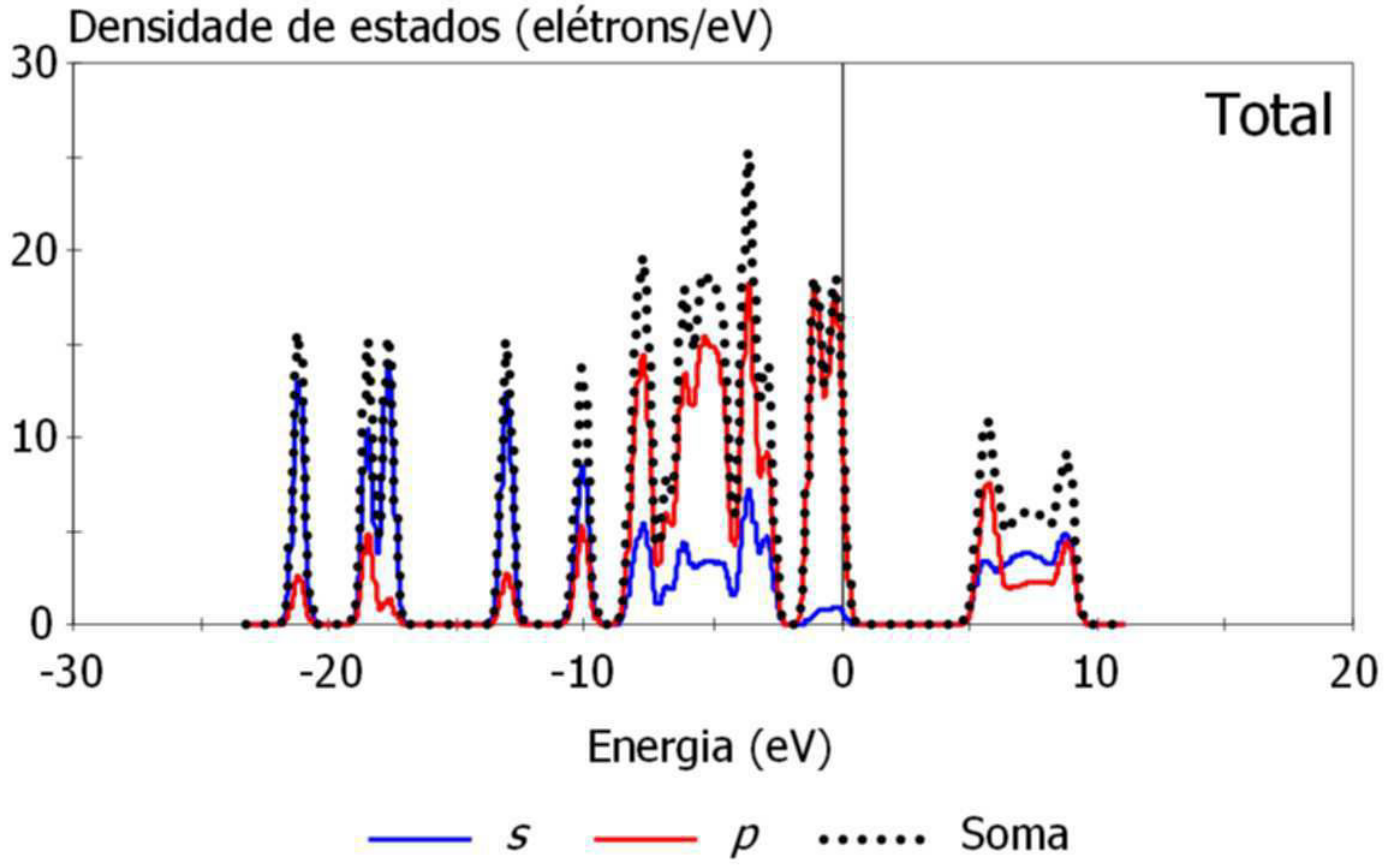


Figura 70: Densidade de estados parcial e total no cristal de L-alanina.

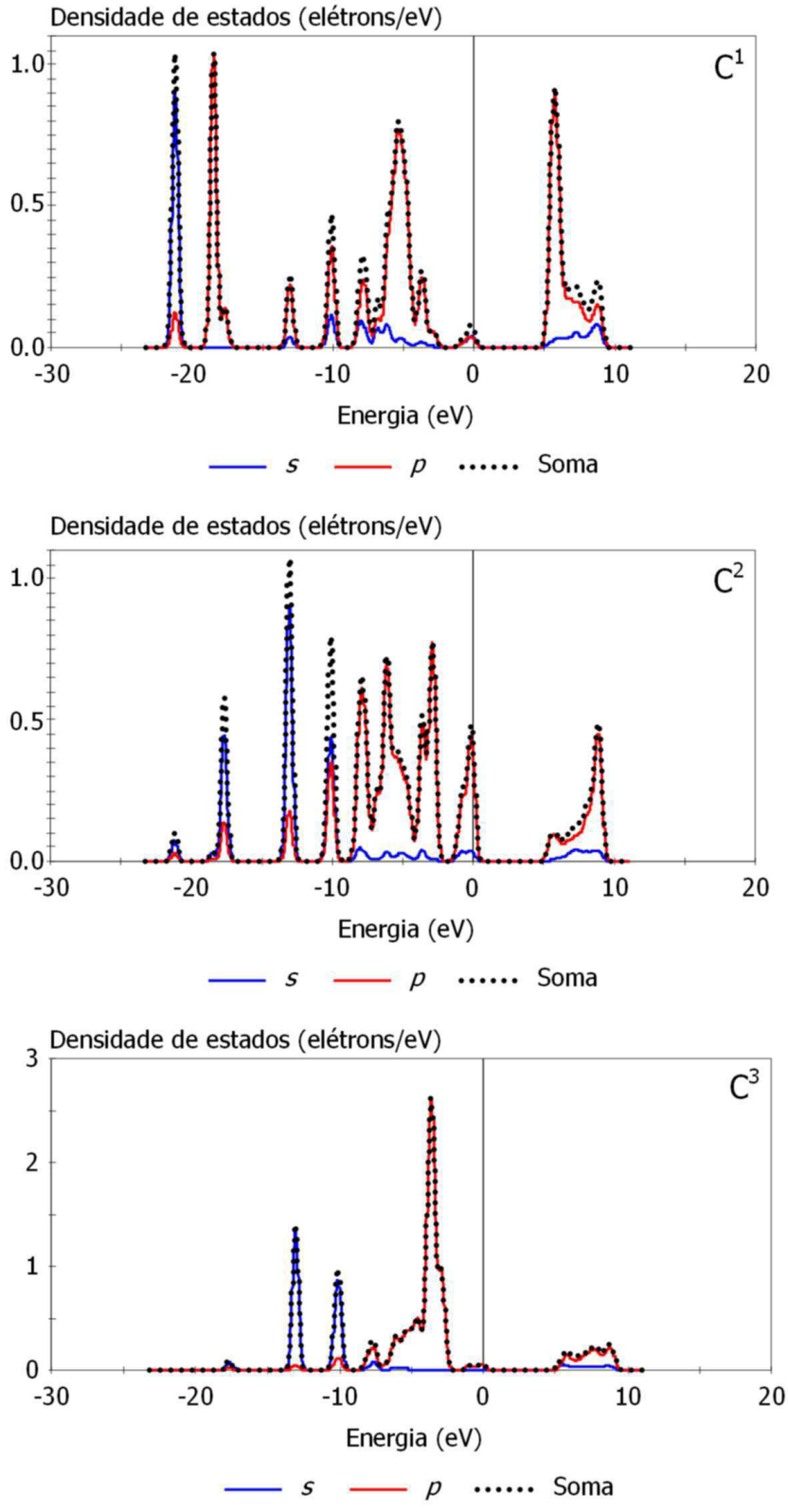


Figura 71: Densidade de estados parcial para átomos de carbono individuais.

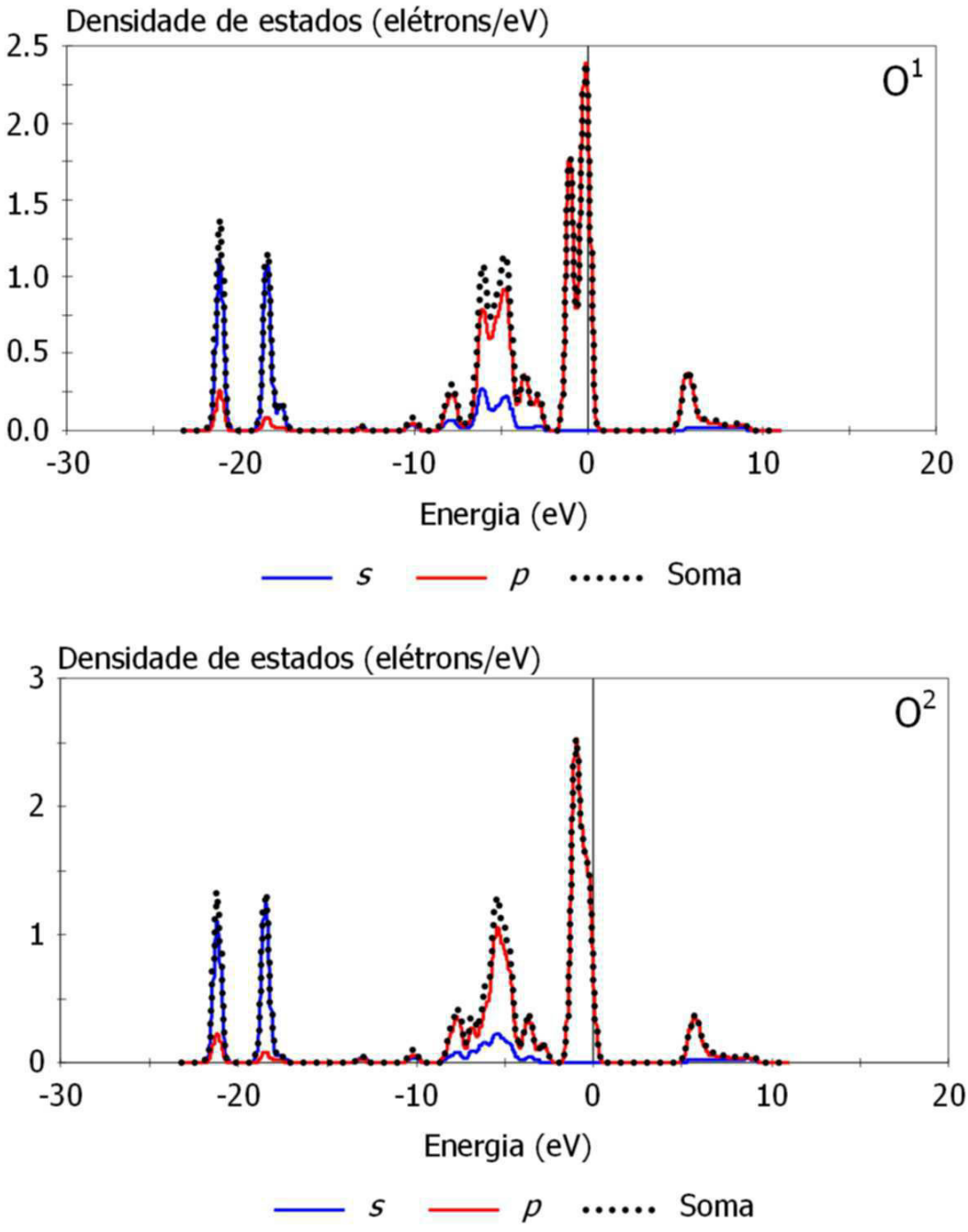


Figura 72: Densidade de estados parcial para átomos de oxigênio individuais.

3.4.2 Propriedades ópticas

A função dielétrica foi determinada para quatro situações de incidência (Fig. 73): em três a radiação incidente é polarizada e em uma simula-se uma amostra policristalina. A parte real da função dielétrica possui três picos característicos, que variam em intensidade conforme o estado de polarização. Já a parte imaginária, associada à absorção, possui valores significativos apenas no intervalo entre 5 e 18 eV. Para um comprimento de onda igual a 543 nm, a parte real da função dielétrica é 1.784, valor menor que o obtido no cálculo CASTEP-LDA. Na Fig. 74, são descritas as partes real e imaginária do índice de refração do cristal. A parte real atinge um mínimo perto de 17 eV independente da polarização da luz. Aparecem três máximos característicos tanto na parte real como na parte imaginária, quase nas mesmas posições, e um quarto pico.

Vale lembrar aqui que tal estrutura de picos em todos os espectros aqui calculados, tanto via LDA como GGA, depende do *smearing* de energia escolhido. No caso dos resultados apresentados na presente tese, o valor adotado para o *smearing* de energia foi de 0.5 eV. Um *smearing* menor revelaria uma estrutura mais detalhada, considerando o número enorme de transições possíveis entre as bandas de valência e condução. De qualquer maneira, os picos que aparecem visivelmente nos gráficos aqui desenhados são certamente os mais relevantes.

O índice de refração para uma amostra policristalina considerando um comprimento de onda de 543 nm é igual a 1.34, valor também menor que o calculado através da aproximação LDA, e bem menor que o valor experimental (igual a 1.54 [138]).

A Fig. 75 contém o espectro de absorção, que apresenta 5 picos principais de intensidades dependentes do tipo de polarização da radiação incidente. A absorção é menos intensa para luz polarizada ao longo da direção 001. Na amostra policristalina, os picos característicos aparecem em 7, 10, 13 e 14 eV. Como no cálculo LDA, a intensidade de absorção só é significativa entre as energias de 5 e 20 eV. A refletividade, pos sua vez, é indicada na Fig. 76, e atinge valores menores que os do cálculo CASTEP-LDA, mal passando de 0.10, especialmente na amostra policristalina. 5 picos característicos variam de intensidade conforme a polarização. Por exemplo, para luz incidente com polarização 100, o pico mais bem definido possui energia mais baixa, e os dois picos mais intensos são bem próximos. Já para a luz que incide com polarização 001, o segundo pico é mais bem definido e mais intenso.

A condutividade óptica e a função perda (Figs. 77 e 78) comportam-se como se segue.

Para a parte real da condutividade óptica, existem 4 picos característicos que variam em intensidade e largura conforme o estado de polarização da radiação incidente. A parte imaginária assume valor negativo para energias até 11 eV, tornando-se positiva a partir deste valor. O máximo da parte real fica por volta de 12 eV. Para a função perda existe uma anisotropia, com a direção de polarização 001 exibindo um pico menos intenso que o observado para as outras direções.

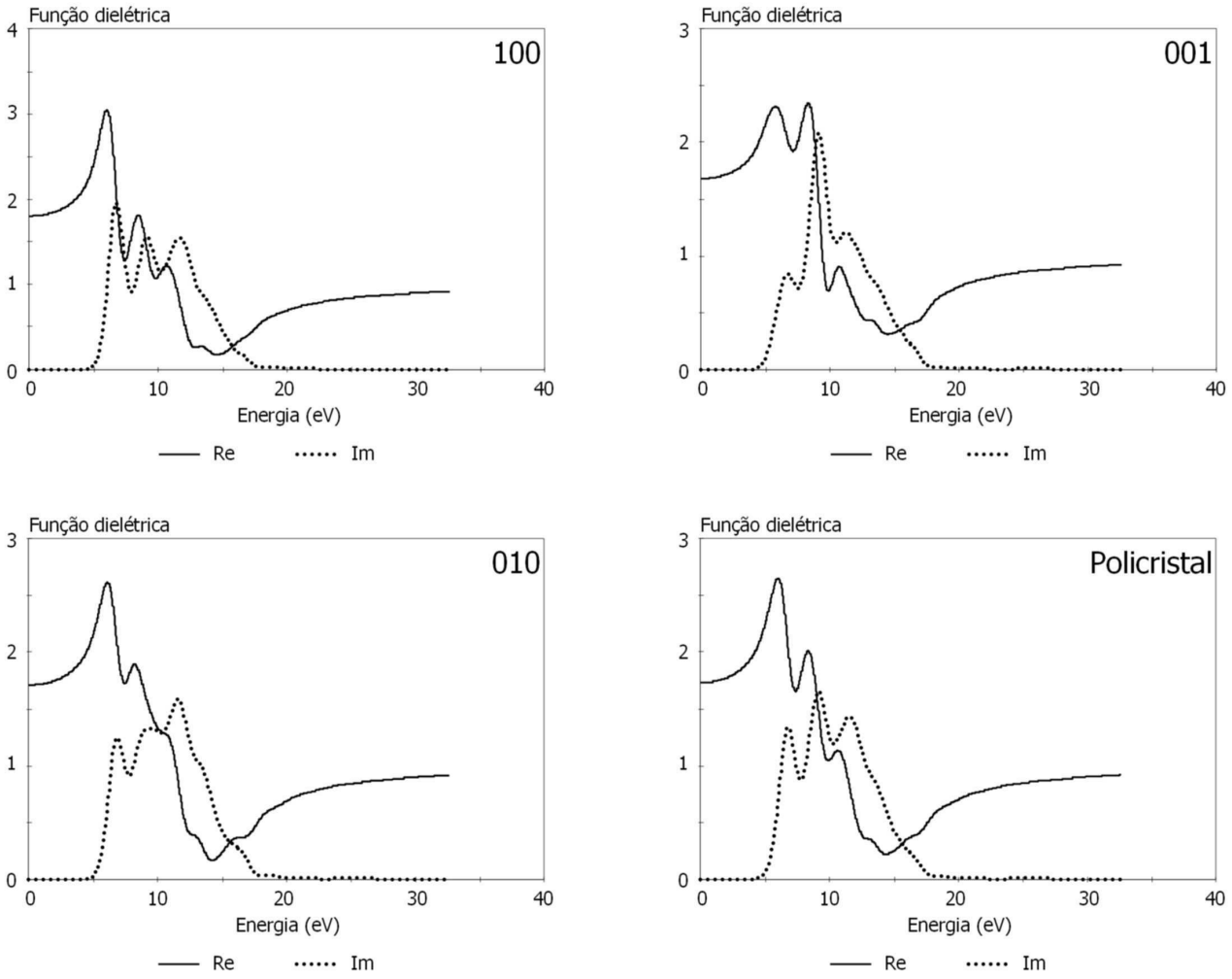


Figura 73: Propriedades ópticas: função dielétrica. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina.

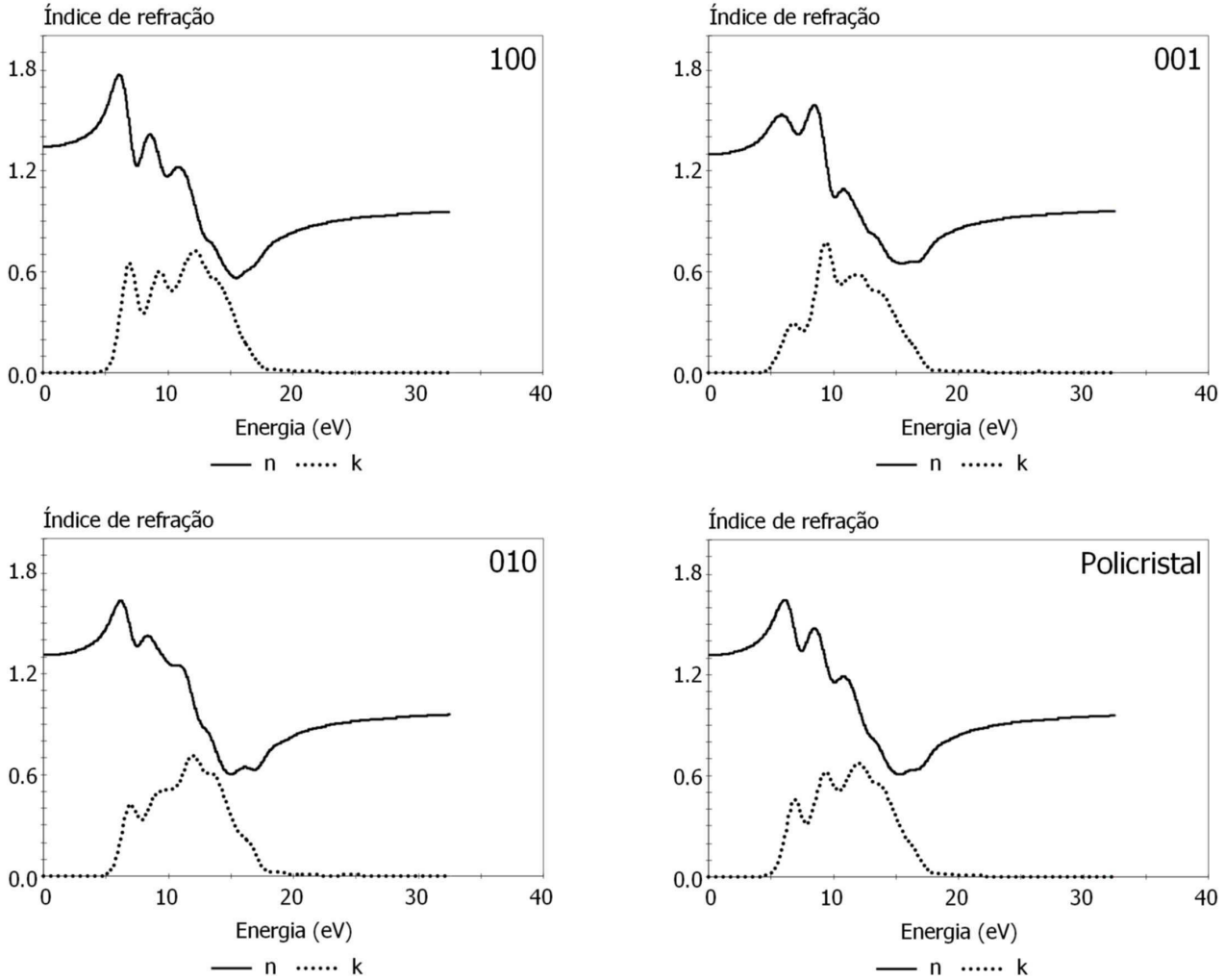


Figura 74: Propriedades ópticas: índice de refração. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina.

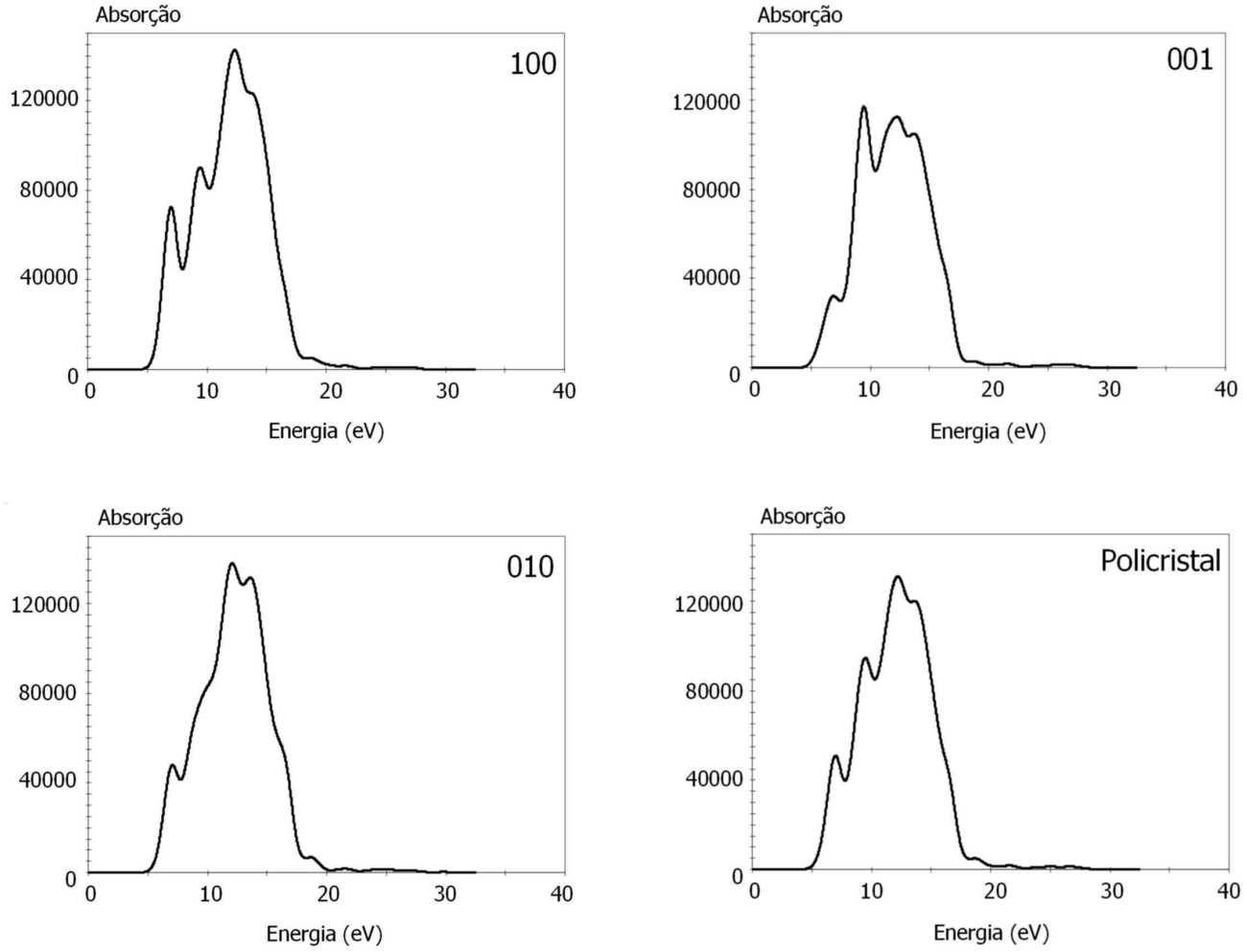


Figura 75: Propriedades ópticas: absorção. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina.

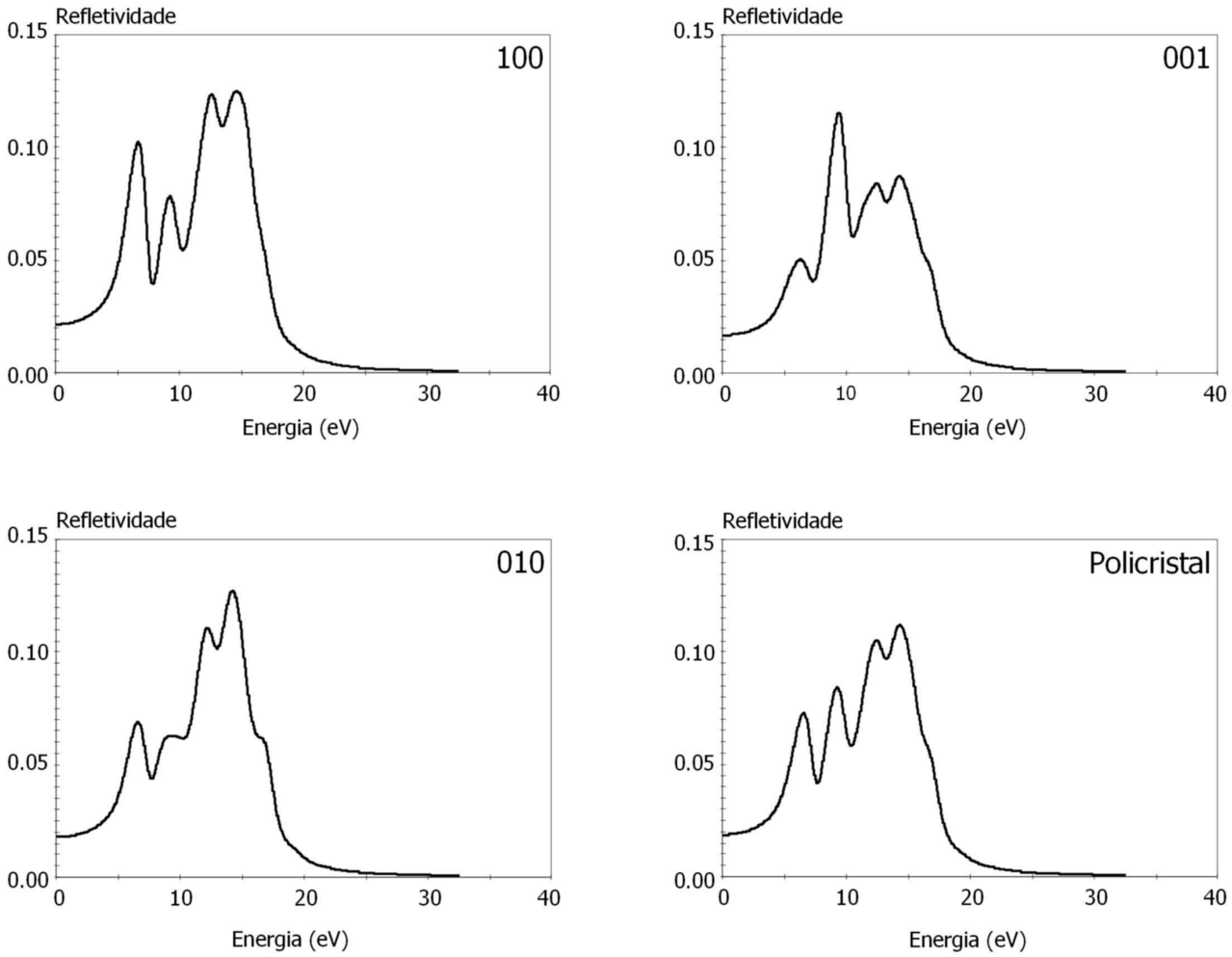


Figura 76: Propriedades ópticas: refletividade. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina.

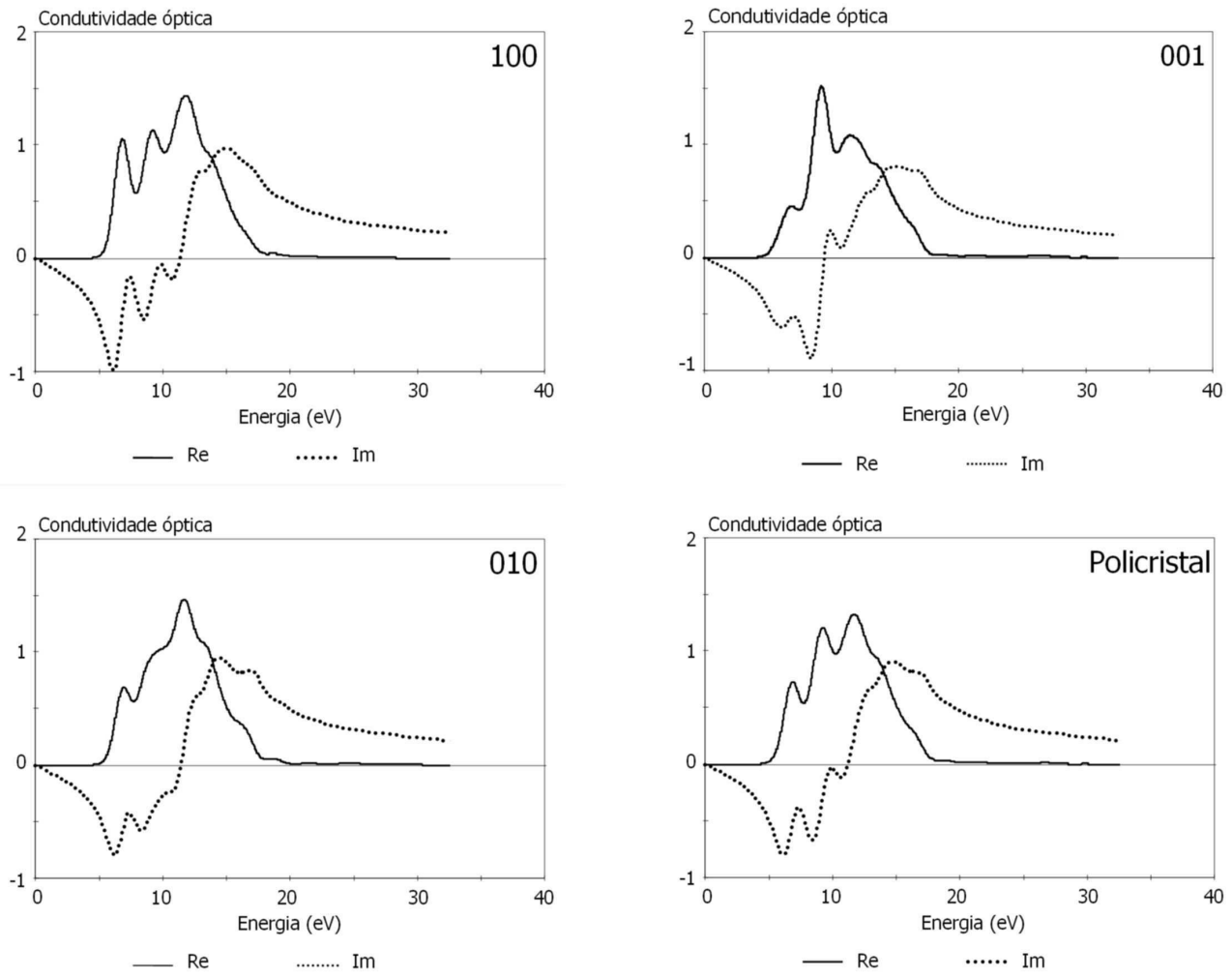


Figura 77: Propriedades ópticas: condutividade óptica. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina.

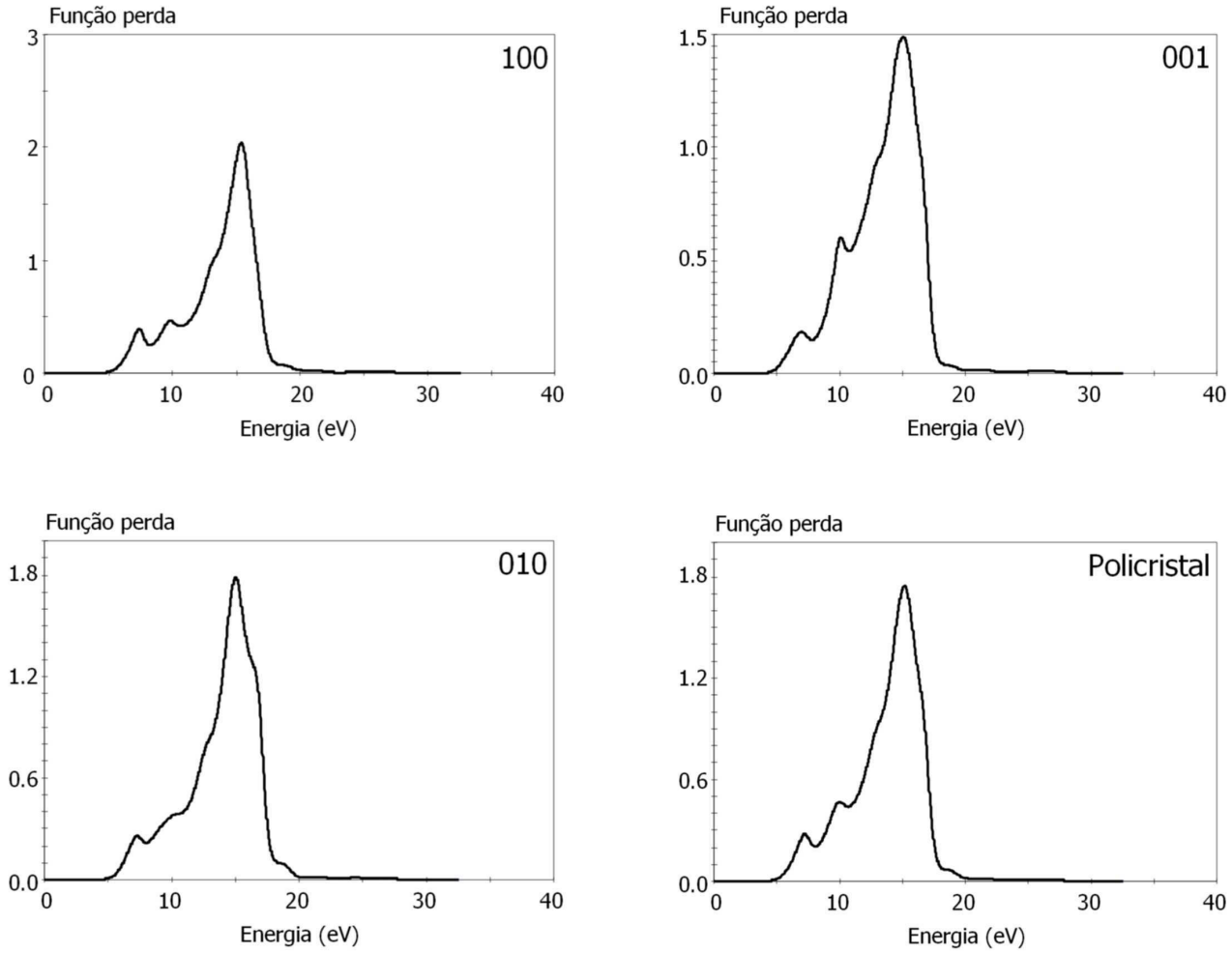


Figura 78: Propriedades ópticas: função perda. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina.

3.5 Luminescência do cristal de L-alanina

O espectro de fotoluminescência típico da L-alanina num intervalo de temperaturas entre 4 e 300 K é indicado na Fig. 79. Os picos são largos e compreendem a região entre o laranja e o ultravioleta (2.05 eV a 3.60 eV). Ao invés de uma linha espectral característica bem suave, aparece certo grau de estruturação. O pico mais intenso ocorre para a energia de 3.10 eV, e se torna mais pronunciado sem mudar de posição quando a temperatura diminui. Podem ser detectados também picos mais fracos em torno de 3.43 eV, 2.75 eV e 2.50 eV, com os picos situados no espectro visível obedecendo a uma dependência com a temperatura similar à do pico mais intenso. O pico em 3.43 eV continua bem estreito quando a temperatura cai, indicando que não há fônons envolvidos na formação desta linha. Nota-se que por volta de 50 K existe uma mudança na relaxação dos estados eletrônicos que se deve a mudanças no acoplamento dos elétrons aos diferentes modos da rede. Os modos de vibração dos cristais de L-alanina possuem baixa energia (desvios de Raman menores que 500 cm^{-1}), mas os modos moleculares possuem energias maiores (o desvio de Raman dos modos de *stretching* envolvendo átomos de hidrogênio é de cerca de 3000 cm^{-1} [188]. Ver também resultados do capítulo 2). Isto sugere que os picos na região visível do espectro podem ser associados a processos ligados à rede, enquanto o pico no ultravioleta pode ser devido à relaxação de estados moleculares excitados.

Os picos de luminescência em 2.50 eV, 2.75 eV e 3.10 eV são bem largos e possuem energias menores que o *band gap* medido através de absorção (5.05 eV). A luminescência no visível pode ser associada a processos de natureza excitônica envolvendo fônons ligados a estados cujos níveis de energia (E_l para os níveis próximos da banda de valência, E_d para os próximos da banda de condução) encontram-se dentro do *gap*, tais como níveis de polaron e defeitos que aprisionam portadores [189]. $E_l + E_d = 1.96$ eV para o pico de luminescência mais intenso a 3.10 eV (níveis rasos); $E_l + E_d = 2.31$ eV para o pico de luminescência em 2.75 eV e $E_l + E_d = 2.56$ eV para o pico em 2.50 eV (níveis mais profundos). O mecanismo relacionado a polarons é sugerido pelo fato de as bandas de condução em U e Γ no cálculo ABINIT-LDA serem planas, enquanto o mecanismo de impurezas aprisionadoras é uma conseqüência do controle limitado do crescimento do cristal via evaporação. Para esses mecanismos, os fônons da rede devem contribuir com o alargamento das linhas espectrais (o qual aparece claramente na Fig. 79), suavizando os picos na região do visível quando aumenta a temperatura.

Para reforçar a hipótese do mecanismo polarônico de emissão, foram feitos vários cálculos *ab initio* (funcional LDA PWC [190]) usando o programa DMOL3 [191, 192, 193],

usando como ponto de partida seqüências de zwitteríons em série obtidas a partir da estrutura cristalina convergida no cálculo ABINIT-LDA. Os resultados aparecem nas Figs. 80 e 81. Percebe-se que a transição HOMO-LUMO envolve transferência eletrônica de um extremo para o outro da cadeia de aminoácidos. Durante tal transição, o elétron deve perturbar toda a extensão da cadeia, deslocando moléculas e transferindo energia para a rede cristalina.

O pico estreito em 3.43 eV pode ser associado a transições LUMO → HOMO de estados quânticos das moléculas de L-alanina fracamente interagentes. Os cristais de L-alanina são mantidos por seis ligações de hidrogênio entre os íons amônia e carboxilato. Observando atentamente a figura do cristal, e considerando a posição do *band gap* no espaço recíproco, para o ponto U na zona de Brillouin, a ligação de hidrogênio entre os íons amônia e carboxilato aponta ao longo da direção [101], ou seja, ao longo da direção que fica exatamente no meio entre os eixos c e a. Configurações de estado fundamental e excitado associadas com moléculas de L-alanina que interagem fracamentede modo pouco intenso são, ao que parece, responsáveis pelas transições intramoleculares de natureza excitônica responsáveis pelo pico estreito da luminescência [189]. Para checar tal atribuição, foram feitos cálculos *ab initio* para as transições vertical e adiabática entre o estado fundamental e estados excitados de uma molécula de L-alanina simples na conformação zwitteríon, usando o método de Hartree-Fock juntamente com cálculos de excitação simples CIS e o conjunto de base 6-31G(d) por meio do pacote Gaussian03 [159]. Os resultados revelaram duas importantes excitações verticais a partir do estado fundamental (GS) para um tripleto ^{3}A em 6.36 eV, e para um singleto ^{1}A em 7.41 eV. Após a relaxação dos dois estados excitados, encontraram-se as excitações adiabáticas relacionadas com os resultados de fotoluminescência: a energia de excitação ^{3}A → GS cai para 4.83 eV e a energia ^{1}A → GS diminui para 5.01 eV em tais transições. Nota-se que o estado tripleto corresponde a uma transição do estado HOMO para os dois estados virtuais de energia mais baixa, enquanto o singleto corresponde a uma transição dos dois estados de energia mais alta ocupados.

Existe uma contribuição de 54% do orbital HOMO para os estados virtuais de menor energia. Considerando que as interações via ligação de hidrogênio entre várias cadeias de zwitteríons mencionadas anteriormente não foram levadas em conta no cálculo e que cálculos de Hartree-Fock tendem a superestimar as energias de excitação (por conta da falta de correlação eletrônica), pode-se inferir que o pico de luminescência observado em 3.43 eV é atribuível a essas duas transições, e também parte do pico de luminescência em 3.10 eV.

Os cálculos com seqüências do aminoácido L-alanina aqui realizados revelam que existe uma tendência de diminuição do *gap* HOMO-LUMO à medida que aumenta o número de moléculas (2.55 eV para uma única molécula, 0.87 eV para duas moléculas em série, 0.73 eV para três moléculas e 0.69 eV para quatro moléculas). É também digno de nota que ramificações e interações entre cadeias foram recentemente consideradas muito importantes na determinação das propriedades eletrônicas de cristais de polímeros [194].

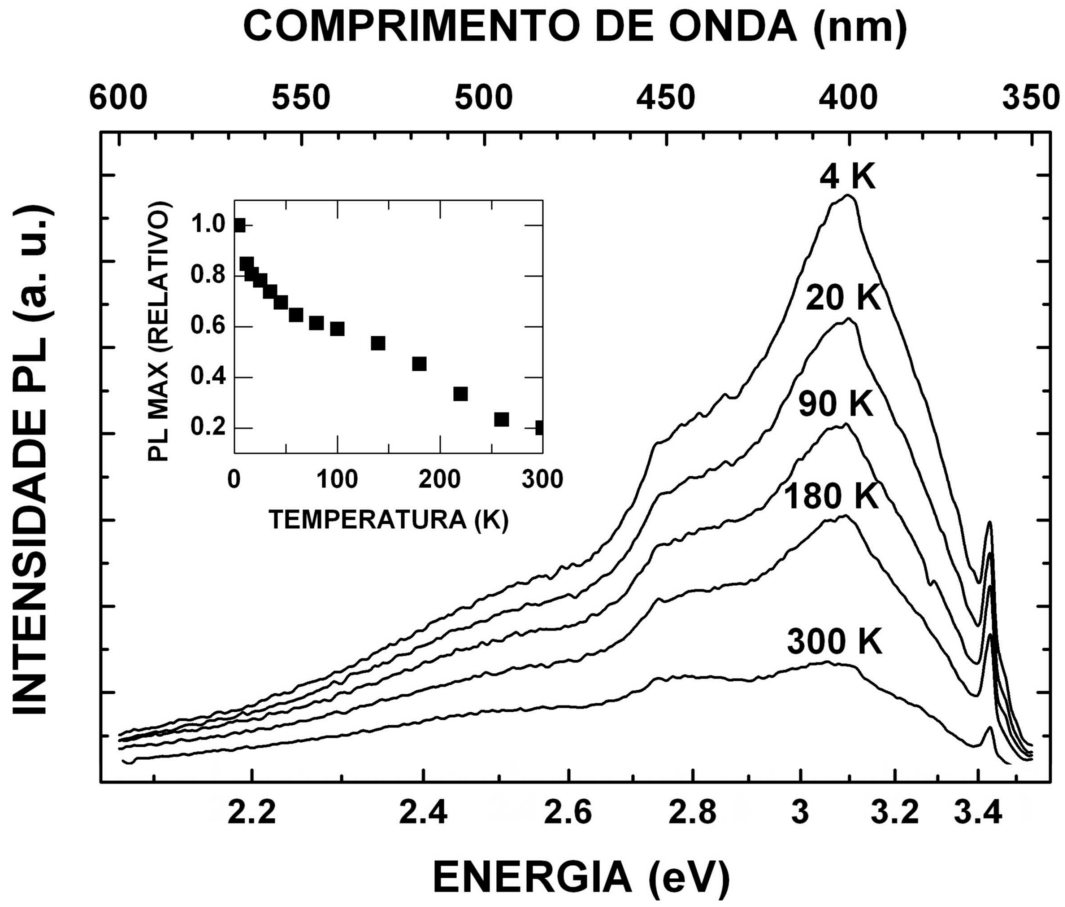


Figura 79: Fotoluminescência do cristal de L-alanina ortorrômbico medida a 4 K, 20 K, 90 K, 180 K e 300 K. O *inset* mostra a dependência com a temperatura do pico máximo de fotoluminescência (normalizado), que se localiza em 3.1 eV.

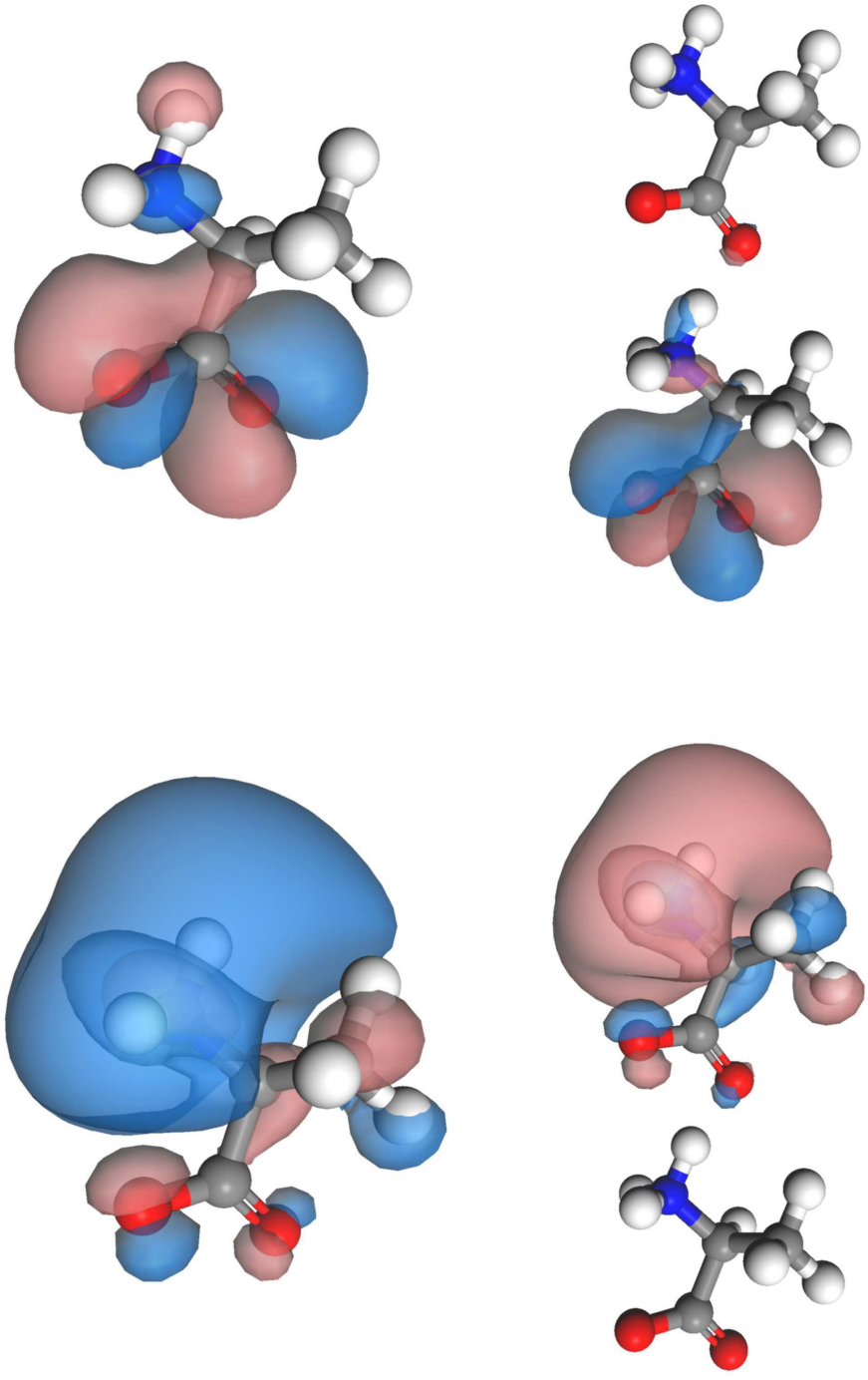


Figura 80: Isosuperfícies de amplitude máxima dos orbitais HOMO (acima) e LUMO (abaixo) para uma e duas moléculas de L-alanina em série.

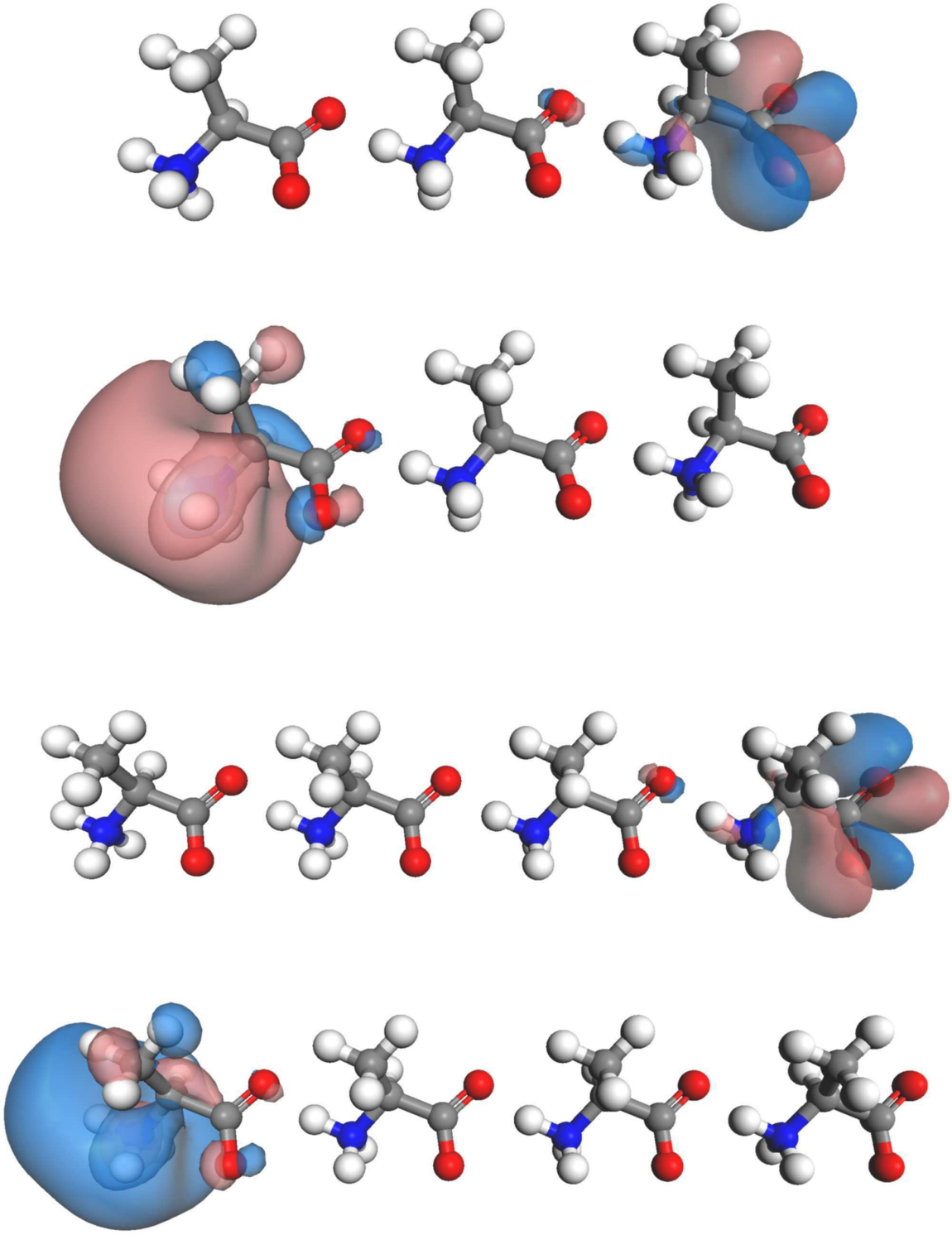


Figura 81: Três e quatro moléculas de L-alanina em série com respectivos orbitais HOMO e LUMO (de cima para baixo, a seqüência é HOMO-LUMO, HOMO-LUMO).

3.6 Dopagem do cristal com Mn^{2+}

A emissão de luz a partir de materiais orgânicos e inorgânicos é um aspecto fundamental para inúmeras aplicações tecnológicas, notavelmente no caso da optoeletrônica baseada em semicondutores e em marcadores biológicos ópticos. Reduzir ou aumentar a fotoluminescência é crucial para o projeto de dispositivos emissores de luz. Sabe-se que a inclusão de dopantes pode modificar consideravelmente as propriedades de fotoluminescência de um material. Por exemplo, foi observada a diminuição da fotoluminescência de filmes finos do oligômero vinileno fenileno em até 30%-50% quando ocorre o depósito de átomos de Ca ou quando há aumento na temperatura e na desordem estrutural [195, 196]. A luminescência de semicondutores magnéticos diluídos para aplicações em spintrônica [197] pode ser aumentada ou diminuída dependendo dos níveis de dopagem de Mn [198, 199]. Aminoácidos aromáticos são responsáveis pela fluorescência em proteínas, e podem ser seletivamente introduzidos como marcadores através de métodos químicos ou genéticos. A interação dos aminoácidos com íons metálicos pode produzir uma forte atenuação da fluorescência [200].

Por outro lado, íons metálicos são importantes para a funcionalidade e o dobramento de metaloproteínas. Sua disponibilidade biológica é controlada no nível celular a fim de evitar excessos prejudiciais. A pesquisa sobre os princípios que governam a ligação de íons a sítios de proteínas ainda está no início [34], e um passo básico para a sua compreensão é estudar cristais de aminoácidos dopados com metais. Experimentos de espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (*Electron Paramagnetic Resonance* - EPR) mostraram que o manganês é incorporado em cristais de L-alanina na forma de íons Mn^{2+} [36, 41]. Recentemente, foi demonstrado que existe um limiar na concentração de dopagem com manganês ($MnCl_2 \gtrsim 3\%$ na solução-mãe de crescimento), após o qual a formação de *clusters* de Mn^{2+} se torna possível [201]. Além disso, o espectro de fotoluminescência de cristais de L-alanina não-dopados, visto na seção anterior, apresenta amplo e estruturado, com picos associados a processos de natureza excitônica envolvendo interações com a rede cristalina (polarons, defeitos operando como centros de aprisionamento de portadores), o que torna interessante considerar os efeitos de impurezas metálicas sobre suas principais características.

Diversos efeitos físicos da dopagem de cristais de L-alanina com manganês foram estudados por Pinheiro [140] em sua dissertação de mestrado. Cristais de L-alanina foram crescidos através da lenta evaporação de soluções-mãe aquosas com concentrações de $MnCl_2$ variando entre 1% e 10%. Medidas de fotoluminescência foram efetuadas a

300 K em amostras sem e com dopagem usando a linha de 325 nm de um laser He-Cd focalizado num *spot* de 500 μm de diâmetro, usando o mesmo equipamento usado para a fotoluminescência da L-alanina pura (ver seção anterior). Também foram feitas medidas de difração de raio-X usando pó das amostras por meio de um difratômetro RIGAKU DMAXB ($\lambda = 1.54056$ Å) para correlacionar o início de uma forte redução na intensidade da fotoluminescência com a ocupação de múltiplos sítios intersticiais de uma mesma célula unitária por íons Mn^{2+}, que provoca alguma deformação na rede cristalina.

O espectro de luminescência das amostras sem e com dopagem aparece na parte superior da Fig. 82. Um baixo nível de dopagem ($\leq 3.0\%$) não modifica o padrão de luminescência como um todo, uma vez que os picos de luminescência em torno de 3.43 eV, 3.10 eV, 2.75 eV e 2.50 eV permanecem. No entanto, ocorre diminuição na intensidade desses picos. Ao se aumentar a dopagem, os principais efeitos são enumerados a seguir.

- A taxa de diminuição da intensidade da luminescência reduz-se com o aumento na concentração do dopante.
- A intensidade do pico estreito de luminescência em 3.43 eV (associado a transições intramoleculares) é reduzida apreciavelmente, quase desaparecendo para um nível de dopagem de 10%.
- Os picos em torno de 3.10 eV e 2.75 eV apresentam melhor resolução (menor largura) e desviam para direções opostas, o primeiro para energias menores e o segundo para energias maiores.
- O pico em 2.50 eV é eliminado para níveis de dopagem mais elevados.

Na parte inferior da Fig. 82, vê-se que a intensidade integrada de fotoluminescência é dramaticamente reduzida (*quenching*) – notem-se os círculos. Uma redução maior que 65% na intensidade de fotoluminescência é obtida com 5% de dopagem (quadrados). Esta redução é maior que a observada para filmes finos do oligômero fenileno vinileno devido a deposição de cálcio [195], e a desordem estrutural ou a diminuição de temperatura [196]. Existem dois regimes de *quenching* da luminescência nos cristais de L-alanina dopados com Mn: o primeiro, para concentrações de $MnCl_2 < 3\%$, no qual a taxa de aumento do *quenching* é mais rápida (ver as linhas guia tracejadas na parte inferior da Fig. 82); o segundo, para concentrações de $MnCl_2 \geq 3\%$, situação na qual a taxa de aumento do *quenching* é pequena (ver linhas pontilhadas da Fig. 82). Esta mudança de comportamento é associada ao momento em que vários sítios intersticiais numa mesma

célula unitária de L-alanina são ocupados por um átomo de Mn para concentrações de $MnCl_2$ maiores que 3%, o que pode ser notado também através da variação percentual da deformação do volume da célula unitária obtida a partir de medidas de difração de raios X (ver Tabela 70). O *onset* desta ocupação múltipla foi demonstrado através de medidas EPR [201].

$MnCl_2$	1%	2%	3%	5%	7%	10%
ε (%)	0.07868	0.19093	0.24761	0.60975	1.0380	1.7490

Tabela 70: Deformação percentual no volume da célula unitária ε provocada pela dopagem da L-alanina com Mn em função da concentração percentual de $MnCl_2$ na solução-mãe.

O *quenching* da luminescência é atribuído a canais não-radiativos criados pelo manganês intersticial [195], e à redistribuição das energias de ligação excitônicas relacionada com o aumento da deformação estrutural provocada pela dopagem [196]. O fator que contribui para a existência de canais não-radiativos é a redistribuição de carga induzida pelos íons Mn^{2+}, que pode mudar a taxa de formação de polarons atuando como centros de dissociação para os éxcitons [195]. Para estudar esse efeito, foi feita uma simulação de mecânica molecular usando mecânica clássica (campo de força universal) para uma supercélula de L-alanina ($2 \times 2 \times 2$ células unitárias) com um átomo de Mn isolado em seu centro (ver Fig. 83), visando estimar aproximadamente a localização do dopante num dos interstícios. Após a convergência desta simulação clássica, foi isolada a camada de moléculas de L-alanina em volta do átomo de Mn e efetuado um cálculo *ab initio* usando a teoria do funcional da densidade (funcional LDA [190], orbitais irrestritos, configuração de *spin* sexteto) por meio do pacote DMOL3 [191, 192, 193] para a camada de átomos sem e com o átomo de Mn. Os orbitais HOMO e LUMO obtidos acham-se indicados nas Figs. 84 (sem dopagem) e 85 (com dopagem). Para a configuração sem dopante, o orbital HOMO concentra-se em volta dos grupos carboxilato de duas moléculas de L-alanina, enquanto o orbital LUMO fica no lado oposto da estrutura, em torno dos grupos amônia de outras duas moléculas, o que significa que, numa eventual transição, os elétrons devem saltar de um lado para outro da estrutura, provocando perturbações vibracionais (polaron). Olhando agora para a Fig. 85, percebe-se claramente como o átomo de Mn modifica este quadro, deixando os orbitais HOMO e LUMO mais ou menos na mesma região da estrutura de quatro moléculas de L-alanina, ou seja, entre os grupos carboxilato e o átomo de Mn. O *gap* HOMO-LUMO calculado sem o átomo de Mn foi de 1.31 eV e, com o átomo de Mn, 0.58 eV, mostrando que a dopagem tende a reduzir a energia de excitação. A Fig. 86 apresenta, por fim, a densidade de *spin* mapeada sobre a densidade eletrônica (acima)

e o mapeamento da densidade eletrônica (abaixo) sobre o orbital HOMO na configuração de camada dopada. É nítido um excesso de elétrons com *spin up* em torno do átomo de Mn.

Dois íons Mn^{2+} serão menos efetivos para a atenuação da luminescência do que um único íon, uma vez que a redistribuição de carga será menor. O raio de *quenching* do Mn [196] é definido como a distância média entre dois íons Mn^{2+} que reduz a taxa de *quenching*. Tal valor pode ser estimado em torno de 3 Å [201], e determina o início do segundo regime de atenuação da luminescência após o início da formação de *clusters* de átomos de Mn. Com o aumento no nível de dopagem, os sítios intersticiais ocupados se tornam próximos o bastante para permitir a formação de *clusters*, que são agrupamentos de íons Mn^{2+} onde cada um dos íons é localizado em sítios distintos mas próximos [201]. Esta descrição é reforçada pelo argumento de que tanto a repulsão coulombiana de íons Mn^{2+} próximos como seu raio iônico relativamente grande impedem uma ocupação maior do que um para o mesmo interstício. Cálculos diretos mostram que devido ao raio iônico do Mn^{2+}, os sítios intersticiais nos cristais de L-alanina ortorrômbicos só podem ser ocupados por um único íon [201].

Para o caso de um baixo nível de dopagem com Mn, os sítios intersticiais não ocupados continuam a favorecer a existência de defeitos, dando sustentação ao espectro de luminescência estruturado no visível do cristal puro. Quando a dopagem com manganês aumenta além de 3%, mais de um sítio intersticial em cada célula unitária pode ser ocupado, tornando menos provável a existência de defeitos na rede. Conseqüentemente, a tendência global do aumento da dopagem nos cristais de L-alanina é diminuir o alargamento das estruturas de luminescência na região visível do espectro, uma vez que o número de estados associados a defeitos se reduz. Os desvios em direções opostas dos picos em torno de 3.10 eV e 2.75 eV é relacionado ao desaparecimento de centros de aprisionamento associados a defeitos cujos estados possuem energias: 1. um pouco maiores que 3.1 eV (mas menores que 3.4 eV), o que deixa mais abrupta a região de energia mais alta do pico de luminescência em 3.1 eV (sem dopagem), uma vez que a deformação estrutural provocada pela dopagem com manganês modifica a distribuição das energias excitônicas, eliminando alguns níveis que contribuem para um padrão mais suave; 2. um pouco menores que 2.75 eV, dando um caráter mais abrupto para a região de baixa energia da linha de luminescência em 2.75 eV (sem dopagem). Finalmente, a presença de íons Mn^{2+} nos interstícios altera a configuração de carga das moléculas de L-alanina zwitteríon próximas, e pode eliminar transições intramoleculares entre alguns de seus estados. Um aumento na dopagem de Mn leva ao enfraquecimento do pico em 3.43 eV modificando a configuração

de carga da maioria das moléculas de L-alanina zwitteriônicas que formam o cristal.

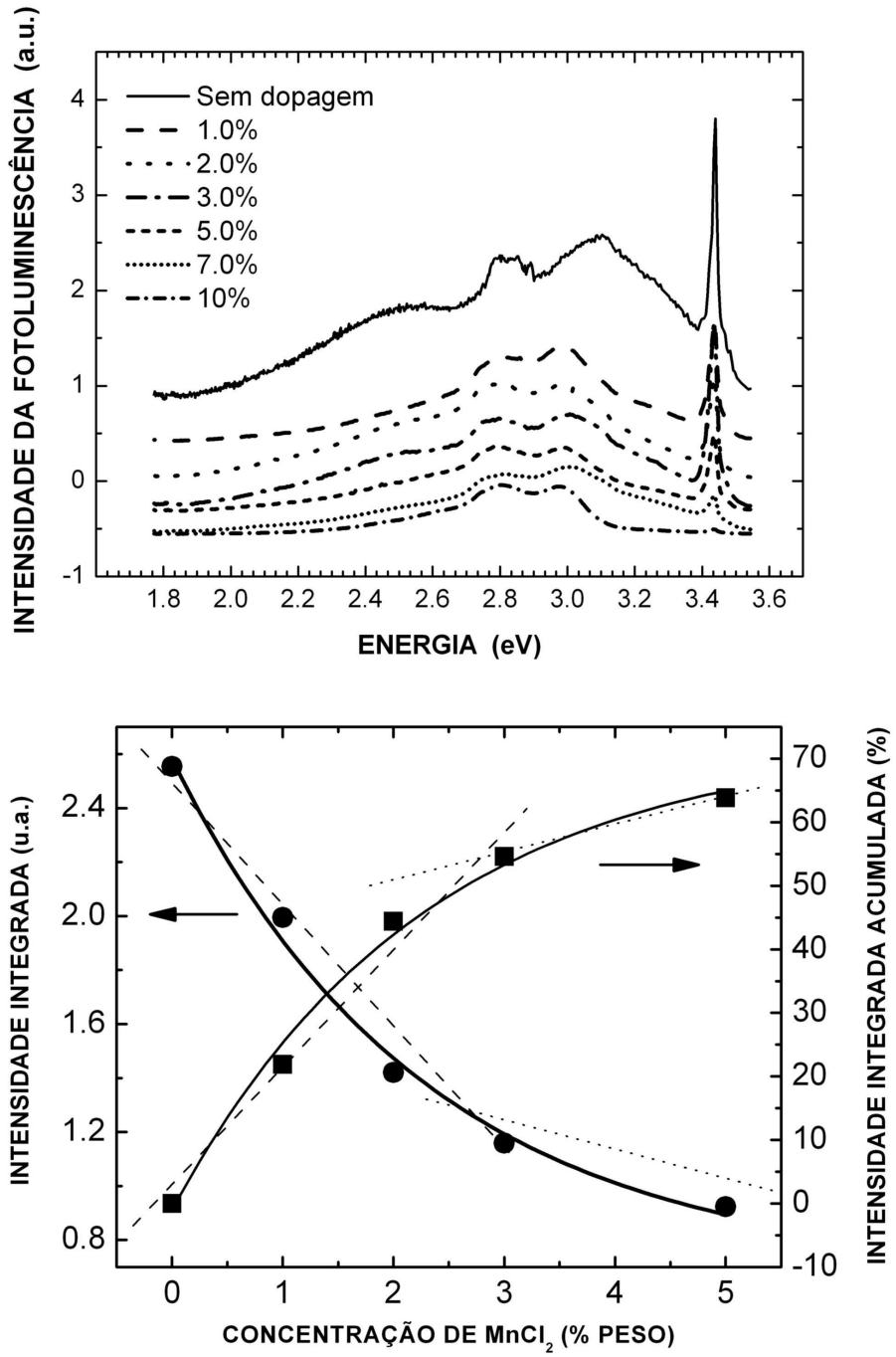


Figura 82: Acima: fotoluminescência do cristal de L-alanina ortorrômbico medida a 300 K sem dopagem (linha sólida), e com dopagens de Mn com percentuais de 1% (linha tracejada), 2% (linha pontilhada), 3% (linha tracejada-pontilhada), 5% (linha com traços pequenos), 7% (linha com pontos bem próximos) e 10% (tracejado pequeno-pontilhado). Abaixo: dependência da fotoluminescência integrada (círculos) e da fotoluminescência integrada acumulada (quadrados) a 300 K em função da concentração de $MnCl_2$ na solução-mãe aquosa. As curvas sólidas suaves são apenas linhas de referência. As linhas tracejada e pontilhada indicam os dois regimes do *quenching* da luminescência.

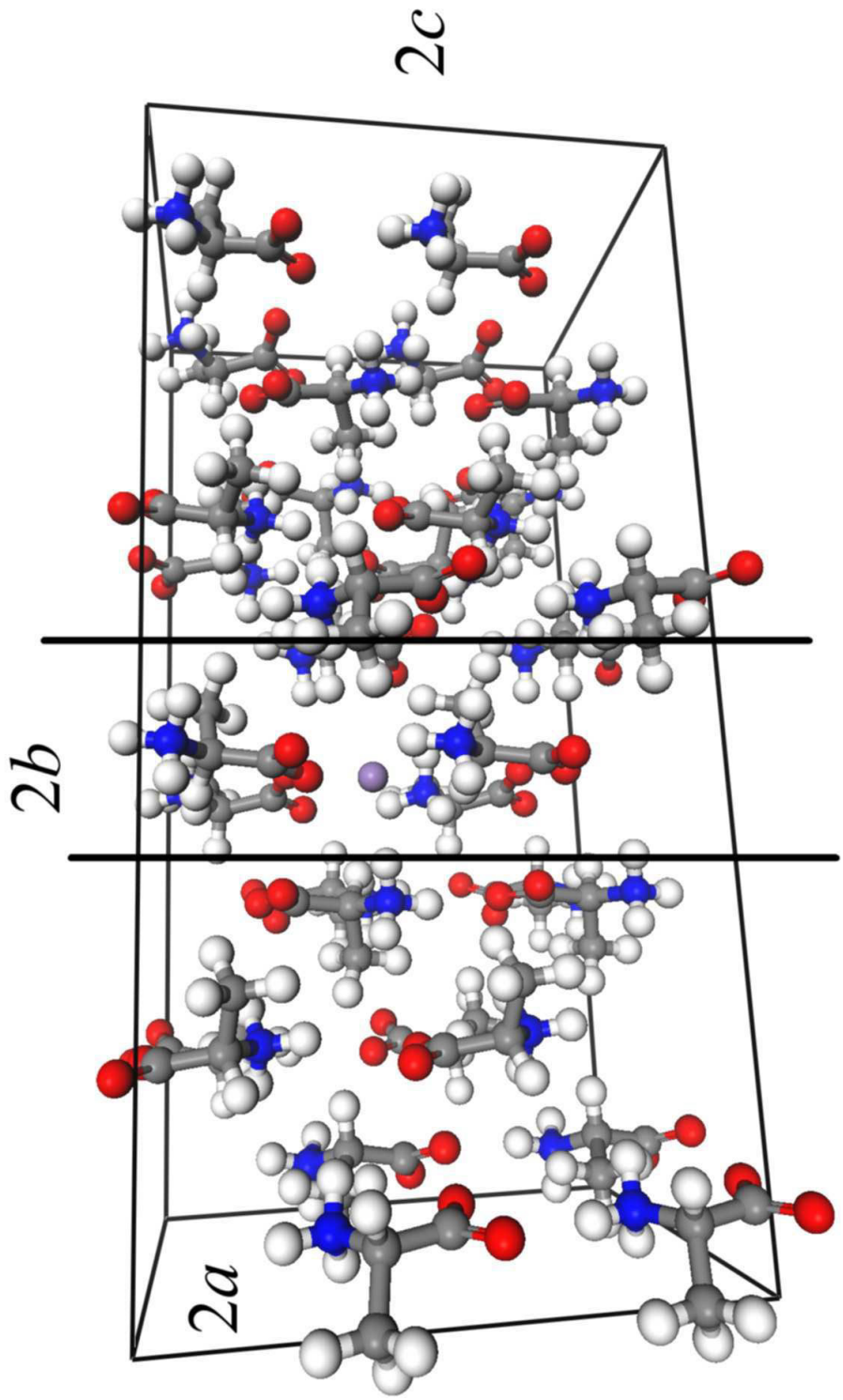


Figura 83: Supercélula de L-alanina com um átomo de Mn inserido. As duas retas indicam a camada da supercélula que será analisada.

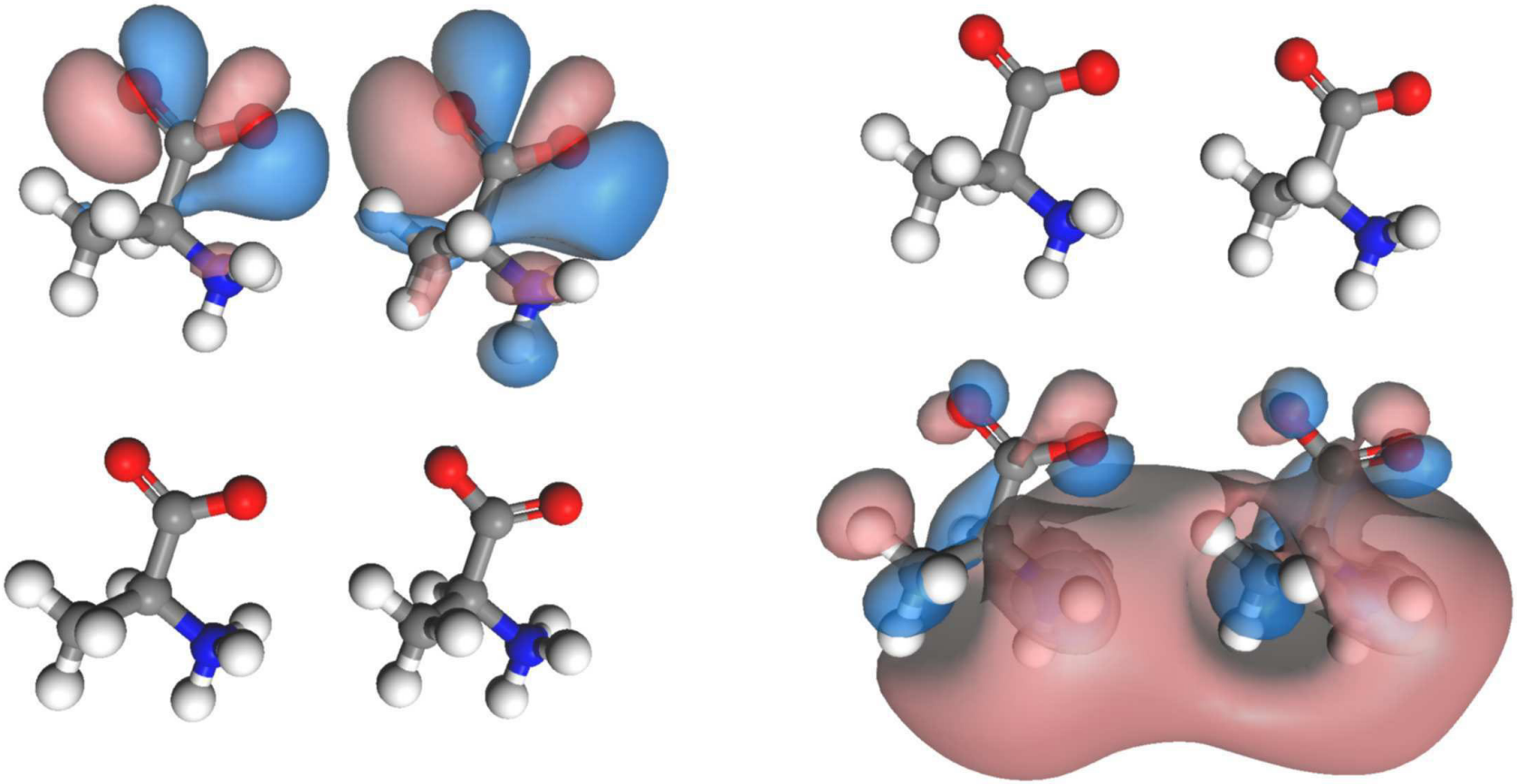


Figura 84: Agrupamento de quatro moléculas de L-alanina em camada da supercélula, com os orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) desenhados.

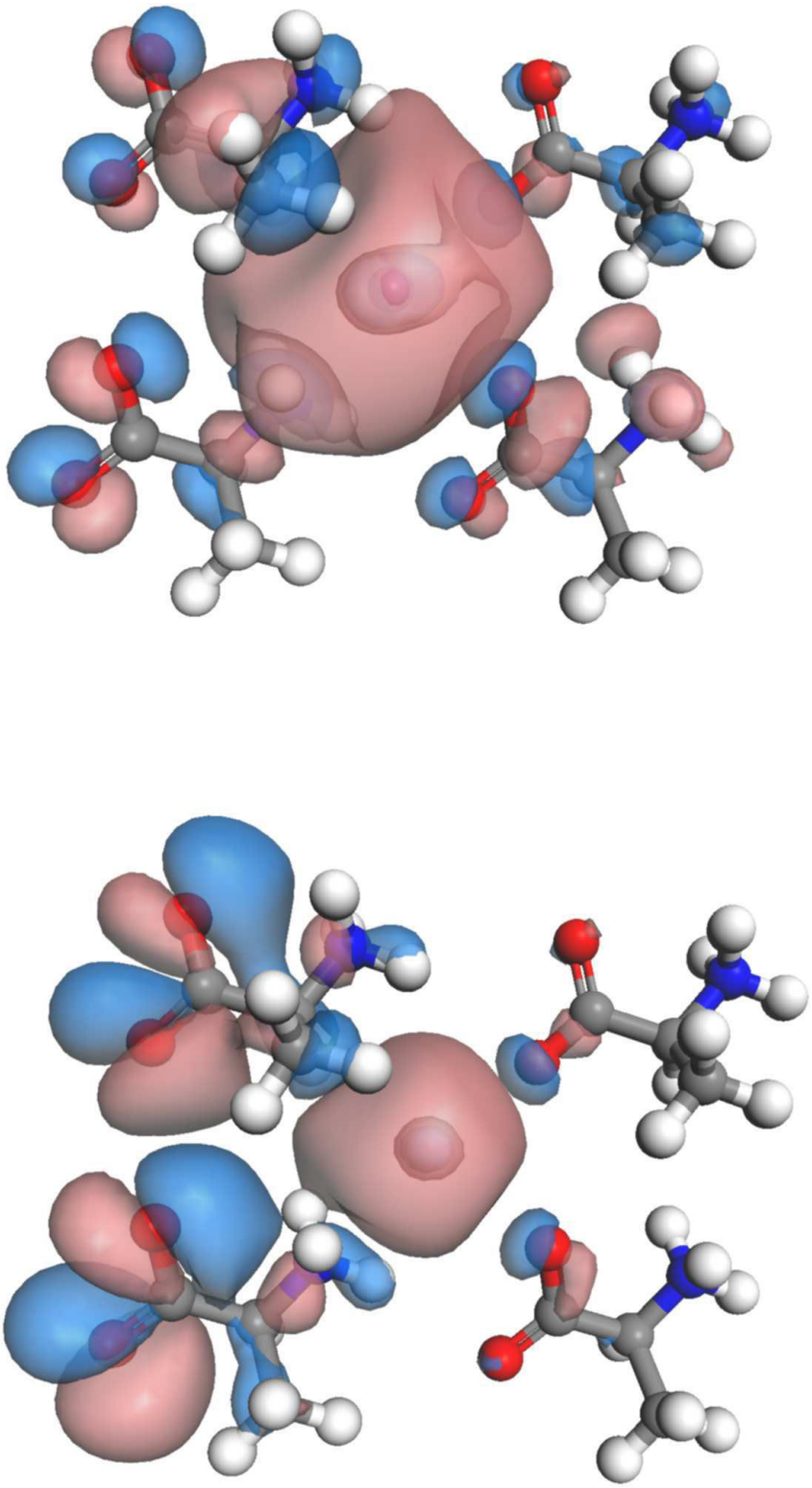


Figura 85: Agrupamento de quatro moléculas de L-alanina em camada da supercélula com átomo de Mn inserido com os orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) desenhados.

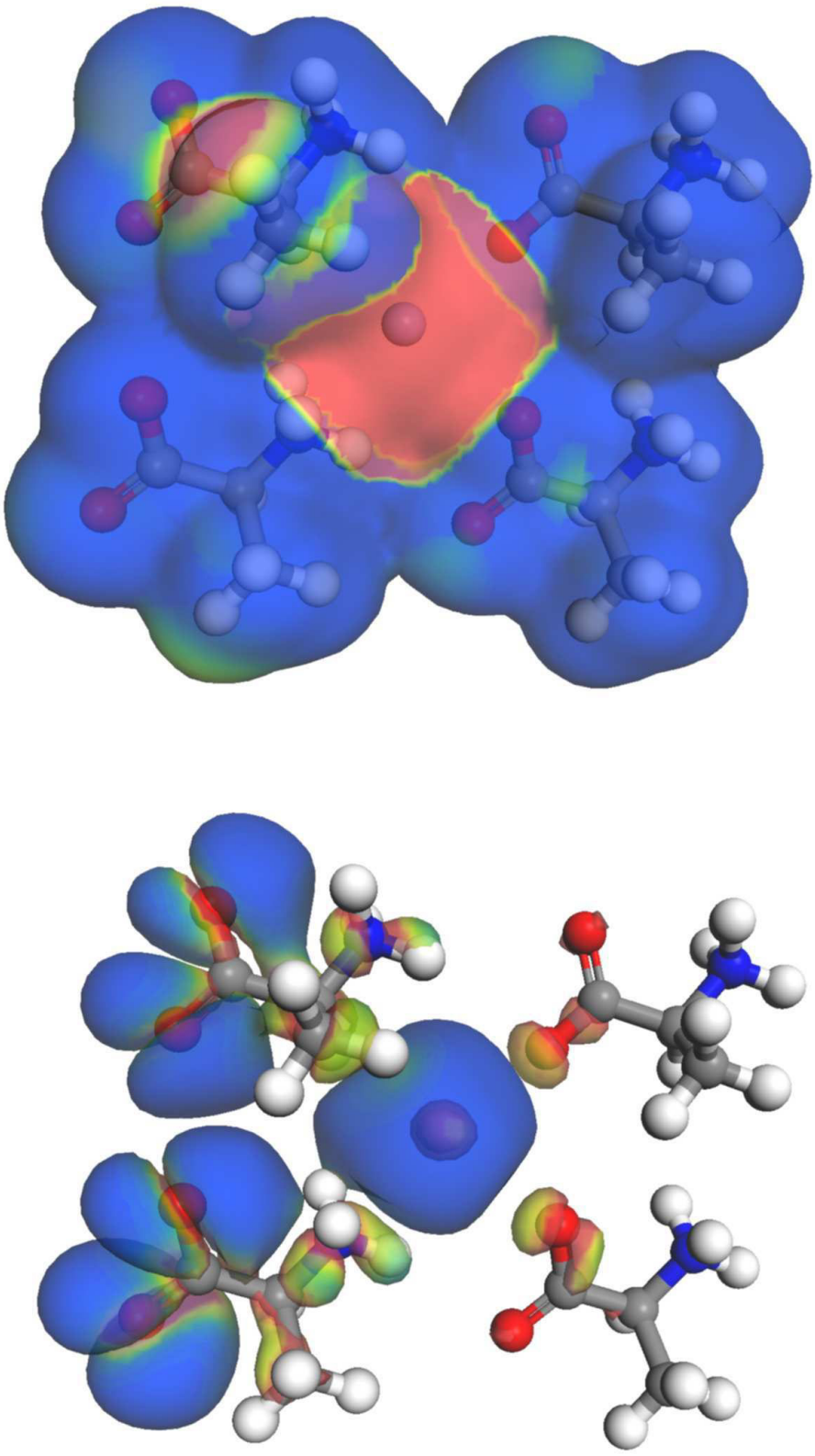


Figura 86: Acima: isosuperfície de densidade eletrônica com mapeamento da densidade de *spin*. Quanto mais vermelho, maior a densidade de *spin*. Abaixo: projeção da densidade eletrônica sobre o orbital HOMO. Quanto mais vermelho, maior a densidade eletrônica.

3.7 Sumário do capítulo

Neste capítulo foram apresentados resultados de cálculos *ab initio* para o cristal de L-alanina usando a teoria do funcional da densidade e as aproximações LDA e GGA. Segue um sumário dos principais resultados.

3.7.1 Otimizações de geometria

Foram realizadas três otimizações de geometria distintas para o cristal de L-alanina, duas na aproximação de densidade local (*softwares* ABINIT e CASTEP), e uma na aproximação do gradiente generalizado (CASTEP). É bom o acordo entre o padrão de difração de raios X teórico obtido com o programa ABINIT e as medidas experimentais [134, 178].

Nos cálculos usando o programa CASTEP, pseudopotenciais de norma conservada de Hamann [185] no esquema proposto por Lee [186] são adotados, juntamente com uma base de ondas planas com energia de corte igual a 800 eV e uma amostragem de Monkhorst-Pack [182](4 2 4) da zona de Brillouin. A otimização na aproximação do gradiente generalizado (GGA) foi feita com o funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [187] e pseudopotenciais de norma-conservada de Hamann [185].

O cálculo realizado através do pacote ABINIT envolveu amostragem da zona de Brillouin com um conjunto de pontos **k** (2 3 2) de Monkhorst-Pack [182]. Para determinar a estrutura cristalina de equilíbrio, a energia total foi minimizada em função dos parâmetros de rede e das coordenadas internas dos átomos na célula unitária através da técnica do gradiente conjugado [183], sendo obtida a convergência para uma energia de 70 H (aproximadamente 1900 eV). Foram calculadas a estrutura de bandas e a densidade de estados total.

Os resultados obtidos do *software* CASTEP incluíram a obtenção de estrutura de bandas, densidades de estados parcial e total e várias propriedades optoeletrônicas. As energias por célula unitária para a L-alanina após convergência no cálculo ABINIT foram de -252.773 H (energia total, aproximadamente -6878.302 eV), 184.386 H (energia cinética), -68.316 H (energia de troca e correlação), -130.639 H (energia de Ewald), 1.121 H (correção de caroço para o pseudopotencial), -376.973 H (energia do pseudopotencial local) e 28.92 H (energia do pseudopotencial não-local). Os parâmetros de rede calculados foram $a = 5.855$ Å, $b = 11.977$ Å e $c = 5.614$ Å, os quais são menores que os valores experimentais (como esperado para o método de cálculo): $a = 6.032$ Å, $b = 12.343$ Å e $c = 5.784$ Å [134] e $a = 6.025$ Å, $b = 12.324$ Å e $c = 5.783$ Å [135]. O volume da célula

unitária é de 393.7 Å^3 (ABINIT-LDA), menor que os volumes obtidos a partir dos dados experimentais: 430.636 Å^3 [134] e 429.4 Å^3 [135]. A este volume teórico corresponde uma densidade de 1.5 g/cm^3 (comparar com os valores experimentais de 1.37 g/cm^3 [135] e 1.38 g/cm^3 [134]).

Para o cálculo CASTEP-LDA, a energia total obtida foi de -6819.03 eV, valor maior (diferença de pouco mais que 59 eV ou aproximadamente 2.2 H) que o obtido no cálculo ABINIT, provavelmente por conta do menor número de ondas planas empregadas. Os parâmetros de rede encontrados foram: $a = 5.71$ Å, $b = 11.47$ Å e 5.67 Å, levando a um volume de 371.51 Å^3 (densidade de 1.59 g/cm^3). O valor reduzido para a energia de corte leva a um erro maior para menos em comparação com o resultado do cálculo ABINIT. Por fim, no cálculo CASTEP-GGA, a energia total por célula unitária convergiu para o valor de -6849.692 eV, abaixo do obtido no cálculo CASTEP-GGA, mas ainda assim maior que o do cálculo ABINIT. Os parâmetros de rede após o término dos cálculos convergiram para: $a = 6.683$ Å, $b = 11.557$ Å e 5.748 Å, resultando num volume de 443.91 Å^3 (maior que os valores experimentais, como se espera de um cálculo na aproximação GGA) e densidade de 1.33 g/cm^3). Em comparação com os valores experimentais, o parâmetro a é o que possui maior erro percentual ($\approx 10\%$, para mais). O parâmetro b é menor que o experimental, maior que o obtido no cálculo CASTEP-LDA e menor que o do cálculo ABINIT-LDA. O parâmetro c da aproximação GGA é o que mais se aproxima do valor experimental nas três otimizações.

Dentre as metodologias utilizadas, a aproximação GGA apresentou maior variação nas coordenadas internas dos átomos em comparação com os dados experimentais, seguida, nesta ordem, do cálculo CASTEP-LDA e do cálculo ABINIT-LDA. Tal erro deve ser atribuído a uma insuficiente convergência na otimização da geometria, e não a um problema intrínseco ao método adotado.

O desvio quadrático médio nas coordenadas internas é, para o cálculo ABINIT-LDA, 0.0015. Nos cálculos CASTEP-LDA e CASTEP-GGA este valor muda para 0.00236 e 0.00452, respectivamente. O desvio quadrático da aproximação GGA na coordenada x é mais pronunciado, atingindo 0.0121 (comparar com o resultado 0.00405 do cálculo ABINIT-LDA). Para o comprimento da ligação entre os átomos C^1 e O^1, o cálculo usando o programa ABINIT apresenta uma melhor estimativa em comparação com resultados de medidas, o mesmo ocorrendo para a ligação C^1-O^2. No caso da ligação C^2-N, o cálculo CASTEP-GGA fornece melhor resultado quando confrontado com o experimento, seguido do cálculo CASTEP-LDA e do cálculo ABINIT-LDA. O comprimento da ligação entre

os carbonos 2 e 3 é melhor estimado no cálculo ABINIT, enquanto o comprimento da ligação entre os carbonos 2 e 1 é mais próximo do valor experimental no cálculo GGA. As três ligações de hidrogênio responsáveis pela estabilização do cristal aproximam-se melhor dos resultados experimentais, em todos os casos, no método do gradiente generalizado. O ângulo entre as ligações O–C–O é obtido com maior acurácia na otimização CASTEP-GGA, bem como o ângulo entre as ligações O^1-C^1-C^2. Para os ângulos entre as ligações C-C-C, C^1-C^2-N e O^2-C^1-C^2, o cálculo ABINIT-LDA produz melhores resultados.

3.7.2 Estrutura de bandas e propriedades optoeletrônicas

De acordo com o cálculo ABINIT-LDA, o cristal de L-alanina possui *gap* direto igual a 4.54 eV e um *gap* indireto de 4.62 eV bem próximo do ponto U, sugerindo que ambos os vales devem ser efetivos nos processos de luminescência (a separação entre os *gaps* é de 80 meV, o suficiente para ser percebido nos picos do espectro de luminescência). No ponto U, as bandas são bastante planas e assimétricas, indicando que processos envolvendo polarons devem contribuir para as propriedades ópticas. Sabe-se que os cálculos *ab initio* subestimam os valores de energia dos estados da banda de condução. Tal regra é confirmada no presente trabalho, uma vez que o *gap* de energia direto teórico (4.54 eV) é aproximadamente 9% menor que o *gap* experimental determinado via absorção óptica. O acordo entre a teoria e o experimento no presente trabalho, entretanto, é melhor que o erro típico de 20 a 30% nos cálculos de *band gap* usando teoria do funcional da densidade.

Foram feitas estimativas para os valores das massas efetivas de elétrons e buracos no ponto Γ. Para os buracos: $m_h^{\Gamma-X} = 0.320$, $m_h^{\Gamma-Y} = 0.315$ e $m_h^{\Gamma-Z} = 1.340$; para os elétrons: $m_e^{\Gamma-X} = 13.914$, $m_e^{\Gamma-Y} = 12.916$ e $m_e^{\Gamma-Z} = 12.944$. Note-se que as massas efetivas de condução são consideráveis e quase iguais entre si. Já as massas para a banda de valência são menores, com uma diferença significativa (anisotropia) da massa ao longo de $\Gamma - Z$ em relação às massas ao longo de $\Gamma - Y$ e $\Gamma - X$.

A estrutura de bandas para o cálculo CASTEP-LDA mostra que o topo da banda de valência apresenta máximos nos pontos Γ, Z e U. A banda de condução possui mínimos nos pontos Γ, T, X e R. Os *gaps* principais ocorrem entre os pontos Γ-Γ e U-Γ. O *gap* direto é de 5.02 eV, enquanto *gap* U-Γ é de 5.017, uma diferença de apenas 3 meV entre ambos. A diferença entre o *gap* Γ-Γ teórico e o valor experimental, neste caso, é de apenas 10 meV, o que indica a necessidade de refinamento do cálculo CASTEP-LDA através do aumento do tamanho da base, tendo em vista que tal método sempre estima *gaps* significativamente menores que os valores experimentais.

No cálculo CASTEP-GGA, a banda de valência apresenta dois máximos, um no ponto Γ e outro no ponto X. O máximo no ponto Γ se sobressai em relação aos demais. Os pontos U e Z, diferente do que ocorre no cálculo LDA, não são pontos de máximo. O ponto Z é um mínimo local e a banda de valência mais alta no ponto U apresenta derivada diferente de zero. Já a banda de condução exibe mínimos em Γ, X, R e nas vizinhanças do ponto T. O *gap* é direto, como no cálculo LDA, e igual a 5.1 eV, enquanto *gap* entre os pontos X (banda de valência) e Γ (banda de condução) é de 5.14 eV, uma diferença de 40 eV, aproximadamente. A diferença entre os *gaps* diretos teórico e experimental é de 50 meV, sendo o *gap* teórico maior que o medido, contrariando o que se esperaria de um cálculo DFT completamente otimizado.

A densidade de estados parcial para os átomos de hidrogênio e carbono no cálculo CASTEP-LDA possui as seguintes características: a contribuição dos átomos de hidrogênio para a densidade de estados é exclusivamente do tipo s e é relativamente pequena para o topo da banda de valência, mas significativa para a base da banda de condução. Já os átomos de carbono possuem densidades de elétrons s e p assim distribuídas: os elétrons s contribuem principalmente para níveis profundos dentro da banda de valência, ao passo que os elétrons p contribuem mais para a DOS nas bandas de condução e um pouco abaixo do topo da banda de valência.

A DOS parcial para os átomos de nitrogênio e oxigênio mostra que os elétrons do tipo s no nitrogênio fornecem contribuições mais significativas para a DOS em energias menores que -10 eV, ao passo que os elétrons p são mais importantes no intervalo entre -10 e 0 eV, com uma contribuição bastante pequena para a DOS na banda de condução. Já os oxigênios apresentam contribuições do tipo s relevantes em dois picos perto de -20 eV, e contribuições dominantes do tipo p para o topo da banda de valência.

Considerando a densidade de estados total, o topo da banda de valência é dominado pelo caráter dos elétrons p, o mesmo ocorrendo logo na base da banda de condução. Um pouco acima do mínimo desta banda, no entanto, o caráter s torna-se um pouco mais marcante que o caráter p. Os níveis mais profundos, como esperado, são predominantemente dominados pelo caráter s.

Tomando os átomos de carbono 1, 2 e 3 isoladamente, temos, para o carbono 1, uma contribuição mais relevante de caráter p para a região de menor energia da banda de condução e para níveis entre -10 e -2 eV na banda de valência (vale lembrar que o carbono 1 está ligado aos oxigênios 1 e 2, que tendem a "roubar" seus elétrons mais externos, o que provavelmente explica a pequena contribuição de elétrons tipo p desse átomo para

o topo da banda de valência). Também existe um pico do tipo p em um nível profundo por volta de -20 eV. Já o carbono 2 apresenta contribuições relevantes do tipo p para a faixa entre -10 eV e 0 eV, e para a faixa entre 7 e 10 eV (banda de condução). Por fim, o carbono 3 possui um pico mais intenso associado a elétrons do tipo p entre -7 e -2 eV, e uma contribuição menor no intervalo entre 6 e 10 eV na banda de condução. Os elétrons s apresentam dois picos significativos em torno de -10 eV e -13 eV. A forma da densidade de estados para os dois oxigênios é similar, com um pico bem definido do tipo p no topo da banda de valência, uma região com contribuição p predominante entre -2 e -8 eV, e contribuições significativas do tipo s em dois picos próximos de -20 eV.

A densidade de estados parcial do cálculo CASTEP-GGA inclui, no caso da densidade de estados para os átomos de hidrogênio (contribuição exclusivamente do tipo s) contribuições significativas entre as energias de -8 e -2.5 eV e entre 5 e 10 eV, ou seja, um pouco abaixo do topo da banda de valência e na base da banda de condução. Para os átomos de carbono, o mesmo padrão se repete, só que agora envolvendo estados do tipo p. Os estados s são mais intensos apenas em níveis profundos, abaixo de -10 eV. No caso do nitrogênio, existe um pico de intensidade na DOS do tipo p perto de -7 eV, e uma pequena contribuição do tipo p para a banda de valência. Um pico intenso do tipo s aparece em torno de -17 eV. Para os átomos de oxigênio, existe uma forte contribuição de elétrons p para a DOS no topo da banda de valência, como ocorreu também no cálculo CASTEP-LDA.

A DOS total no cálculo CASTEP-GGA deixa evidente o caráter dominante p dos elétrons no topo da banda de valência. A contribuição do tipo p no caso da base da banda de condução é da mesma ordem que a contribuição do tipo s. No caso do carbono 1, que é ligado aos átomos de oxigênio, a contribuição p para o topo da banda de valência é reduzida, repetindo o que foi observado no cálculo LDA. Existe também uma contribuição p relevante para um nível profundo, em torno de -17 eV. Já o carbono de número 2 apresenta pico do tipo p mais intenso no topo da banda de valência, embora boa parte da contribuição com esse tipo de caráter esteja localizada em níveis mais baixos desta banda e um pouco além do mínimo da banda de condução. Por fim, o carbono de número 3 possui pico associado a elétrons do tipo p perto de -5 eV, e pouca contribuição no topo da banda de valência (ao que parece, seus elétrons são em parte seqüestrados para o carbono 2).

Pode-se notar como as densidades de estado dos oxigênios 1 e 2 são parecidas em forma, com o característico pico no topo da banda de valência associado a elétrons tipo

p.

O valor da parte real da função dielétrica no cálculo CASTEP-LDA para um comprimento de onda de 543 nm (verde) é igual a 2.104. Existe uma anisotropia no tamanho dos picos da parte real e da parte imaginária da função dielétrica em função da polarização da radiação incidente. O índice de refração é igual a 1.45 para comprimento de onda de 543 nm no caso da amostra policristalina (comparar com o valor experimental de 1.54 [138]. Para a radiação incidente com polarização 100, aparecem 3 picos nítidos de absorção para energias de aproximadamente 8, 11 e 13 eV. No caso da polarização 010, dois desses picos são atenuados. A absorção, em todos os casos, é significativa apenas na faixa de energias entre 5 e 20 eV (a L-alanina praticamente não absorve no visível). A refletividade é pequena, chegando a um máximo de aproximadamente 0.23 (polarização ao longo do eixo 010). Existe uma maior anisotropia da intensidade do máximo desse parâmetro em função da polarização da radiação incidente. Para o comprimento de onda de 543 nm (verde) a refletividade é igual a 0.0338, o que revela o grau de transparência do cristal. A parte real da condutividade óptica apresenta algumas diferenças nas intensidades dos picos para diferentes polarizações. Ela é máxima para um valor em torno de 12 eV no caso da amostra policristalina. A função perda, pos sua vez, é sensível à polarização da radiação incidente, tendo máximo mais intenso ao longo das direções 100 e 010. Para energias menores que 5 eV e maiores que 23 eV, a intensidade desta propriedade é desprezível.

Passando aos resultados na aproximação do gradiente generalizado, temos que a parte real da função dielétrica possui três picos característicos, os quais variam em intensidade conforme o estado de polarização da luz incidente. Quanto à parte imaginária, associada à absorção, aparece uma estrutura de picos significativos apenas no intervalo entre 5 e 18 eV. Para um comprimento de onda igual a 543 nm, a parte real da função dielétrica é 1.784, valor menor que o obtido no cálculo CASTEP-LDA. A parte real do índice de refração atinge um mínimo perto de 17 eV independente da polarização da luz. Aparecem três máximos característicos tanto na parte real como na parte imaginária do índice de refração, aproximadamente nas mesmas posições, e um quarto pico. O índice de refração para uma amostra policristalina considerando um comprimento de onda de 543 nm é igual a 1.336, valor também menor que o calculado através da aproximação LDA, e bem menor que o valor experimental (1.54 [138]).

O espectro de absorção apresenta 5 picos principais de intensidade variável conforme muda a polarização da radiação incidente. A absorção é menos intensa para luz incidente polarizada ao longo da direção 001. Para a amostra policristalina, os picos característicos

aparecem em 7, 10, 13 e 14 eV. Como no cálculo LDA, a intensidade de absorção só é significativa entre as energias de 5 e 20 eV. A refletividade, pos sua vez, atinge valores menores que os do cálculo CASTEP-LDA, mal passando de 0.10, especialmente na amostra policristalina. 5 picos característicos variam de intensidade conforme a polarização. Por exemplo, para luz incidente com polarização 100, o pico mais bem definido ocorre num valor de energia mais baixo, e os dois picos mais intensos são bem próximos. Já para a luz que incide com polarização 001, o segundo pico a partir da direção de menor energia é mais bem definido e mais intenso. Na parte real da condutividade óptica, existem 4 picos característicos que variam em definição dependendo do modo como se polariza a radiação que incide sobre a amostra. A parte imaginária assume valor negativo para energias até 11 eV, tornando-se positiva daí por diante. O máximo da parte real fica por volta de 12 eV. Para a função perda existe uma anisotropia, coma função para a direção de polarização 001 com um pico menos intenso que o observado para as outras direções.

3.7.3 Luminescência do cristal de L-alanina puro

O espectro de fotoluminescência da L-alanina foi medido num intervalo de temperaturas entre 4 e 300 K. As bandas são largas e compreendem a região entre o laranja e o ultravioleta (2.05 eV a 3.60 eV), com um pico mais intenso em torno de 3.10 eV que aumenta em intensidade e não se desloca quando a temperatura diminui. Puderam ser detectados também picos mais fracos em torno de 3.43 eV, 2.75 eV e 2.50 eV, com os picos situados no espectro visível exibindo uma dependência em função da temperatura similar à do pico mais intenso.

O pico em 3.43 eV continua bem estreito quando a temperatura é reduzida, o que permite inferir o não envolvimento de fônons no processo responsável por esta linha. Por volta de 50 K existe uma mudança na relaxação dos estados eletrônicos que se deve a mudanças no acoplamento dos elétrons aos diferentes modos da rede. Os modos de vibração dos cristais de L-alanina possuem baixa energia (desvios de Raman menores que 500 cm^{-1}), mas os modos moleculares possuem energias maiores (o desvio de Raman dos modos de *stretching* envolvendo átomos de hidrogênio é de cerca de 3000 cm^{-1} [188]. Ver também resultados do capítulo 3). Isto sugere que os picos na região visível do espectro podem ser associados a processos ligados à rede, enquanto o pico no ultravioleta pode ser devido à relaxação de estados moleculares excitados.

Os picos de luminescência em 2.50 eV, 2.75 eV e 3.10 eV são bem largos e possuem energias menores que o *band gap* medido através de absorção (5.05 eV). A luminescência

no visível pode ser associada a processos de natureza excitônica (e envolvendo fônons) relacionados a estados cujos níveis de energia (E_l para os níveis próximos da banda de valência, E_d para os próximos da banda de condução) encontram-se dentro do *gap*, tais como níveis de polaron e de defeitos que funcionam como centros de aprisionamento de portadores [189]. O mecanismo relacionado a polarons é sugerido pelo fato de as bandas de condução em U e Γ no cálculo ABINIT-LDA serem bastante planas, enquanto o mecanismo de impurezas que funcionam como centros de aprisionamento é uma conseqüência do controle limitado do crescimento do cristal via evaporação. Para esses mecanismos, os fônons da rede devem contribuir significativamente para o alargamento das linhas espectrais.

Com o fito de reforçar teoricamente a hipótese do mecanismo de polaron, foram feitos vários cálculos *ab initio* (funcional LDA PWC [190]) usando o programa DMOL3 [191, 192, 193], tomando como ponto de partida seqüências de zwitteríons em série obtidas a partir da estrutura cristalina convergida no cálculo ABINIT-LDA. Os resultados mostram claramente que a transição HOMO-LUMO envolve a transferência eletrônica de um extremo para o outro da cadeia de aminoácidos. Durante tal transição, o elétron deve percorrer a extensão da cadeia, perturbando as moléculas e perdendo energia sob a forma de vibração da rede.

O pico estreito em 3.43 eV pode ser associado a transições LUMO → HOMO de estados moleculares em moléculas de L-alanina fracamente interagentes cujos cristais são mantidos por pontes de hidrogênio entre os íons amônia e carboxilato. Observando atentamente a estrutura do cristal, e considerando a posição do *band gap* no espaço recíproco, para o ponto U na zona de Brillouin, a ponte de hidrogênio entre os íons amônia e carboxilato aponta ao longo da direção [101], ou seja, ao longo da direção que fica exatamente no meio entre os eixos c e a. Configurações de estado fundamental e excitado associadas com moléculas de L-alanina que interagem de modo fraco aparentemente são responsáveis pelas transições intramoleculares de natureza excitônica por trás do estreito pico de luminescência [189]. Para checar esta atribuição, foram feitos cálculos *ab initio* para as transições vertical e adiabática entre o estado fundamental e estados excitados de uma molécula de L-alanina simples na conformação zwitteríon, usando o método de Hartree-Fock com cálculos de excitação simples CIS e o conjunto de base 6-31G(d) usando o pacote Gaussian03 [159]. Os resultados mostraram duas importantes excitações verticais a partir do estado fundamental (GS) para um tripleto ^{3}A em 6.36 eV, e para um singleto ^{1}A em 7.41 eV. Após a relaxação dos dois estados excitados, encontram-se as excitações adiabáticas relacionadas aos resultados de fotoluminescência: a energia de excitação ^{3}A

→ GS cai para 4.83 eV e a energia ^{1}A → diminui para 5.01 eV em tais transições. Note-se que o estado tripleto corresponde a uma transição do estado HOMO para os dois estados virtuais de energia mais baixa, enquanto o singleto corresponde a uma transição dos dois estados de energia mais alta ocupados. Considerando que as interações via ligação de hidrogênio entre várias cadeias de zwitteríons mencionadas anteriormente não foram levadas em conta no cálculo e que cálculos de Hartree-Fock tendem a superestimar as energias de excitação (por conta da falta de correlação eletrônica), pode-se inferir que o pico de luminescência observado em 3.43 eV é atribuível a essas duas transições, e também parte do pico de luminescência em 3.10 eV.

Os cálculos com seqüências do aminoácido L-alanina aqui realizados revelam que existe uma tendência de diminuição do *gap* HOMO-LUMO à medida que aumenta o número de moléculas (2.55 eV para uma única molécula, 0.87 eV para duas moléculas em série, 0.73 eV para três moléculas e 0.69 eV para quatro moléculas). É digno de nota que ramificações e interações entre cadeias foram recentemente consideradas muito importantes na determinação das propriedades eletrônicas de cristais de polímeros [194].

3.7.4 Quenching da luminescência no cristal de L-alanina dopado com Mn

O efeito da dopagem com manganês sobre as propriedades ópticas do cristal de L-alanina foi estudado por Pinheiro [140] em sua dissertação de mestrado. Cristais de L-alanina foram crescidos através da lenta evaporação de soluções-mãe aquosas com concentrações de $MnCl_2$ variando entre 1% e 10%. Foram feitas medidas de luminescência e medidas de difração de raio-X usando pó das amostras para correlacionar o início de uma forte redução na intensidade da fotoluminescência com a ocupação de múltiplos sítios intersticiais de uma mesma célula unitária por íons Mn^{2+}.

Um baixo nível de dopagem ($\leq 3.0\%$) não modifica o padrão de luminescência como um todo, uma vez que os picos em torno de 3.43 eV, 3.10 eV, 2.75 eV e 2.50 eV do cristal puro permanecem. No entanto, ocorre diminuição na intensidade desses picos.

Ao se aumentar a dopagem, os principais efeitos são: 1. a taxa de diminuição da intensidade da luminescência cai; 2. a intensidade do pico estreito em 3.43 eV (associado a transições intramoleculares) é reduzida apreciavelmente, quase desaparecendo para um nível de dopagem de 10%; 3. os picos em torno de 3.10 eV e 2.75 eV apresentam melhor resolução (menor largura) e desviam para direções opostas, o primeiro para energias menores e o segundo para energias maiores; 4. o pico em 2.50 eV é eliminado quando os

níveis de dopagem são elevados. Uma redução maior que 65% na intensidade de fotoluminescência é obtida com 5% de dopagem. Esta redução é maior que a observada para filmes finos do oligômero fenileno vinileno devido a deposição de cálcio [195] e a desordem estrutural ou a diminuição de temperatura [196]. Existem dois regimes de *quenching* da luminescência nos cristais de L-alanina dopados com Mn: o primeiro, para concentrações de $MnCl_2 < 3\%$, para as quais a taxa de aumento do *quenching* é mais rápida; o segundo, para concentrações de $MnCl_2 \geq 3\%$, situação na qual a taxa de aumento do *quenching* é pequena. Esta mudança de comportamento é associada ao início da ocupação de múltiplos sítios intersticiais nas células unitárias de L-alanina para concentrações de $MnCl_2$ maiores que 3%, o que pode ser notado também através da variação percentual da deformação do volume da célula unitária obtida a partir de medidas de difração de raios X. O *onset* desta ocupação múltipla foi demonstrado através de medidas EPR [201].

O *quenching* da luminescência é atribuído a canais não-radiativos criados pelo manganês intersticial [195] e a redistribuição das energias de ligação excitônicas relacionada com o aumento da deformação estrutural provocada pela dopagem [196]. O fator que contribui para a existência de canais não-radiativos é a redistribuição de carga induzida pelos íons Mn^{2+}, que pode mudar a taxa de formação de polarons atuando como centros de dissociação para os éxcitons [195]. Com o objetivo de estudar esse efeito, foi feita uma simulação de mecânica molecular usando mecânica clássica (campo de força universal) para uma supercélula de L-alanina ($2 \times 2 \times 2$ células unitárias) com um átomo de Mn isolado em seu centro, tendo em vista estimar aproximadamente a localização do dopante num dos interstícios. Após a convergência, foi isolada a camada de moléculas de L-alanina em volta do átomo de Mn e efetuado um cálculo *ab initio* usando a teoria do funcional da densidade (funcional LDA [190], orbitais irrestritos, configuração de *spin* sexteto) por meio do pacote DMOL3 [191, 192, 193] para a camada sem e com o átomo de Mn. Na configuração sem dopante, o orbital HOMO concentra-se em volta dos grupos carboxilato de duas moléculas de L-alanina, enquanto o orbital LUMO fica no lado oposto da estrutura, em torno dos grupos amônia de outras duas moléculas, o que significa que, numa eventual transição, os elétrons devem saltar de um lado para outro da estrutura, acoplando-se às vibrações da rede (polaron). Quando existe Mn na camada, percebe-se claramente como o a transição do elétron do grupo carboxilato para o grupo amônia é eliminada, deixando os orbitais HOMO e LUMO mais ou menos na mesma região da estrutura de quatro moléculas de L-alanina, ou seja, entre os grupos carboxilato e o átomo de Mn. O *gap* HOMO-LUMO calculado sem o átomo de Mn foi de 1.31 eV e, com o átomo de Mn, 0.58 eV, o que prova que a dopagem tende a reduzir a energia de excitação. Um excesso de

elétrons com *spin up* se concentra em torno do átomo de Mn.

Dois íons Mn^{2+} serão menos efetivos para a atenuação da luminescência do que um único íon, uma vez que a redistribuição de carga será menor. O raio de *quenching* do Mn [196] é definido como a distância média entre dois íons Mn^{2+} na concentração a partir da qual a taxa de *quenching* diminui. Tal valor é estimado em torno de 3 Å [201], e determina o início do segundo regime de atenuação da luminescência após o início da formação de *clusters* de Mn. Com o aumento no nível de dopagem de Mn, os sítios intersticiais ocupados se tornam próximos o bastante para permitir a formação de *clusters*, que são agrupamentos de íons Mn^{2+} onde cada um dos íons é localizado em sítios distintos mas próximos [201]. Esta descrição é reforçada pelo argumento de que tanto a repulsão coulombiana de íons Mn^{2+} próximos como seu raio iônico relativamente grande impedem uma ocupação maior do que um para o mesmo interstício. Cálculos diretos mostram que devido ao raio iônico do Mn^{2+}, os sítios intersticiais nos cristais de L-alanina ortorrômbicos só podem ser ocupados por um único íon [201].

Para o caso de um baixo nível de dopagem com Mn, os sítios intersticiais não ocupados continuam a favorecer a existência de defeitos, preservando as estruturas do espectro de luminescência do cristal puro no visível. Quando a dopagem com manganês aumenta além de 3%, mais de um sítio intersticial em cada célula unitária pode ser ocupado, tornando menos provável a existência de defeitos na rede. Conseqüentemente, a tendência global do aumento da dopagem nos cristais de L-alanina é diminuir o alargamento das estruturas de luminescência na região visível do espectro, uma vez que o número de estados associados a defeitos se reduz. Os desvios em direções opostas dos picos em torno de 3.10 eV e 2.75 eV são relacionados ao desaparecimento de centros de aprisionamento associados a defeitos cujos estados possuem energias: 1. um pouco maiores que 3.1 eV (mas menores que 3.4 eV), o que deixa mais abrupta a região de energia mais alta do pico de luminescência em 3.1 eV (sem dopagem); 2. um pouco menores que 2.75 eV, dando um caráter mais abrupto para o lado de baixa energia da linha de luminescência em 2.75 eV (sem dopagem). Finalmente, a presença de íons Mn^{2+} nos interstícios altera a configuração de carga das moléculas de L-alanina próximas, e pode eliminar transições intramoleculares entre alguns de seus estados. Um aumento na dopagem de Mn leva ao enfraquecimento do pico em 3.43 eV modificando a configuração de carga da maioria das moléculas de L-alanina zwitteriônicas que formam o cristal.

4 Conclusões e Perspectivas

A investigação das propriedades da L-alanina incluiu cálculos de propriedades eletrônicas e vibracionais (molécula) e propriedades optoeletrônicas (cristal). Seguem-se as principais conclusões do presente trabalho no que concerne aos cálculos para a molécula:

- Os comprimentos de ligação calculados usando o formalismo DFT são, via de regra, maiores que os obtidos de acordo com o método de Hartree-Fock restrito, indicando que a correlação eletrônica produz o alongamento das ligações, sendo tal efeito mais intenso nas ligações entre o carbono e os oxigênios. O aumento no tamanho da base tende, nos cálculos RHF, a reduzir ainda mais as distâncias entre átomos ligados (exceção aberta para o comprimento C–N, que aumenta um pouco). O mesmo ocorre com os ângulos entre ligações, exceto aqueles que envolvem o átomo de nitrogênio. Os ângulos de torsão não apresentam uma tendência de comportamento nítida, ora aumentando, ora diminuindo conforme o nível de refinamento e a aproximação teórica empregada.

- Nas diversas conformações da L-alanina os oxigênios possuem uma afinidade maior por elétrons, retendo mais carga negativa, sendo seguidos pelo nitrogênio, que atrai mais fortemente os elétrons dos três átomos de hidrogênio que o circundam, o que confirma as previsões de eletronegatividade da tabela periódica.

- Comparando as atribuições calculadas usando os métodos RHF e DFT, observam-se algumas diferenças. Por exemplo, para a conformação I as atribuições dos modos 2 e 3 aparecem trocadas, sendo o modo 2 um *twisting* do CH_3 de acordo com o cálculo RHF e um *twisting* do NH_2 no cálculo DFT. Resultados obtidos usando teoria do funcional da densidade dependente do tempo [132] atribuem uma torção do CH_3 para o segundo modo, o que coincide com o cálculo HF de [165]. Os valores de freqüência calculados segundo a aproximação DFT são, em geral, maiores que os valores calculados na aproximação RHF corrigida.

- O orbital HOMO espalha-se praticamente por toda a molécula, concentrando-se um pouco no grupo amina (ou amônia, no caso da conformação zwitteríon). Já o orbital LUMO encontra-se espacialmente menos concentrado nas vizinhanças dos átomos que formam a molécula de L-alanina, produzindo uma espécie de nuvem em volta do grupo COO. Os orbitais LUMO calculados pelo método DFT e pelo método RHF refinado apresentam maior intensidade nas vizinhanças imediatas da molécula. Pode-se notar que a amplitude de probabilidade em volta do grupo do nitrogênio é pequena. Numa eventual transição HOMO-LUMO, um dos elétrons salta de um lado da molécula (grupo amina ou amônia) para o outro (grupo carboxila ou carboxilato).

- De um modo geral, há acordo entre as intensidades dos picos calculados e as intensidades medidas para os espectros Raman e VCD. No caso do espectro Raman, pode-se notar que as freqüências calculadas são um pouco maiores que as medidas experimentalmente.

- Quanto aos níveis de energia dos orbitais moleculares da conformação zwitteríon, no cálculo RHF simples, a energia dos orbitais HOMO e LUMO ficou em -0.415 H e 0.045 H, respectivamente, com um *gap* de 0.46 H ou 12.52 eV. No caso do cálculo RHF refinado, a energia do orbital HOMO é de -0.413 H e a energia do orbital LUMO é igual a 0.0425 H, com um *gap* de 0.456 H ou 12.41 eV. No cálculo DFT, as energias obtidas foram -0.258 H (orbital HOMO) e -0.01435 H (orbital LUMO), com um *gap* de 0.244 H ou 6.64 eV. Em comparação com as conformações I e II, o gap da conformação zwitteríon solvatada em água é maior no cálculo RHF e no cálculo DFT, que incorpora efeitos de correlação eletrônica.

As principais conclusões que podem ser enumeradas a partir do cálculo das propriedades optoeletrônicas do cristal são:

- Os parâmetros de rede calculados usando o programa ABINIT e a aproximação de densidade local foram $a = 5.855$ Å, $b = 11.977$ Å e $c = 5.614$ Å, os quais são menores (como esperado para um cálculo na aproximação LDA) que os valores experimentais: $a = 6.032$ Å, $b = 12.343$ Å e $c = 5.784$ Å [134] e $a = 6.025$ Å, $b = 12.324$ Å e $c = 5.783$ Å [135]. O volume da célula unitária é de 393.70 Å^3 (ABINIT-LDA), menor que os volumes obtidos a partir dos dados experimentais: 430.64 Å^3 [134] e 429.4 Å^3 [135]. A este volume teórico corresponde uma densidade de 1.5 g/cm^3 (comparar com os valores experimentais de 1.37 g/cm^3 [135] e 1.38 g/cm^3 [134]). No cálculo CASTEP-LDA, os parâmetros de rede encontrados foram: $a = 5.71$ Å,

$b = 11.47$ Å e 5.67 Å, o que produz um volume igual a 371.51 Å^3 (densidade de 1.59 g/cm^3). O valor reduzido para a energia de corte nos cálculos feitos usando o programa CASTEP-LDA leva a um erro maior nos parâmetros de rede em comparação com o resultado do cálculo ABINIT. Por fim, no cálculo CASTEP-GGA, a energia total por célula unitária convergiu para o valor de -6849.69 eV, valor abaixo do obtido no cálculo CASTEP-LDA, mas ainda assim maior que o do cálculo ABINIT. Os parâmetros de rede após o término dos cálculos na aproximação do gradiente generalizado convergiram para: $a = 6.68$ Å, $b = 11.56$ Å e 5.75 Å, resultando num volume de 443.91 Å^3 (maior que as medidas experimentais, como ocorre com todo cálculo GGA) e densidade de 1.33 g/cm^3). Em comparação com os valores experimentais, o parâmetro a é o que possui maior erro percentual ($\approx 10\%$, para mais). O parâmetro b é menor que o medido experimentalmente, maior que o obtido no cálculo CASTEP-LDA e menor que o obtido no cálculo ABINIT-LDA. O parâmetro c no método GGA é o que mais se aproxima do valor experimental nas três otimizações.

- A maior variação (ou erro) para as coordenadas internas dos átomos em comparação com os dados experimentais aparece no cálculo CASTEP-GGA, seguido do cálculo CASTEP-LDA e, por último, do cálculo ABINIT-LDA.

- De acordo com o cálculo na aproximação de densidade local usando o pacote ABINIT, o cristal de L-alanina possui *gap* direto igual a 4.54 eV e um *gap* indireto de 4.62 eV bem próximo do ponto U, o que indica a participação de ambos os vales nos processos de luminescência (a separação entre os *gaps* é de 80 meV, o suficiente para ser perceptível nos picos do espectro de luminescência). No ponto U, as bandas são bastante planas e assimétricas, indicando que processos de polaron devem contribuir para as propriedades ópticas. Sabe-se que os cálculos *ab initio* subestimam os valores de energia dos estados da banda de condução, o que é o caso aqui, uma vez que o *gap* de energia direto calculado (4.54 eV) é aproximadamente 9% menor que o *gap* experimental determinado via absorção óptica. Este acordo entre a teoria e o experimento é melhor que o erro típico de 20 a 30% nos cálculos de *band gap* usando teoria do funcional da densidade. Foram feitas estimativas para os valores das massas efetivas de elétrons e buracos no ponto Γ. Os resultados obtidos foram, para os buracos: $m_h^{\Gamma-X} = 0.320$, $m_h^{\Gamma-Y} = 0.315$ e $m_h^{\Gamma-Z} = 1.340$; para os elétrons: $m_e^{\Gamma-X} = 13.914$, $m_e^{\Gamma-Y} = 12.916$ e $m_e^{\Gamma-Z} = 12.944$. É fácil ver que as massas efetivas dos elétrons de condução são bem próximas entre si e grandes. Já as massas para portadores na banda de valência são menores, com uma anisotropia significativa da

massa ao longo de $\Gamma - Z$ em relação às massas ao longo de $\Gamma - Y$ e $\Gamma - X$. As estruturas de bandas obtidas usando o *software* CASTEP, tanto LDA como GGA, apresentaram valores próximos do *gap* experimental, indicando a necessidade de uma base maior para melhorar a consistência da otimização.

- Considerando a densidade de estados total, o topo da banda de valência é dominado pelo caráter dos elétrons do tipo p, o mesmo ocorrendo logo na base da banda de condução. Um pouco acima do mínimo desta banda, no entanto, o caráter s torna-se ligeiramente mais intenso que o caráter p. Os níveis mais profundos, como esperado, são predominantemente marcados pelo caráter s.

- No cálculo CASTEP-LDA, tomando os átomos de carbono 1, 2 e 3 isoladamente, temos, para o carbono 1, uma contribuição mais relevante de caráter p para a base da banda de condução e para níveis entre -10 e -2 eV na banda de valência (vale lembrar que o carbono 1 está ligado aos oxigênios 1 e 2, que tendem a "roubar" seus elétrons mais externos, o que explica a pequena contribuição de elétrons tipo p desse átomo para o caráter do topo da banda de valência). Também existe um pico do tipo p em um nível profundo por volta de -20 eV. Já o carbono 2 apresenta contribuições relevantes do tipo p para a faixa entre -10 eV e 0 eV, e para a faixa entre 7 e 10 eV (banda de condução). Por fim, o carbono 3 possui um pico mais intenso de elétrons do tipo p entre -7 e -2 eV, e uma contribuição menor no intervalo entre 6 e 10 eV na banda de condução. Os elétrons s apresentam dois picos significativos em torno de -10 eV e -13 eV. A forma da densidade de estados para os dois oxigênios é bem parecida, com um pico bem definido do tipo p no topo da banda de valência, uma região com contribuição p predominante entre -2 e -8 eV, e contribuições significativas do tipo s em dois picos próximos de -20 eV.

- O valor da parte real da função dielétrica para um comprimento de onda de 543 nm (verde) no cálculo CASTEP-LDA é igual a 2.104. Existe uma anisotropia no tamanho dos picos da parte real e da parte imaginária em função da polarização da radiação incidente. O índice de refração é igual a 1.45 para comprimento de onda de 543 nm no caso da amostra policristalina (comparar com o valor experimental de 1.54 [138]. Para a polarização 100, aparecem 3 picos nítidos de absorção em energias de aproximadamente 8, 11 e 13 eV. No caso da polarização 010, dois desses picos são atenuados. A absorção, em todos os casos, é significativa apenas na faixa de energias entre 5 e 20 eV (a L-alanina praticamente não absorve no visível). A refletividade é pequena, chegando a um máximo de aproximadamente 0.23, no caso

de polarização ao longo do eixo 010. Existe uma maior anisotropia da intensidade do máximo desse parâmetro em função da polarização da radiação incidente. Para o comprimento de onda de 543 nm (verde) a refletividade é igual a 0.0338, o que revela o grau de transparência do cristal. A parte real da condutividade óptica apresenta algumas diferenças nas intensidades dos picos para diferentes polarizações. Ela é máxima para um valor em torno de 12 eV no caso da amostra policristalina. A função perda, pos sua vez, é sensível à polarização incidente, tendo máximo mais intenso ao longo das direções 100 e 010. Para energias menores que 5 eV e maiores que 23 eV, sua intensidade é desprezível.

- Os picos do espectro de luminescência da alanina pura em 2.35 eV, 2.75 eV e 3.10 eV são bem largos e possuem energias menores que o *band gap* medido através de absorção (5.05 eV). A luminescência no visível pode ser associada a processos de natureza excitônica (e envolvendo fônons) relacionados a estados cujos níveis de energia (E_l para os níveis próximos da banda de valência, E_d para os níveis próximos da banda de condução) encontram-se dentro do *gap*, tais como níveis de polaron e defeitos que funcionam como centros de aprisionamento de portadores [189]. O mecanismo relacionado a polarons é sugerido pelo fato de as bandas de condução em U e Γ no cálculo ABINIT-LDA serem planas, enquanto o mecanismo de impurezas aprisionadoras de portadores é uma conseqüência do controle limitado do crescimento do cristal via evaporação. Para esses mecanismos, os fônons da rede devem contribuir significativamente para o alargamento das linhas.

- Para reforçar a hipótese do mecanismo de luminescência envolvendo polarons, foram feitos vários cálculos *ab initio* (funcional LDA PWC [190]) usando o programa DMOL3 [191, 192, 193], partindo de seqüências de zwitteríons em série obtidas a partir da estrutura cristalina convergida no cálculo ABINIT-LDA. Os resultados mostram claramente que a transição HOMO-LUMO envolve a transferência eletrônica de um extremo para o outro da cadeia de aminoácidos. Durante tal transição, o elétron deve perturbar as moléculas da cadeia e perder energia, transferida para as vibrações da rede cristalina.

- Um pico estreito de luminescência em 3.43 eV pode ser associado a transições LUMO $\rightarrow$ HOMO em moléculas de L-alanina fracamente interagentes (os cristais de L-alanina são estabilizados por ligações de hidrogênio entre os íons amônia e carboxilato). Para checar esta atribuição, foram feitos cálculos *ab initio* para as transições vertical e adiabática entre o estado fundamental e estados excitados de

uma molécula de L-alanina simples na conformação zwitteríon, usando o método de Hartree-Fock com excitação simples CIS e o conjunto de base 6-31G(d) usando o pacote Gaussian03 [159]. Os resultados mostraram duas importantes excitações verticais a partir do estado fundamental (GS) para um tripleto ^{3}A em 6.36 eV, e para um singleto ^{1}A em 7.41 eV. Após a relaxação dos dois estados excitados, encontram-se as excitações adiabáticas, relacionadas com os resultados de fotoluminescência: a energia de excitação $^3\text{A} \rightarrow$ GS cai para 4.83 eV e a energia $^1\text{A} \rightarrow$ diminui para 5.01 eV em tais transições. Nota-se que o estado tripleto corresponde a uma transição do estado HOMO para os dois estados virtuais de energia mais baixa, enquanto o singleto corresponde a uma transição dos dois estados de energia mais alta ocupados (contribuição de 54% do orbital HOMO para os mesmos estados virtuais de energia mais baixa). Considerando que as interações via ponte de hidrogênio entre as várias cadeias de zwitteríons não foram levadas em conta no cálculo e que cálculos de Hartree-Fock tendem a superestimar as energias de excitação (por conta da falta de correlação eletrônica), pode-se inferir que o pico de luminescência observado em 3.43 eV é atribuível a essas duas transições, e também parte do pico de luminescência em 3.10 eV.

- Cálculos com seqüências seriais do aminoácido L-alanina revelam que existe uma tendência de diminuição do *gap* HOMO-LUMO à medida que aumenta o número de moléculas (2.55 eV para uma única molécula, 0.87 eV para duas moléculas em série, 0.73 eV para três moléculas e 0.69 eV para quatro moléculas). É digno de nota que ramificações e interações entre cadeias foram recentemente consideradas muito importantes na determinação das propriedades eletrônicas de cristais de polímeros [194].

- Um baixo nível de dopagem do cristal de L-alanina com Mn ($\leq 3.0\%$) não modifica o padrão de luminescência como um todo uma vez que os picos de luminescência observados em torno de 3.43 eV, 3.10 eV, 2.75 eV e 2.50 eV continuam a aparecer. No entanto, ocorre uma diminuição na intensidade da luminescência. Ao se aumentar a dopagem, os principais efeitos são: 1. a taxa de variação da intensidade da luminescência em função da dopagem fica menor; 2. a intensidade do pico estreito de luminescência em 3.43 eV (associado a transições intramoleculares) é reduzida apreciavelmente, quase desaparecendo para um nível de dopagem de 10%; 3. os picos em torno de 3.10 eV e 2.75 eV apresentam melhor resolução (menor largura) e desviam para direções opostas, o primeiro para energias menores e o segundo para energias maiores; 4. o pico em 2.50 eV é eliminado para maiores níveis de

dopagem. Uma redução maior que 65% na intensidade de fotoluminescência é obtida com 5% de $MnCl_2$, fator bem maior que o observado em filmes finos do oligômero fenileno vinileno com deposição de cálcio [195], desordem estrutural ou diminuição de temperatura [196].

- Existem dois regimes de *quenching* da luminescência nos cristais de L-alanina dopados com Mn: o primeiro, para concentrações de $MnCl_2 < 3\%$, no qual a taxa de aumento do *quenching* é mais rápida; o segundo, para concentrações de $MnCl_2 \geq 3\%$, situação na qual a taxa de aumento do *quenching* é pequena. Esta mudança de comportamento é associada ao início da ocupação de vários sítios intersticiais nas células unitárias de L-alanina para concentrações de $MnCl_2$ maiores que 3%. Tal ocupação múltipla pode ser notada também através da variação percentual da deformação do volume da célula unitária obtida a partir de medidas de difração de raios X. O *onset* desta ocupação múltipla foi demonstrado através de medidas EPR [201].

- O *quenching* da luminescência deve ser atribuído a canais não-radiativos criados pelo manganês intersticial [195], e à redistribuição das energias de ligação excitônicas relacionada com o aumento da deformação estrutural provocada pela dopagem [196]. O fator que contribui para a existência de canais não-radiativos é a redistribuição de carga induzida pelos íons Mn^{2+}, que pode mudar a taxa de formação de polarons atuando como centros de dissociação para os éxcitons [195]. Para estudar esse efeito, foi feita uma simulação de mecânica molecular usando mecânica clássica (campo de força universal) para uma supercélula de L-alanina ($2 \times 2 \times 2$ células unitárias) com um átomo de Mn isolado em seu centro, com a intenção de estimar aproximadamente a localização do dopante num dos interstícios. Após a convergência, foi isolada a camada de moléculas de L-alanina em volta do átomo de Mn e efetuado um cálculo *ab initio* usando a teoria do funcional da densidade (funcional LDA PWC [190], orbitais irrestritos, configuração de *spin* sexteto) por meio do pacote DMOL3 [191, 192, 193] para a camada sem e com o átomo de Mn. Na configuração sem dopante, o orbital HOMO concentra-se em volta dos grupos carboxilato de duas moléculas de L-alanina, enquanto o orbital LUMO fica no lado oposto da estrutura, em torno dos grupos amônia de outras duas moléculas. Isto significa que, numa eventual transição, os elétrons devem saltar de um lado para outro da estrutura, acoplando-se a perturbações vibracionais (polarons). Quando existe Mn na camada, percebe-se nitidamente como a transição do elétron do grupo carboxilato para o grupo amônia é eliminada, deixando os orbitais HOMO e LUMO mais ou menos

na mesma região da estrutura de quatro moléculas de L-alanina, ou seja, entre os grupos carboxilato e o átomo de Mn. O *gap* HOMO-LUMO calculado sem o átomo de Mn foi de 1.31 eV e, com o átomo de Mn, 0.58 eV, provando que a dopagem tende a reduzir a energia de excitação. Um excesso de elétrons com *spin up* se concentra em torno do átomo de Mn.

As principais perspectivas para futuro desenvolvimento do trabalho apresentado aqui incluem:

- Cálculo de propriedades moleculares usando a teoria do funcional da densidade e uma base maior (6-311++G(3d,3p)) para aprimoramento dos resultados já obtidos na base 6-31++G(d,p).
- Aumento no tamanho da base usada nos cálculos CASTEP-LDA e CASTEP-GGA para convergir melhor a célula unitária e cálculo mais confiável da estrutura de bandas e das propriedades optoeletrônicas.
- Implementação da correção de troca exata (EXX) para determinar com maior precisão o *band gap* do cristal de L-alanina.
- Cálculo dos fônons para o cristal de L-alanina: relação de dispersão e densidade de estados.
- Cálculo *ab initio* da otimização de uma supercélula de L-alanina dopada com Mn em um ou mais interstícios. Repetir o mesmo estudo para outros tipos de dopagem com metais.
- Aplicar os métodos de primeiros princípios a outros sistemas físicos de interesse físico ou biológico: fármacos, pontos quânticos, novos compostos cristalinos inorgânicos, nanoestruturas de carbono.

Boa parte dessas melhorias depende da aquisição de computadores capazes de atender as altas exigências em termos de processamento e memória para os cálculos. O estudo de aminoácidos, polipeptídeos e proteínas é uma área que evolui rapidamente e atrai o interesse de diversas disciplinas do conhecimento científico. Os avanços são rápidos e podem produzir resultados significativos em relativamente pouco tempo. A presente tese revela algumas das propriedades moleculares e cristalinas do aminoácido L-alanina e abre as portas para novas e interessantes linhas de investigação teórica.

ANEXO A – Fundamentos teóricos

No decorrer deste anexo utilizaremos o sistema de unidades atômicas. Os fatores de conversão deste sistema para o SI são apresentados no Apêndice. As principais referências bibliográficas deste anexo (e também para parte da introdução desta tese) são [202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214].

A.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O hamiltoniano de um sistema formado por N_e elétrons e N_n núcleos atômicos pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{I=1}^{N_n}\frac{\nabla_I^2}{M_I} - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_n}\frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \\ + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j=i+1}^{N_e}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I=1}^{N_n}\sum_{J=I+1}^{N_n}\frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \tag{A.1}$$

onde os elétrons são numerados com índices e coordenadas grafados em letras minúsculas e os núcleos atômicos, com letras maiúsculas. Tal hamiltoniano inclui termos de interação elétron-núcleo, elétron-elétron e elétron-núcleo. O termo de energia cinética nuclear pode ser considerado relativamente pequeno em comparação com a energia cinética eletrônica (o operador energia cinética inclui o inverso da massa). É possível, portanto, tratar tal termo como uma perturbação dependendo dos parâmetros $1/M_I$. Podemos escrever o operador $\hat{H}$ como a soma de vários termos:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_{e-n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R}), \tag{A.2}$$

onde temos, nesta ordem, a energia cinética dos elétrons, a energia cinética dos núcleos, e as energias potenciais coulombianas de interação elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo:

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\nabla_i^2, \tag{A.3}$$

$$\hat{T}_n(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2}\sum_{I=1}^{N_n}\frac{\nabla_I^2}{M_I}, \tag{A.4}$$

$$\hat{V}_{e-n}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = -\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{I=1}^{N_n}\frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_I|}, \tag{A.5}$$

$$\hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j=i+1}^{N_e}\frac{1}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}, \tag{A.6}$$

$$\hat{V}_{n-n}(\mathbf{R}) = \sum_{I=1}^{N_n}\sum_{J=I+1}^{N_n}\frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I-\mathbf{R}_J|}. \tag{A.7}$$

Seja $\hat{U}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \hat{V}_{e-n}(\mathbf{r},\mathbf{R}) + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R})$ o termo de energia potencial referente a todas as interações entre elétrons e núcleos. Aqui $\mathbf{r}$ e $\mathbf{R}$ denotam, respectivamente, coordenadas eletrônicas e nucleares. Consideraremos o operador $\hat{T}_n$ como uma perturbação do hamiltoniano $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{T}_n$, no qual os núcleos são mantidos fixos em suas posições. Calculam-se então os autovalores e autofunções $E_i(\mathbf{R})$ e $\Psi_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ para os elétrons em função das posições nucleares representadas pelo vetor $\mathbf{R}$. O índice $i = 0, 1, 2, 3, ...$ enumera o conjunto completo de estados para cada $\mathbf{R}$. As soluções completas para o sistema acoplado de núcleos e elétrons são obtidas através de:

$$\hat{H}\Psi_s(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E_s\Psi_s(\mathbf{r},\mathbf{R}), \tag{A.8}$$

onde $s = 0, 1, 2, 3, ...$ enumera os estados do sistema acoplado. Podemos expandir $\Psi_s(\mathbf{r},\mathbf{R})$ na base dos $\Psi_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r})$:

$$\Psi_s(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \sum_{i=0}^{\infty}\vartheta_{si}(\mathbf{R})\Psi_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r}). \tag{A.9}$$

Os estados do sistema eletrônico-nuclear acoplado são especificados agora pelas funções ϑ_{si}, que dependem das coordenadas nucleares e multiplicam os estados $\Psi_{i\mathbf{R}}$ na expansão de $\Psi_s(\mathbf{r},\mathbf{R})$. Para encontrar as equações que esses coeficientes devem satisfazer, inserimos a Eq. (A.9) na Eq. (A.8), multiplicamos tudo por $\Psi^*_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ e calculamos a integral da

equação resultante sobre as coordenadas $\mathbf{r}$, obtendo:

$$\left[\hat{T}_n(\mathbf{R}) + E_{i\mathbf{R}} - E_s\right] \vartheta_{si}(\mathbf{R}) = -\sum_{j=0}^{\infty} C_{ij}(\mathbf{R})\vartheta_{ij}(\mathbf{R}), \tag{A.10}$$

onde $C_{ij}(\mathbf{R}) = A_{ij}(\mathbf{R}) + B_{ij}(\mathbf{R})$, com:

$$A_{ij}(\mathbf{R}) = \sum_{I=1}^{N_n} \frac{1}{M_I} \langle \Psi_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \nabla_I | \Psi_{j\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \rangle \nabla_I, \tag{A.11}$$

$$B_{ij}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{1}{M_I} \langle \Psi_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \nabla_I^2 | \Psi_{j\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \rangle . \tag{A.12}$$

Aqui, $\langle \Psi_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \hat{O} | \Psi_{j\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \rangle$ envolve integração somente sobre as coordenadas eletrônicas $\mathbf{r}$ para o operador $\hat{O}$.

A aproximação adiabática ou aproximação de Born-Oppenheimer consiste em ignorar os coeficientes $C_{ij}(\mathbf{R})$ quando $i \neq j$ (termos não-diagonais), ou seja, desprezam-se transições eletrônicas $i \rightarrow j$, com $i \neq j$, provocadas pelo movimento nuclear. Em outras palavras, ignora-se qualquer transferência de energia dos graus de liberdade associados ao vetor $\mathbf{R}$ para os graus de liberdade associados ao vetor $\mathbf{r}$. Pode-se mostrar que os coeficientes $A_{ii}(\mathbf{R})$ são nulos a partir da condição de normalização da função de onda Ψ. O termo $B_{ii}(\mathbf{R})$ pode ser agrupado com $E_{i\mathbf{R}}$ para formar um potencial efetivo para os núcleos, $U_i(\mathbf{R}) = E_{i\mathbf{R}} + B_{ii}(\mathbf{R})$. Por conseguinte, na aproximação adiabática o movimento nuclear é descrito por uma equação que depende apenas de $\mathbf{R}$ e dos estados eletrônicos associados a $\mathbf{R}$:

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} + U_i(\mathbf{R}) - E_{ni}\right] \vartheta_{si}(\mathbf{R}) = 0, \tag{A.13}$$

onde $n = 0, 1, 2, 3, ...$ é um índice para contar os estados nucleares. Na aproximação adiabática, o conjunto completo de estados é um produto direto de estados nucleares e eletrônicos.

Enquanto for possível desprezar os termos $C_{ij}(\mathbf{R})$ com $i \neq j$, é aceitável resolver o problema do movimento dos núcleos através da Eq. (A.13), sendo dadas as funções $U_i(\mathbf{R})$ para o estado eletrônico i que evolui adiabaticamente. É digno de nota que o termo $B_{ii}(\mathbf{R})$ é tipicamente muito pequeno por conta da considerável massa dos núcleos em

comparação com a massa do elétron. Em geral, a aproximação adiabática funciona muito bem, exceto nos casos em que existe degenerescência ou quase degenerescência dos estados eletrônicos (o que aumenta em muito a probabilidade de transições eletrônicas induzidas por vibrações nucleares). Se existe um *gap* no espectro de excitação bem maior que as energias cinéticas nucleares típicas, as excitações nucleares ficam bem determinadas na aproximação adiabática. É necessário, porém, ter cuidado com transições entre estados em moléculas onde ocorre degenerescência eletrônica, ou em metais, onde a falta de um *gap* de energia produz efeitos qualitativos importantes.

Os termos $C_{ij}(\mathbf{R})$ não-diagonais podem ser interpretados como interações elétron-fônon, descrevendo transições entre diferentes estados eletrônicos provocadas pelo movimento dos núcleos. Os termos dominantes são dados pela Eq. (A.11), que envolve um gradiente atuando sobre as funções de onda eletrônicas e um gradiente atuando sobre a função de onda de fônon $\vartheta_{si}(\mathbf{R})$. A combinação desses operadores produz uma transição eletrônica entre os estados i e j juntamente com a emissão ou absorção de um fônon.

É útil escrever o operador energia cinética nuclear empregando operadores de criação e aniquilação de fônons, e obter uma expansão perturbativa para o elemento $C_{ij}(\mathbf{R})$. É fácil notar que a variação na função de onda eletrônica provocada pelo deslocamento do núcleo I é efeito da mudança que este deslocamento provoca na energia potencial elétron-núcleo. Considerando tal mudança como uma perturbação de primeira ordem, temos:

$$\langle \Psi_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \nabla_I | \Psi_{j\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{E_{j\mathbf{R}} - E_{i\mathbf{R}}} \times \langle \Psi_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \frac{\partial \hat{V}_{e-n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} | \Psi_{j\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \rangle . \tag{A.14}$$

Que é a forma usual para os elementos da matriz elétron-fônon.

A.2 O método autoconsistente de Hartree-Fock

A.2.1 Orbitais de spin

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, vista na seção anterior, podemos escrever um hamiltoniano apenas para os elétrons, o qual é dado por:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \tag{A.15}$$

Negligenciamos aqui a energia de interação núcleo-núcleo, que é facilmente calculada para uma configuração fixa das coordenadas $\mathbf{R}$. Tal energia deve ser acrescentada se quisermos obter valores de $E_{i\mathbf{R}}$ consistentes com as definições da seção anterior. De agora em diante, no entanto, usaremos $E_{i\mathbf{R}}$ para indicar as autoenergias satisfazendo:

$$\hat{H}_e \Psi_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E_{i\mathbf{R}} \Psi_{i\mathbf{R}}(\mathbf{r}). \tag{A.16}$$

O hamiltoniano da Eq. (A.15) depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons, $\mathbf{r}$. Para descrever completamente um elétron, contudo, é necessário especificar também seu *spin*. Em uma abordagem não-relativística, podemos fazer isto introduzindo duas funções, $\alpha(\omega)$ (representando um *spin up*,$\uparrow$), e $\beta(\omega)$ (representando um *spin down*,$\downarrow$), onde ω é uma variável de identificação eletrônica. As funções de *spin* formam uma base ortonormal:

$$\langle \alpha \mid \alpha \rangle = \langle \beta \mid \beta \rangle = 1, \tag{A.17}$$

$$\langle \alpha \mid \beta \rangle = \langle \beta \mid \alpha \rangle = 0. \tag{A.18}$$

Nesta convenção, um elétron i é descrito não apenas pelas três coordenadas espaciais $\mathbf{r}_i$, mas também pela coordenada de *spin* ω_i. Denotaremos o conjunto de quatro coordenadas usando a notação $\mathbf{x}_i$. A função de onda de um sistema de N elétrons passa a ser, então, uma função de $\mathbf{x} = \{\mathbf{x}_i\}$.

Elétrons obedecem à estatística de Fermi e, portanto, estão sujeitos ao princípio da exclusão de Pauli, o qual pode ser enunciado da seguinte forma:

"A função de onda de um sistema de muitos elétrons deve ser anti-simétrica com respeito à permutação da coordenada x entre quaisquer dois elétrons".

Em forma algébrica:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_i, \ldots, \mathbf{x}_j, \ldots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_j, \ldots, \mathbf{x}_i, \ldots, \mathbf{x}_N). \tag{A.19}$$

Definimos aqui orbital como sendo uma função de onda dependente das coordenadas de um único elétron. No caso de estruturas eletrônicas moleculares, usa-se comumente o termo orbital molecular (*Molecular Orbital* - MO) para designar uma combinação de orbi-

tais atômicos que determinam coletivamente parte da densidade eletrônica numa molécula. Um orbital espacial $\phi_i(\mathbf{r})$ é uma função do vetor posição $\mathbf{r}$ e descreve a distribuição espacial de um elétron de modo que $|\phi_i(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r}$ é a probabilidade de encontrar o elétron em um pequeno elemento de volume $d\mathbf{r}$ em torno de $\mathbf{r}$ (vale lembrar aqui que o orbital em si mesmo não possui significado físico, mas representa uma amplitude de probabilidade que sempre pode ser multiplicada por um fator de fase constante). Iremos assumir, salvo dito em contrário, que os orbitais espaciais formam uma base ortonormal. O número de orbitais numa base é, em geral, infinito, o que significa que qualquer cálculo com número finito de orbitais produzirá apenas resultados aproximados. No espaço dos *spins*, entretanto, bastam duas funções ($\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, como já definimos) para expressar completamente o estado do elétron. Para cada orbital espacial é possível formar dois diferentes orbitais de *spin*:

$$\psi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \phi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \tag{A.20}$$

Dado um conjunto com P orbitais espaciais é possível formar um conjunto de $2P$ orbitais de *spin*.

Consideremos o caso de um gás de elétrons não interagentes. O hamiltoniano de tal sistema pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}(\mathbf{r}_i), \tag{A.21}$$

onde $\hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\left(\nabla_i^2/2\right) + V(\mathbf{r}_i)$ é um operador que atua somente sobre o elétron indicado pelas coordenadas $\mathbf{r}_i$. Este operador possui um conjunto de autofunções que formam uma base de orbitais de *spin*:

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i)\psi_j(\mathbf{x}_i) = E_j\psi_j(\mathbf{x}_i). \tag{A.22}$$

A.2.2 Produtos de Hartree e determinantes de Slater

Como o hamiltoniano dado pela Eq. (A.21) é um somatório de hamiltonianos de um único elétron, uma função de onda do tipo:

$$\Psi^H(\mathbf{x}) = \psi_{w(1)}(\mathbf{x}_1)\psi_{w(2)}(\mathbf{x}_2)\psi_{w(3)}(\mathbf{x}_3)\ldots\psi_{w(N_e)}(\mathbf{x}_{N_e}), \tag{A.23}$$

deve satisfazer a equação:

$$\hat{H}\Psi^H(\mathbf{x}) = E_i^H\Psi^H(\mathbf{x}). \tag{A.24}$$

Na Eq. (A.23), $w : \mathbb{N} \to \mathbb{N}$. O autovalor E_i^H é dado por:

$$E_i^H = E_1 + E_2 + E_3 + \ldots + E_{N_e}. \tag{A.25}$$

A função de onda dada pela Eq. (A.23) é conhecida como produto de Hartree. Tal produto não exibe correlação eletrônica, uma vez que a probabilidade de encontrar qualquer elétron num dado volume independe da presença de outros elétrons por perto. O produto de Hartree não leva em conta que os elétrons são indistinguíveis (atribui a cada elétron i um orbital bem definido $\psi_{w(i)}$) e a anti-simetria da função de onda do sistema (princípio da exclusão). É possível satisfazer esta última condição se a função de onda do sistema de N_e elétrons for dada por um determinante de Slater:

$$\Psi^{HF}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}}\begin{vmatrix} \psi_{w(1)}(\mathbf{x}_1) & \psi_{w(2)}(\mathbf{x}_1) & \ldots & \psi_{w(N_e)}(\mathbf{x}_1) \\ \psi_{w(1)}(\mathbf{x}_2) & \psi_{w(2)}(\mathbf{x}_2) & \ldots & \psi_{w(N_e)}(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{w(1)}(\mathbf{x}_{N_e}) & \psi_{w(2)}(\mathbf{x}_{N_e}) & \cdots & \psi_{w(N_e)}(\mathbf{x}_{N_e}) \end{vmatrix}. \tag{A.26}$$

O fator $\sqrt{N!}$ é uma constante de normalização. No determinante existem N_e elétrons ocupando N_e orbitais de *spin* $\left\{\psi_{w(1)}, \psi_{w(2)}, \psi_{w(3)}, \ldots, \psi_{w(N_e)}\right\}$ de tal maneira que cada elétron pode ocupar igualmente todos os orbitais (todos os elétrons são indistinguíveis) respeitando a anti-simetria da função de onda do sistema (permutar dois elétrons equivale a permutar duas linhas do determinante, o que faz a função de onda trocar de sinal). Se pelo menos dois elétrons, i e j, ocuparem um mesmo orbital (se $w(i) = w(j)$, ao menos duas colunas da matriz se tornam iguais, e o determinante é zero), a função de onda se anula (ou seja, a probabilidade de encontrar dois ou mais elétrons no mesmo estado quântico é zero), respeitando o princípio da exclusão de Pauli.

É conveniente introduzir aqui uma notação para o determinante de Slater normalizado que deixe subentendida a inclusão do fator de normalização e apresente apenas os elementos da diagonal do determinante:

$$\left|\Psi^{HF}(\mathbf{x})\right\rangle = \left|\psi_{w(1)}(\mathbf{x}_1)\psi_{w(2)}(\mathbf{x}_2)\ldots\psi_{w(N_e)}(\mathbf{x}_{N_e})\right\rangle . \tag{A.27}$$

Se pusermos sempre os índices das coordenadas eletrônicas (ou os índices dos elétrons) em ordem crescente, podemos encurtar mais ainda a notação:

$$\left|\Psi^{HF}(\mathbf{x})\right\rangle = \left|\psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(N_e)}\right\rangle . \tag{A.28}$$

A anti-simetria da função de onda pode ser escrita como:

$$\left|\psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(i)}\ldots\psi_{w(j)}\ldots\psi_{w(N_e)}\right\rangle = -\left|\psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(j)}\ldots\psi_{w(i)}\ldots\psi_{w(N_e)}\right\rangle . \tag{A.29}$$

A menos de um sinal, os determinantes de Slater são completamente especificados pelos orbitais de *spin* a partir dos quais são construídos (ou seja, orbitais de *spin* ocupados). Determinantes de Slater construídos a partir de orbitais de *spin* ortonormais e que incluem o fator de normalização já são automaticamente normalizados. Dois determinantes de N_e elétrons com diferentes orbitais de *spin* ortonormais ocupados são ortogonais.

Ao introduzir a anti-simetria na função de onda eletrônica, o determinante de Slater cria efeitos de troca e correlação de troca (troca, porque a densidade de probabilidade deve ser invariante sob permutas de coordenadas espaciais e de *spin*, correlação de troca por conta do modo como os movimentos de elétrons com mesmo *spin* afetam-se mutuamente, sendo nula a probabilidade desses elétrons possuírem as mesmas coordenadas espaciais, formando-se um "buraco de Fermi" em volta do elétron). Porém, como não existe correlação do movimento de elétrons com *spins* opostos, é usual dizer que a função de onda dada pelo determinante de Slater não embute efeitos de correlação.

A.2.3 As equações de Hartree-Fock

O princípio variacional afirma que uma função de onda normalizada para o estado fundamental de um sistema descrito pelo hamiltoniano $\hat{H}$ minimiza o funcional:

$$E[\Psi] = \langle\Psi|\,\hat{H}\,|\Psi\rangle . \tag{A.30}$$

Seja $|\Psi\rangle = \left|\psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(N_e)}\right\rangle$ um determinante de Slater normalizado. A idéia do

método autoconsistente de Hartree-Fock é obter o conjunto de orbitais:

$$\left\{\psi_{w(1)}, \psi_{w(2)}, \psi_{w(3)}, \ldots, \psi_{w(N_e)}\right\}$$

capaz de minimizar o funcional $E[\Psi]$, determinando uma aproximação para o verdadeiro estado fundamental, $\left|\Psi^{GS}\right\rangle$.

Podemos escrever a Eq. (A.15) como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N_e} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \tag{A.31}$$

onde:

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \tag{A.32}$$

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \tag{A.33}$$

Inserindo este hamiltoniano juntamente com o determinante de Slater normalizado na Eq. (A.30), temos:

$$E[\Psi] = \left\langle \psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(N_e)}\right| \sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N_e} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \left|\psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(N_e)}\right\rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(N_e)}\right| \hat{h}(\mathbf{r}_i) \left|\psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(N_e)}\right\rangle +$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N_e} \left\langle \psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(N_e)}\right| V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \left|\psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(N_e)}\right\rangle . \tag{A.34}$$

O funcional resultante possui dois termos, um dependendo dos operadores de um elétron $\hat{h}(\mathbf{r}_i)$, e outro dependendo dos operadores de dois elétrons $V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. Pode-se mostrar, usando as propriedades dos determinantes, que:

$$\sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(N_e)} \right| \hat{h}(\mathbf{r}_i) \left| \psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(N_e)} \right\rangle = \\ = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i(\mathbf{x}) | \, \hat{h}(\mathbf{r}) \, | \psi_i(\mathbf{x}) \rangle, \tag{A.35}$$

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N_e} \left\langle \psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(N_e)} \right| V(\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_j) \left| \psi_{w(1)}\psi_{w(2)}\ldots\psi_{w(N_e)} \right\rangle = \\ = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N_e} \langle \psi_i(\mathbf{x})\psi_j(\mathbf{x}') | \, V(\mathbf{r},\mathbf{r}') \, | \psi_i(\mathbf{x})\psi_j(\mathbf{x}') \rangle + \\ -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N_e} \langle \psi_i(\mathbf{x})\psi_j(\mathbf{x}') | \, V(\mathbf{r},\mathbf{r}') \, | \psi_i(\mathbf{x}')\psi_j(\mathbf{x}) \rangle \, . \tag{A.36}$$

O funcional energia passa a ser uma função dos orbitais de *spin* $\psi_i(\mathbf{x})$:

$$E[\psi_1,\psi_2,\ldots,\psi_{N_e}] = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i(\mathbf{x}) | \, \hat{h}(\mathbf{r}) \, | \psi_i(\mathbf{x}) \rangle + \\ + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N_e} \langle \psi_i(\mathbf{x})\psi_j(\mathbf{x}') | \, V(\mathbf{r},\mathbf{r}') \, | \psi_i(\mathbf{x})\psi_j(\mathbf{x}') \rangle + \tag{A.37}$$

$$- \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N_e} \langle \psi_i(\mathbf{x})\psi_j(\mathbf{x}') | \, V(\mathbf{r},\mathbf{r}') \, | \psi_i(\mathbf{x}')\psi_j(\mathbf{x}) \rangle \, . \tag{A.38}$$

Vamos agora minimizar o funcional com respeito aos orbitais de *spin* obedecendo ao vínculo de ortonormalização:

$$\langle \psi_i(\mathbf{x}) \mid \psi_j(\mathbf{x}) \rangle = \delta_{ij}. \tag{A.39}$$

Tal vínculo pode ser incluído mais facilmente através da técnica dos multiplicadores de Lagrange, definindo um novo funcional:

$$\Lambda[\psi_1,\psi_2,\ldots,\psi_{N_e}] = E[\psi_1,\psi_2,\ldots,\psi_{N_e}] - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j=1}^{N_e} \lambda_{ij} \left[\langle \psi_i(\mathbf{x}) \mid \psi_j(\mathbf{x}) \rangle - \delta_{ij} \right]. \tag{A.40}$$

Nesta equação, os λ_{ij} formam um conjunto de multiplicadores de Lagrange. Como $\Lambda[\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_{N_e}]$ é real e $\langle \psi_i(\mathbf{x}) \mid \psi_j(\mathbf{x}) \rangle = \langle \psi_j(\mathbf{x}) \mid \psi_i(\mathbf{x}) \rangle^*$, os multiplicadores de Lagrange devem ser elementos de uma matriz hermiteana:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*. \tag{A.41}$$

Calculando a variação de $\Lambda[\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_{N_e}]$, temos:

$$\begin{aligned}
\delta\Lambda[\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_{N_e}] &= \sum_{i=1}^{N_e} \langle \delta\psi_i(\mathbf{x}) |\, \hat{h}(\mathbf{r}) \, | \psi_i(\mathbf{x}) \rangle + \\
&+ \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \langle \delta\psi_i(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}') |\, V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \, | \psi_i(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}') \rangle + \\
&- \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \langle \delta\psi_i(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}') |\, V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \, | \psi_i(\mathbf{x}') \psi_j(\mathbf{x}) \rangle + \\
&- \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \lambda_{ji} \langle \delta\psi_i(\mathbf{x}) \mid \psi_j(\mathbf{x}) \rangle + \text{complexo conjugado.}
\end{aligned} \tag{A.42}$$

Definimos os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente $\hat{\mathcal{J}}_i$ e $\hat{\mathcal{K}}_i$:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{J}}_i(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) &= \left[\int \psi_i^*(\mathbf{x}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \right] \psi_j(\mathbf{x}) = \\
&= \left[\int \frac{\psi_i^*(\mathbf{x}') \psi_i(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \right] \psi_j(\mathbf{x}),
\end{aligned} \tag{A.43}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{K}}_i(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) &= \left[\int \psi_i^*(\mathbf{x}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \right] \psi_i(\mathbf{x}) = \\
&= \left[\int \frac{\psi_i^*(\mathbf{x}') \psi_j(\mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \right] \psi_i(\mathbf{x}).
\end{aligned} \tag{A.44}$$

O operador de Coulomb representa o potencial médio local em $\mathbf{x}$ criado pela presença de um elétron no estado ψ_i. A origem do termo de troca é o caráter anti-simétrico dos determinantes de Slater. Tal termo possui caráter não-local e é puramente quântico (sem análogo clássico), pois não existe um potencial simples $\hat{\mathcal{K}}_i(\mathbf{x})$ definido de modo único em um ponto $\mathbf{x}$. A aplicação deste operador sobre um estado ψ_j depende do valor de ψ_j em todo o espaço. É interessante notar que $\hat{\mathcal{K}}_i(\mathbf{x}) \psi_i(\mathbf{x}) = \hat{\mathcal{J}}_i(\mathbf{x}) \psi_i(\mathbf{x})$.

Em função desses operadores, a Eq. (A.42) pode ser escrita como:

$$\sum_{i=1}^{N_e} \int \delta\psi_i^*(\mathbf{x}) \left[\hat{h}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{x}) + \sum_{j=1}^{N_e} \left(\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}) - \hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}) \right) \psi_i(\mathbf{x}) - \sum_{j=1}^{N_e} \lambda_{ji}\psi_j(\mathbf{x}) \right] d\mathbf{x} + \\ + \text{complexo conjugado} = 0. \tag{A.45}$$

Definindo o operador de Fock como:

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{x}) = \hat{h}(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^{N_e} \left(\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}) - \hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}) \right). \tag{A.46}$$

É interessante introduzir aqui também a definição do potencial de Hartree-Fock:

$$\hat{V}^{HF}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} (\hat{\kappa}_j(\mathbf{x}) - \hat{\chi}_j(\mathbf{x})), \tag{A.47}$$

de modo que:

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{x}) = \hat{h}(\mathbf{r}) + \hat{V}^{HF}(\mathbf{r}). \tag{A.48}$$

A Eq. (A.42) pode ser escrita na forma:

$$\delta\Lambda[\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_{N_e}] = \\ \sum_{i=1}^{N_e} \int \delta\psi_i^*(\mathbf{x}) \left[\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{x})\psi_i(\mathbf{x}) - \sum_{j=1}^{N_e} \lambda_{ji}\psi_j(\mathbf{x}) \right] d\mathbf{x} + \\ + \text{complexo conjugado} = 0. \tag{A.49}$$

Como $\delta\psi_i^*$ é arbitrário, a expressão entre colchetes deve ser zero para todos os valores de i. Logo:

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{x})\psi_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^{N_e} \lambda_{ji}\psi_j(\mathbf{x}). \tag{A.50}$$

Que é a equação de Hartree-Fock não-canônica. Pode-se mostrar que qualquer função de onda de Slater formada a partir do conjunto de orbitais $\{\psi_i\}$ possui certo grau de flexibilidade. Os orbitais de *spin* podem ser misturados sem alterar o valor de $E[\Psi]$ através de uma transformação unitária. O conjunto de orbitais que minimizam o funcional

energia não é único, e não se pode atribuir significado físico específico a um conjunto particular de orbitais de *spin*. Orbitais de *spin* localizados não são mais "reais" que orbitais deslocalizados, do ponto de vista físico.

Em particular, é possível provar a existência de uma transformação unitária que produz novos orbitais $\{\psi_i\}$ nos quais a Eq. (A.50) torna-se diagonal (forma canônica):

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{x})\psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{x}). \tag{A.51}$$

Esta é a equação de Hartree-Fock canônica. Os orbitais de *spin* canônicos, que são as soluções desta equação, são em geral deslocalizados e formam uma base para a representação irredutível do grupo de simetria pontual da molécula estudada. Uma vez calculados os orbitais de *spin* canônicos, é possível obter um número infinito de conjuntos de orbitais equivalentes através de uma transformação unitária. Em particular, há vários critérios para escolha de transformações unitárias que levam a conjuntos de orbitais de *spin* localizados e, portanto, mais de acordo com a natureza das ligações químicas.

A.2.4 Teoremas de Koopman e Brillouin

Cada solução da Eq. (A.51) possui energia ε_i. Os N_e orbitais de *spin* com energias mais baixas são precisamente os orbitais de *spin* ocupados em Ψ, para os quais usamos os índices $1, 2, \ldots, N_e$. O restante dos orbitais de *spin* não ocupados ou virtuais (um conjunto infinito de orbitais) será indicado usando os índices $u_1, u_2, \ldots, u_j, \ldots$.

A representação matricial do operador de Fock na base das autofunções canônicas é diagonal, e seus elementos são as energias dos orbitais. O teorema de Koopman assegura que, dado um determinante Hartree-Fock de N_e elétrons, com energias de orbitais ocupados e não ocupados dadas por $\{\varepsilon_i\}$ e $\{\varepsilon_{u_j}\}$, o potencial de ionização (igual a energia da configuração com $N_e - 1$ elétrons menos a energia da configuração com N_e elétrons) para produzir um determinante com $N_e - 1$ elétrons $\left|{}^{N_e-1}\Psi_i\right\rangle$ com orbitais de *spin* idênticos, exceto pela remoção de um elétron do orbital de spin ψ_i, é igual a $-\varepsilon_i$ e a afinidade eletrônica (igual a energia da configuração com N_e elétrons menos a energia da configuração com $N_e + 1$ elétrons) para produzir um determinante com $N_e + 1$ elétrons $\left|{}^{N_e+1}\Psi^{u_j}\right\rangle$ com orbitais de *spin* idênticos, exceto pelo acréscimo de um elétron no orbital de spin ψ_{u_j}, é dada por $-\varepsilon_{u_j}$.

O teorema de Koopman permite estimar os potenciais de ionização e as afinidades eletrônicas. Nesta aproximação, conhecida como aproximação de "orbital congelado",

supõe-se que os orbitais de *spin* nos estados $N_e \pm 1$, ou seja, os íons positivo e negativo se $\left|^N\Psi\right\rangle$ é uma espécie neutra, são idênticos aos orbitais para o estado com N_e elétrons. Tal aproximação ignora a relaxação dos orbitais nos estados $N_e \pm 1$, ou seja, que os orbitais de *spin* de $\left|^N\Psi\right\rangle$ não são os orbitais otimizados para $\left|^{N_e-1}\Psi_i\right\rangle$ e $\left|^{N_e+1}\Psi^{u_j}\right\rangle$. Otimizar os orbitais de *spin* dos determinantes com $N_e \pm 1$ elétrons em dois cálculos de Hartree-Fock separados reduz o potencial de ionização e a afinidade. Portanto, deve-se concluir que o teorema de Koopman tende a superestimar os valores dessas energias. Além do mais, a aproximação de um único determinante para a função de onda produz certo erro, e efeitos de correlação obtidos quando se vai além da aproximação de Hartree-Fock trarão novas correções aos resultados obtidos através do teorema de Koopman. Em particular, as energias de correlação são maiores para sistemas com mais elétrons. Logo, efeitos de correlação tendem a cancelar o erro de relaxamento para os potenciais de ionização, mas o reforçam no cálculo de afinidade eletrônica. Em geral, os potenciais de ionização de Koopman são boas aproximações de primeira ordem, mas as afinidades calculadas segundo este teorema não são boas e diferem bastante dos resultados experimentais. Por exemplo, muitas moléculas neutras ganham um elétron a fim de formar íons negativos estáveis. Cálculos de Hartree-Fock nesses casos, porém, quase sempre resultam em energias positivas para os orbitais virtuais, ou seja, prevêem que o acréscimo de um elétron é energeticamente desfavorável.

Tendo em vista que o conjunto de todos os determinantes de Slater construídos a partir de todos os orbitais de *spin* forma uma base para a representação do estado fundamental exato, podemos escrever:

$$\begin{aligned}\left|\Psi^{GS}\right\rangle = c_0\left|\psi_1\ldots\psi_{N_e}\right\rangle + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j=1}^{\infty} c_i^j\left|\psi_1\ldots\psi_{i-1}\psi_{u_j}\psi_{i+1}\ldots\psi_{N_e}\right\rangle + \\ + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N_e}\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{\substack{l=1\\ l\neq k}}^{\infty} c_{ij}^{kl}\left|\psi_1\ldots\psi_{i-1}\psi_{u_k}\psi_{i+1}\ldots\psi_{j-1}\psi_{u_l}\psi_{j+1}\ldots\psi_{N_e}\right\rangle + \ldots.\end{aligned} \tag{A.52}$$

Esta expansão é a base para o método de interação de configuração (*Configuration Interaction* - CI) para o cálculo do estado fundamental (e também para estados excitados). Temos, portanto, correções de determinantes com excitação simples, dupla, etc. O teorema de Brillouin afirma que determinantes de excitação simples não interagem diretamente com o determinante do estado fundamental:

$$\langle \psi_1 \dots \psi_{N_e} | \, \hat{H} \, | \psi_1 \dots \psi_{i-1} \psi_{u_j} \psi_{i+1} \dots \psi_{N_e} \rangle = 0. \tag{A.53}$$

É correto dizer, portanto, que resolver a equação de autovalores de Hartree-Fock equivale a garantir que $|\Psi\rangle$ não incluirá misturas envolvendo determinantes com um único estado excitado. Neste sentido, o estado fundamental de Hartree-Fock é estável até primeira ordem. Correções mais relevantes para o estado fundamental são fornecidas por termos de segunda ordem, ou seja, envolvendo determinantes duplamente excitados.

A.2.5 Orbitais espaciais

Os orbitais de *spin* são divididos em restritos e irrestritos. No método de Hartree-Fock restrito (*Restricted Hartree-Fock Method*, RHF) os orbitais possuem a mesma função espacial para as duas funções de *spin* $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$. Num modelo de camada fechada, todos os orbitais de mais baixa energia são completamente ocupados:

$$|\Psi\rangle = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_{N_e}\rangle = \left| \phi_1^{\uparrow} \phi_1^{\downarrow} \dots \phi_{N_e/2}^{\uparrow} \phi_{N_e/2}^{\downarrow} \right\rangle \tag{A.54}$$

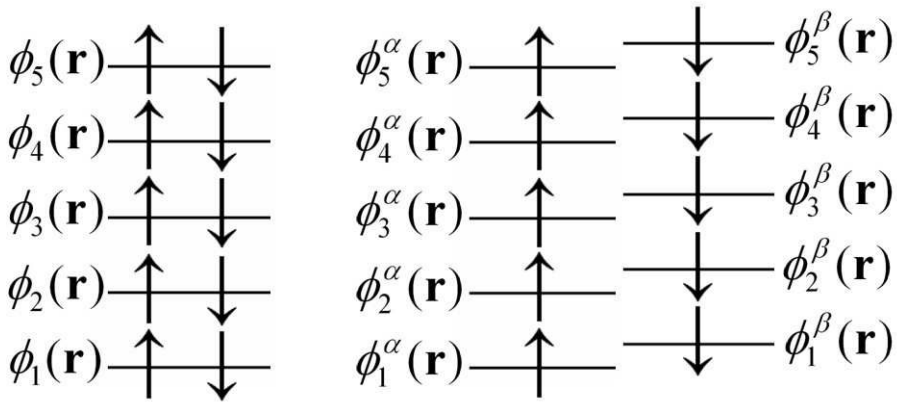


Figura 87: Diagrama representando a ocupação de orbitais nos métodos de Hartree-Fock restrito (esquerda) e irrestrito (direita). Note-se que no modelo irrestrito as camadas são naturalmente abertas, ou seja, há no máximo um elétron por orbital espacial.

O operador de Fock para coordenadas espaciais é dado por:

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}) = \hat{h}(\mathbf{r}) + \sum_{j=1}^{N_e/2} \Big[2\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{r}) - \mathcal{K}_j(\mathbf{r}) \Big], \tag{A.55}$$

onde $\mathcal{J}_j(\mathbf{r})$ e $\mathcal{K}_j(\mathbf{r})$ são, respectivamente, os operadores de Coulomb e de troca no modelo

de camada fechada:

$$\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{r}) = \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \tag{A.56}$$

$$\hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \left[\int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'\right] \phi_j(\mathbf{r}). \tag{A.57}$$

O valor esperado para a energia de Hartree-Fock é:

$$E^{HF} = \langle\Psi|\,\hat{H}\,|\Psi\rangle = 2\sum_{i=1}^{N_e/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{N_e/2}\sum_{j=1}^{N_e/2} \left(2J_{ij} - K_{ij}\right), \tag{A.58}$$

onde:

$$h_{ii} = \langle\phi_i(\mathbf{r})|\,\hat{h}(\mathbf{r})\,|\phi_i(\mathbf{r})\rangle\,, \tag{A.59}$$

$$J_{ij} = \langle\phi_i(\mathbf{r})|\,\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{r})\,|\phi_i(\mathbf{r})\rangle\,, \tag{A.60}$$

$$K_{ij} = \langle\phi_i(\mathbf{r})|\,\hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{r})\,|\phi_i(\mathbf{r})\rangle\,. \tag{A.61}$$

A energia dos orbitais é dada por:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{j=1}^{N_e/2} \left(2J_{ij} - K_{ij}\right). \tag{A.62}$$

Como nem todos os sistemas são de camada fechada, é necessário generalizar o formalismo para acomodar situações nas quais uma molécula possui um ou mais elétrons não emparelhados. As abordagens mais usadas em sistemas de camada aberta empregam orbitais restritos ou irrestritos. No método restrito (*Open-Shell Restricted Hartree-Fock Method* - ORHF), todos os elétrons menos os explicitamente necessários para formar as camadas abertas, encontram-se em camadas fechadas. A vantagem deste procedimento é que a função de onda obtida é autofunção do operador de *spin* $\hat{\mathbf{S}}^2$. A desvantagem é que a exigência de ocupação de orbitais em pares aumenta a energia calculada em relação ao valor exato. Além disso, as equações que devem ser resolvidas são mais complicadas que as usadas no método irrestrito. A descrição restrita de Hartree-Fock é imprópria para descrever estados de camada aberta como estados excitados (dupletos, tripletos, etc.) e moléculas com comprimentos de ligação grandes (por exemplo, a molécula de hidrogênio,

H_2, que se dissocia em espécies de camada aberta).

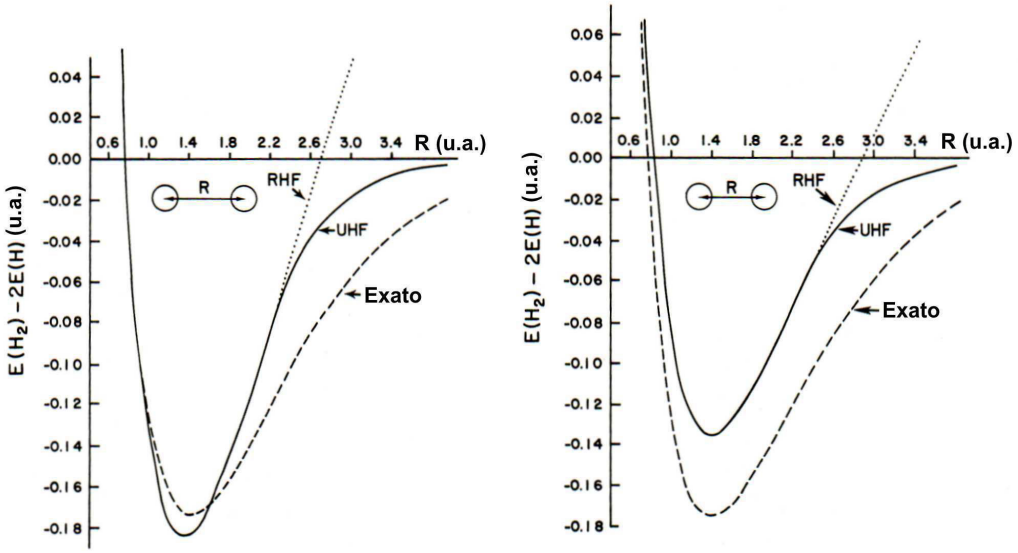


Figura 88: Energia potencial para a molécula de H_2 usando dois conjuntos de base (ver a subseção A.2.7 mais adiante): STO-3G (esquerda), 6-31G** (direita), segundo os métodos de Hartree-Fock restrito (RHF) e irrestrito (UHF). Diagrama representando a ocupação de orbitais nos métodos de Hartree-Fock restrito (esquerda) e irrestrito (direita). O resultado exato foi obtido por Kolos e Wolniewicz [215]. Unidades atômicas são utilizadas. Figura retirada de [214].

O método de Hartree-Fock irrestrito (*Unrestricted Hartree-Fock Method* - UHF) garante maior liberdade à forma dos orbitais, tornando a parte espacial do orbital dependente do *spin*. É um método que forma necessariamente camadas abertas (cada orbital espacial comporta apenas um único elétron). A função de onda UHF fornece uma energia ligeiramente mais baixa que a obtida pelo método ORHF e é mais útil para prever o espectro de ressonância eletrônica de *spin*. O maior problema com a função de onda UHF é que ela não é uma autofunção do operador de *spin* $\hat{\mathbf{S}}^2$ (pior: é impossível construir uma autofunção de $\hat{\mathbf{S}}^2$ através de uma combinação linear de funções UHF), enquanto a verdadeira função de onda e a função de onda RHF de camada aberta são autofunções deste operador. Quando uma função de onda UHF é encontrada, é necessário calcular $\left\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \right\rangle$ e comparar com $S(S+1)$. Se a diferença for significativa, a função de onda UHF deve ser vista com desconfiança.

A.2.6 Equações de Roothaan

Após a eliminação da variável de *spin*, temos de resolver a equação integral-diferencial de Hartree-Fock:

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}). \tag{A.63}$$

Clemens Roothaan propôs resolver este problema através da introdução de um conjunto de funções de base conhecidas $\{\xi_\nu(\mathbf{r})\}$ com $\nu = 1, 2, 3, \ldots, K$, expandindo os orbitais moleculares linearmente nesta base:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{K} C_{\nu i}\xi_\nu(\mathbf{r}),\ \ i = 1, 2, 3, \ldots, K. \tag{A.64}$$

Em geral, a expansão é exata somente se o número de funções de base for infinito. A otimização do custo computacional exige que se escolha um conjunto finito de vetores de base adequado para a obtenção de orbitais moleculares aproximados. O número de orbitais linearmente independentes será sempre no máximo igual ao número de funções de base. Substituindo a expansão dos orbitais em uma base com número finito de funções na equação de Hartree-Fock, temos:

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r})\sum_{\nu=1}^{K} C_{\nu i}\xi_\nu(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\sum_{\nu=1}^{K} C_{\nu i}\xi_\nu(\mathbf{r}). \tag{A.65}$$

Multiplicando ambos os lados por $\xi_\mu^*(\mathbf{r})$ e integrando, obtemos a equação matricial:

$$\sum_{\nu=1}^{K} C_{\nu i}\int \xi_\mu^*(\mathbf{r})\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r})\xi_\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \varepsilon_i\sum_{\nu=1}^{K} C_{\nu i}\int \xi_\mu^*(\mathbf{r})\xi_\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{A.66}$$

Definimos agora as matrizes de *overlap* (ou métrica) e de Fock, respectivamente:

$$S_{\mu\nu} = \int \xi_\mu^*(\mathbf{r})\xi_\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \tag{A.67}$$

$$F_{\mu\nu} = \int \xi_\mu^*(\mathbf{r})\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r})\xi_\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{A.68}$$

Ambas as matrizes são hermiteanas. As funções de base $\{\xi_\nu(\mathbf{r})\}$ são linearmente independentes e normalizadas, embora não sejam em geral ortogonais. Logo, $0 \leqslant |S_{\mu\nu}| \leqslant 1$. Os elementos da diagonal principal de S são iguais a 1 e os elementos fora da diagonal principal tem módulo menor do que 1. S pode ser diagonalizada empregando-se uma matriz unitária e é possível provar que seus autovalores são necessariamente positivos (a matriz S é positiva-definida). Quando os autovalores se aproximam de zero ou o *overlap* é

próximo de 1 para funções de base distintas, temos o limite no qual as funções se tornam linearmente dependentes.

Usando as Eqs. (A.67) e (A.68), podemos escrever a equação de Hartree-Fock integrada como:

$$\sum_{\nu=1}^{K} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^{K} S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \;\; i = 1, 2, 3, \ldots, K. \tag{A.69}$$

Tais são as equações de Roothaan, que podem ser escritas de modo mais simplificado usando matrizes:

$$\mathsf{FC} = \mathsf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \; . \tag{A.70}$$

Aqui, $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz diagonal contendo as energias dos orbitais. As colunas da matriz C contêm os orbitais moleculares procurados.

A densidade de carga eletrônica no modelo de camada fechada é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = -2 \sum_{i=1}^{N_e/2} |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \tag{A.71}$$

e depende da probabilidade de encontrar um elétron numa certa região do espaço. É comum representar tal densidade através de mapas de contorno para vários planos de corte moleculares.

Substituindo a autofunção ϕ_i por sua expansão na base $\{\xi_\nu(\mathbf{r})\}$ e efetuando algumas manipulações algébricas, temos:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{K} \sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu} \xi_\mu(\mathbf{r}) \xi_\nu^*(\mathbf{r}), \tag{A.72}$$

onde:

$$P_{\mu\nu} = -2 \sum_{i=1}^{N_e/2} C_{\mu i} C_{\nu i}^* \tag{A.73}$$

é a matriz densidade, ou matriz de densidade de carga. Dado um conjunto de base $\{\xi_\nu(\mathbf{r})\}$, a matriz P especifica completamente a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$. O operador de Fock para

o problema de camada fechada pode ser escrito em termos desta matriz:

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r}) = \hat{h}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu}\left[\int \frac{\xi_\nu^*(\mathbf{r}')(2-\hat{\mathcal{P}}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'})\xi_\mu(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'\right]. \tag{A.74}$$

O operador $\hat{\mathcal{P}}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}$ permuta as coordenadas $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$ de todas as funções à sua direita.

Da Eq. (A.74), o potencial de Hartree-Fock é dado por:

$$\hat{V}^{HF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu}\left[\int \frac{\xi_\nu^*(\mathbf{r}')(2-\hat{\mathcal{P}}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'})\xi_\mu(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'\right]. \tag{A.75}$$

A representação matricial do operador de Fock pode ser escrita como:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{CAROÇO}} + G_{\mu\nu}, \tag{A.76}$$

onde:

$$H_{\mu\nu}^{\text{CAROÇO}} = \int \xi_\mu^*(\mathbf{r}')\hat{h}(\mathbf{r}')\xi_\nu(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' =$$
$$= \int \xi_\mu^*(\mathbf{r}')\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}'}^2 - \sum_{I=1}^{N_n}\frac{Z_I}{|\mathbf{r}'-\mathbf{R}_I|}\right]\xi_\nu(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' =$$

$$= \underbrace{\int \xi_\mu^*(\mathbf{r}')\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}'}^2\right]\xi_\nu(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}_{T_{\mu\nu}} + \underbrace{\int \xi_\mu^*(\mathbf{r}')\left[-\sum_{I=1}^{N_n}\frac{Z_I}{|\mathbf{r}'-\mathbf{R}_I|}\right]\xi_\nu(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}_{V_{\mu\nu}^{\text{nuclear}}}. \tag{A.77}$$

As integrais $T_{\mu\nu}$ e $V_{\mu\nu}^{\text{nuclear}}$ envolvem operadores que atuam sobre um único elétron e necessitam ser calculadas somente uma vez no método autoconsistente. A matriz $G_{\mu\nu}$ é dada por:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^{K}\sum_{\sigma=1}^{K} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right], \tag{A.78}$$

sendo:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \frac{\xi_\mu^*(\mathbf{r})\xi_\nu(\mathbf{r})\xi_\lambda^*(\mathbf{r}')\xi_\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'d\mathbf{r} \tag{A.79}$$

o termo resultante da interação de dois elétrons via potencial de Hartree-Fock. Para a matriz que representa o operador de Fock, portanto, temos um termo de elétron simples, $\mathsf{H}^{\text{CAROÇO}}$, e um termo de dois elétrons, G, que depende da matriz densidade P e de um conjunto de integrais nas coordenadas espaciais de duas dessas partículas (Eq. A.79).

As equações de Roothaan são não-lineares:

$$\mathsf{F}(\mathsf{C})\mathsf{C} = \mathsf{S}\mathsf{C}\boldsymbol{\varepsilon} \ . \tag{A.80}$$

Para resolvê-las, primeiramente se faz a ortogonalização dos orbitais. Encontra-se uma matriz X a partir da matriz S (por ortogonalização simétrica ou ortogonalização canônica) tal que:

$$\mathsf{X}^{\dagger}\mathsf{S}\mathsf{X} = \mathsf{I}, \tag{A.81}$$

onde I é a matriz identidade. Define-se então uma matriz de coeficientes modificada C' tal que:

$$\mathsf{C}' = \mathsf{X}^{-1}\mathsf{C}, \ \mathsf{C} = \mathsf{X}\mathsf{C}'. \tag{A.82}$$

Multiplicadas à esquerda por $\mathsf{X}^{\dagger}$, as equações de Roothaan se transformam em:

$$\underbrace{(\mathsf{X}^{\dagger}\mathsf{F}\mathsf{X})}_{\mathsf{F}'}\mathsf{C}' = \mathsf{F}'\mathsf{C}' = \underbrace{(\mathsf{X}^{\dagger}\mathsf{S}\mathsf{X})}_{\mathsf{I}}\mathsf{C}'\boldsymbol{\varepsilon} \ = \mathsf{C}'\boldsymbol{\varepsilon} \ . \tag{A.83}$$

Que são as equações de Roothaan modificadas, as quais podem ser resolvidas para os coeficientes de C' através da diagonalização de F'. Dado C', C pode ser obtido a partir da Eq. (A.82).

O procedimento autoconsistente pode ser resumido nos passos apresentados na Fig. 89.

Um dos critérios de convergência mais adotados é observar a energia eletrônica total em cada iteração e exigir que dois valores sucessivos desta energia difiram por no máximo um pequeno valor δ (usualmente da ordem de 10^{-5} eV). Outra maneira de definir a convergência é olhar para os elementos da matriz densidade e exigir que o desvio padrão da distribuição formada por todos os seus elementos em duas iterações sucessivas seja menor que uma tolerância estabelecida. Um valor de $\delta = 10^{-4}$ para o critério de convergência

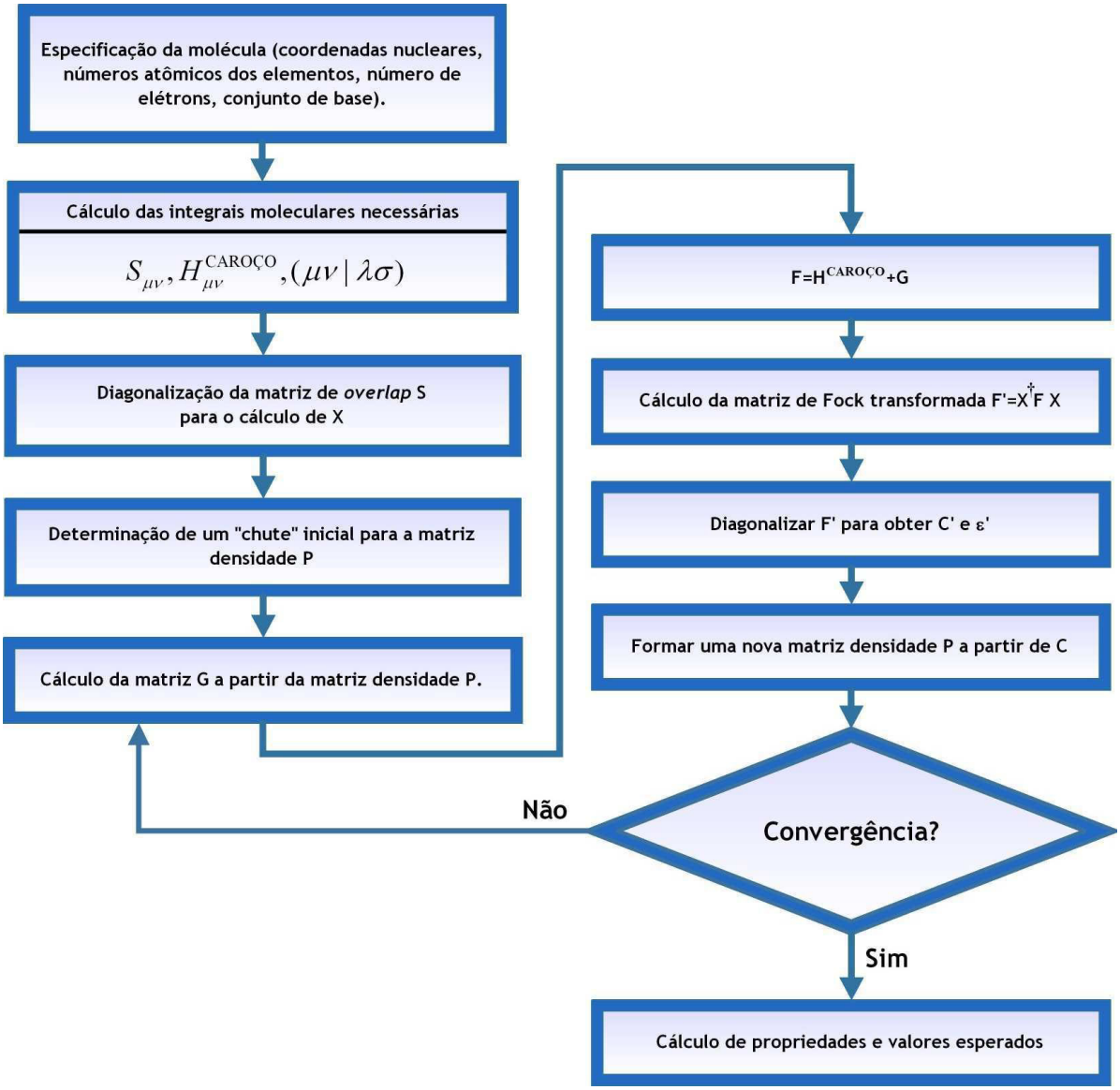


Figura 89: Fluxograma do método autoconsistente de Hartree-Fock restrito

via matriz densidade equivale, em geral, a um δ no critério de convergência por energia da ordem de 10^{-5} eV.

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, o método de Hartree-Fock determina um valor aproximado para o estado fundamental do sistema a partir das partículas que o constituem (daí ser considerado um método *ab initio*). Com o acréscimo da energia repulsiva entre os núcleos à energia de Hartree-Fock determina-se a energia total (E_{TOT}) do sistema (a menos de termos relacionados com a energia cinética nuclear, em geral desprezíveis) em função das coordenadas nucleares, $\{\mathbf{R}_I\}$.

Variando as coordenadas nucleares, é possível descobrir um mínimo local para E_{TOT} que otimiza a geometria da molécula. Para isto um algoritmo usado comumente é o do

gradiente conjugado, que utiliza o gradiente da função de n variáveis que se deseja minimizar. Tal método emprega direções conjugadas à direção definida pelo gradiente local para "descer as ladeiras" na hipersuperfície que representa a energia total do sistema em função de $\{\mathbf{R}_I\}$. Se a conformação da hipersuperfície assemelha-se a um vale longo e estreito nas vizinhanças do mínimo desejado, este é encontrado mais rapidamente. Resumindo em poucas palavras o procedimento numérico, efetuam-se várias iterações nas quais são geradas seqüências de vetores que sucessivamente aproximam a solução desejada valendo-se dos resíduos e das direções de busca de iterações anteriores. Como as direções são linearmente independentes, a minimização caminha numa trajetória que aumenta a eficiência da exploração do espaço n-dimensional, evitando que a cada iteração seja desperdiçado o trabalho de minimização já realizado. Este algoritmo funciona bem em sistemas positivo-definidos simétricos, como é o caso de E_{TOT}.

Uma análise semelhante à que foi feita aqui para o método restrito de camada fechada pode ser estendida ao método irrestrito de camada aberta. Neste caso as equações de Roothaan são substituídas pelas equações de Pople-Nesbet, que distinguem os orbitais espaciais com diferentes *spins*. No lugar de uma densidade de carga simples, são obtidas duas densidades de carga dependentes do *spin* eletrônico e uma densidade de *spin* positiva ou negativa conforme existam mais *spins up* ou *down* numa região do espaço. Para o caso em que o número de elétrons com os dois tipos de *spin* é igual, as equações de Pople-Nesbet podem apresentar duas soluções distintas: uma que coincide com a solução restrita dada pelas equações de Roothaan e outra solução, irrestrita e de energia mais baixa (portanto, mais desejável). Para se chegar a esta última solução, é necessário atribuir densidades de carga iniciais diferentes para os dois tipos de *spin*.

A.2.7 Bases de funções

Crucial para a realização de cálculos *ab initio* é a escolha de uma base adequada em termos de custo-benefício computacional. Os tipos de funções de base mais empregados em moléculas são funções de Slater:

$$\xi_{\mu}^{\mathrm{FS}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_I,\zeta) = N_{\mu}P_{\mu}(x-X_I,y-Y_I,z-Z_I)\exp[-\zeta\,|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|] \tag{A.84}$$

e funções gaussianas:

$$\xi_{\mu}^{\mathrm{FG}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_I,\alpha) = N_{\mu}P_{\mu}(x-X_I, y-Y_I, z-Z_I)\exp[-\alpha\,|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|^2]. \tag{A.85}$$

A função $P_{\mu}(x,y,z)$ é um polinômio que especifica o caráter da função de base (s, p, d, f, etc.). Para representar as características dos diversos tipos de orbital, é possível escrever estes polinômios em forma pura ou cartesiana. Por exemplo, uma representação pura do orbital d exige cinco funções (5D): $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$. Na representação cartesiana empregam-se seis funções (6D): $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2}, d_{y^2}, d_{z^2}$, que não representam um orbital d puro, mas exibem contaminação de orbital do tipo s. Cada conjunto de base padrão incluído nos programas para cálculos *ab initio* em moléculas é geralmente definido em uma dessas duas representações.

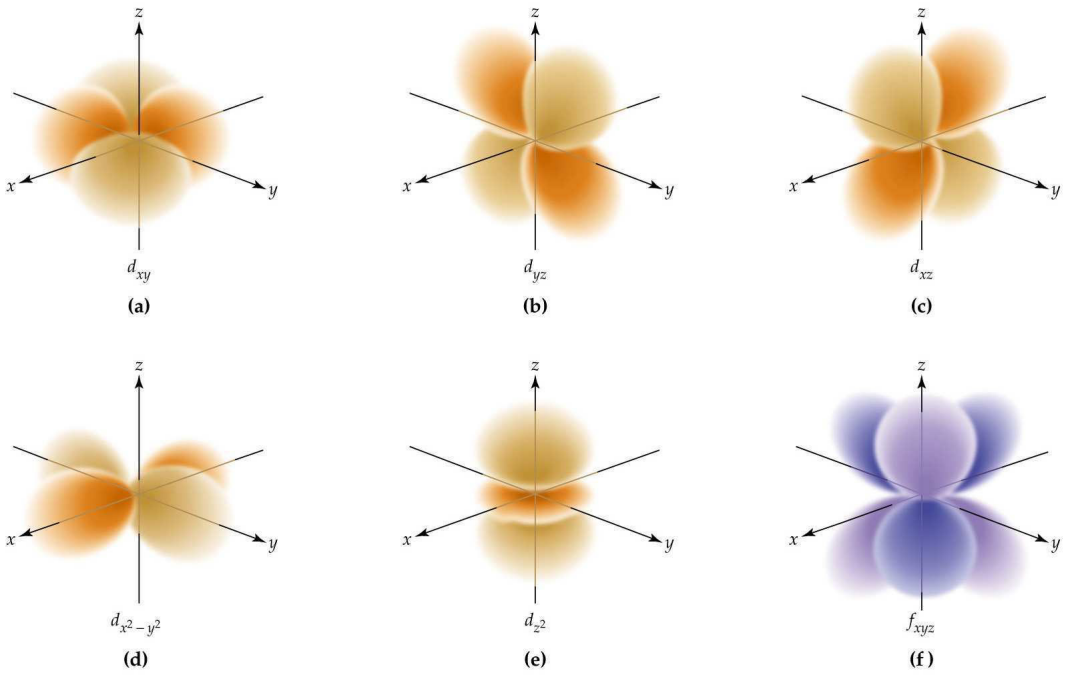


Figura 90: Orbitais do tipo d e um orbital f.

As funções de base são centradas no núcleo de coordenada $\mathbf{R}_I$. Os expoentes ζ e α relacionam-se ao "tamanho" das funções. A maior diferença entre os dois tipos de base ocorre em $r = 0$ e para grandes valores de r. Em $r = 0$, a derivada da função de Slater é finita e a derivada da função gaussiana é zero. Para r grande, a gaussiana decai bem mais rápido que a função de Slater.

Bases de Slater são mais adequadas para o cálculo de funções de onda eletrônicas. As características qualitativas de um orbital molecular são capturadas com maior precisão pelas funções de Slater que pelas funções gaussianas, sendo necessárias menos funções do

primeiro tipo para uma boa expansão. Contudo, as integrais necessárias ao cálculo de Hartree-Fock tornam-se mais simples de resolver numa base gaussiana. Tendo em mente que o custo computacional do método Hartree-Fock cresce com o tamanho da base de acordo com a quarta potência de K (mais precisamente da ordem de $K^4/8$), tal vantagem é extremamente valiosa para ser ignorada.

A fim de reduzir a incompatibilidade das funções gaussianas com a natureza dos orbitais moleculares, empregam-se combinações lineares dessas funções, as quais são chamadas de contrações:

$$\xi_v^{\mathrm{FGC}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_I) = \sum_{i=1}^{L} d_{iv}\xi_i^{\mathrm{FG}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_I, \alpha_{iv}). \tag{A.86}$$

L, d_{iv} e α_{iv} são, respectivamente, o comprimento, os coeficientes e os expoentes da contração. Escolhendo corretamente esses parâmetros é possível aproximar satisfatoriamente os orbitais atômicos e moleculares de Hartree-Fock. Um procedimento que é muito observado é ajustar um orbital de Slater (*Slater Type Orbital* - STO) a uma combinação linear de $L = 1, 2, 3, \ldots$ funções gaussianas primitivas. O procedimento STO-NG ajusta N primitivas gaussianas para cada função de Slater.

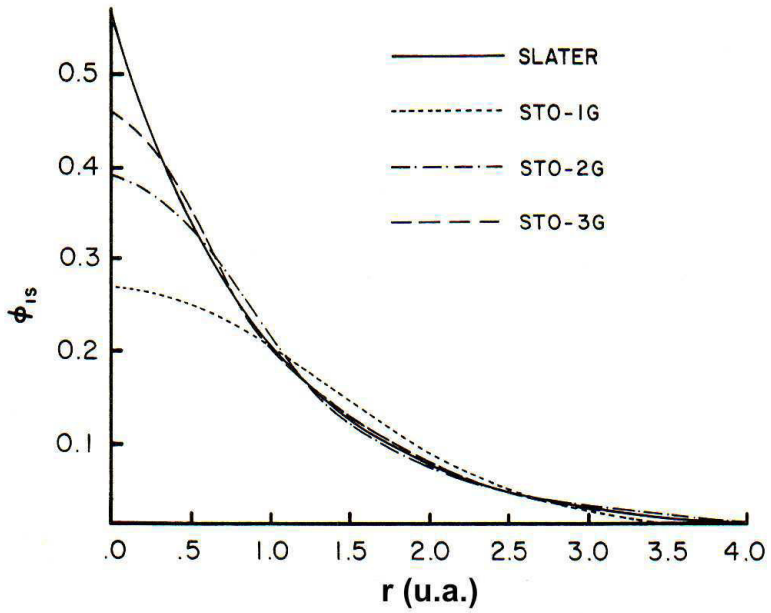


Figura 91: Comparação da qualidade do ajuste de um orbital de Slater 1s usando combinações lineares de uma, duas e três gaussianas. Unidades atômicas são utilizadas. Figura retirada de [214].

Conjuntos de base mínimos contém o menor número de funções de base necessárias para descrever cada átomo (um STO para cada orbital atômico de cada átomo). Por

exemplo:

H: $1s$

C: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$

Estes conjuntos mínimos empregam orbitais atômicos de tamanho fixo. O conjunto de base STO-3G é um conjunto mínimo (embora não o menor) que usa três primitivas gaussianas (3G) por função. Pode-se aumentar um conjunto de base aumentando o número de funções de base por átomo. Conjuntos de base com *split* de valência, como 3-21G e 6-31G, possuem duas (ou mais) funções de Slater aproximadas para cada orbital de valência, cada uma delas com tamanho (ζ) próprio. Por exemplo, o hidrogênio e o carbono podem ser representados nesse tipo de base como:

H: $1s$, $1s'$

C: $1s$, $2s$, $2s'$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $2p'_x$, $2p'_y$, $2p'_z$

onde os orbitais com e sem $'$ diferem apenas no tamanho. Similarmente, conjuntos de base com *split* triplo de valência, como o 6-311G, usam três funções contraídas de tamanhos distintos para cada tipo de orbital de valência.

Cabe aqui um esclarecimento sobre a notação adotada usualmente para representar conjuntos de base com primitivas gaussianas. Quando se tem conjunto de base N-$IJKL\ldots$G, N indica o número de primitivas usadas para construir cada função de Slater representando um único orbital interno (um único valor de ζ) e $I, J, K, L, \ldots$ são números indicando em seqüência a quantidade de primitivas que definem as várias funções de Slater (com diferentes valores de ζ) que representam cada orbital de valência. O número de índices $I, J, K, L, \ldots$ conta a quantidade de funções de Slater usadas para descrever esses mesmos orbitais.

Os conjuntos de base zeta duplo (*double zeta* - DZ) são obtidos substituindo cada STO de um conjunto de base mínimo por dois STOs que diferem no parâmetro ζ para todas as camadas, tanto internas como de valência. Acrescentando mais STOs, temos conjuntos de base zeta triplos (TZ), zeta quádruplos (QZ), etc.

Os conjuntos de base com *split* de valência duplo ou triplo por vezes são chamados de conjuntos de base zeta duplo ou triplo de valência.

Quando ocorre formação de uma molécula, os orbitais atômicos sofrem deformação e seus centros de carga são deslocados, produzindo certa polarização. Com o fito de descrever este fenômeno, acrescentam-se STOs com números quânticos azimutais l maiores

que o valor máximo de l na camada de valência do átomo no estado fundamental. Diz-se que qualquer base com esta característica é uma base polarizada.

Conjuntos de base com polarização acrescentam funções tipo d aos STOs do átomos de carbono e f aos metais de transição. Em alguns casos, somam-se funções p aos átomos de hidrogênio. Dois conjuntos bastante utilizados são o 6-31G* (ou 6-31G(d), apontando o acréscimo de funções tipo d para descrever átomos mais pesados que o hidrogênio) e o 6-31G** (ou 6-31G(d,p), que adiciona funções p aos átomos de hidrogênio, além de funções d aos átomos pesados).

Funções de base difusas são versões aumentadas das funções do tipo s e p que permitem aos orbitais ocupar uma região maior do espaço. Conjuntos de base desse tipo são importantes no caso de sistemas onde os elétrons se encontram relativamente longe do núcleo: moléculas com pares solitários, ânions e outros sistemas com carga negativa não desprezível, sistemas em estados excitados, sistemas com baixos potenciais de ionização, etc.

O conjunto de base 6-31+G(d) é equivalente ao conjunto 6-31G(d) para átomos pesados, diferindo apenas pela presença de funções difusas. A versão 6-31++G(d) também acrescenta funções difusas aos átomos de hidrogênio, o que poucas vezes faz alguma diferença nos cálculos.

Com o avanço na capacidade de processamento dos computadores, trabalhar com conjuntos de base cada vez maiores tornou-se viável. Várias bases agora incluem múltiplas funções de polarização por átomo e três ou mais valores de ζ. Por exemplo, o conjunto 6-31G(2d) soma duas funções d por átomo pesado ao invés de apenas uma, enquanto o conjunto 6-31++G(3df,3pd) possui três conjuntos de funções de valência, funções difusas tanto para átomos pesados como para os hidrogênios e múltiplas funções de polarização: três funções d e uma função f para átomos pesados e três funções p e uma função d para átomos de hidrogênio. Tais conjuntos são apropriados para estudar as interações entre elétrons em métodos de correlação, mas não são necessários em cálculos de Hartree-Fock corriqueiros.

Alguns conjuntos de base especificam diferentes conjuntos de funções de polarização para átomos pesados, dependendo da linha da tabela periódica na qual estes se localizam. O conjunto de base 6-311+(3df,2df,p) aloca três orbitais d e um f para átomos a partir da segunda linha da tabela periódica, dois orbitais d e um orbital f para átomos pesados na primeira coluna e um orbital p para os átomos de hidrogênio. Note-se que os químicos quânticos ignoram os elementos H e He na numeração das linhas da tabela periódica.

A Tabela 71 apresenta as bases mais usadas juntamente com as recomendações de uso.

A.2.8 Erro de superposição de conjuntos de base

Suponhamos o cálculo da energia de dimerização de A e B usando um conjunto de base qualquer. O procedimento natural a seguir seria calcular a energia do dímero AB nesta base para cada um dos átomos do dímero, e calcular a energia de cada monômero usando o mesmo conjunto de base para cada um dos átomos do monômero, obtendo a energia de dimerização $\Delta E = E^{AB}_{\mathrm{MOL}}(\{\xi_A\} + \{\xi_B\}) - E^{A}_{\mathrm{MOL}}(\{\xi_A\}) - E^{B}_{\mathrm{MOL}}(\{\xi_B\})$. $\{\xi_A\}$ designa o conjunto de base contrado nos átomos de A. $E^{A}_{\mathrm{MOL}}(\{\xi_A\})$ é a energia na geometria de equilíbrio de A calculada com o conjunto de base $\{\xi_A\}$. As mesmas considerações aplicam-se a B. A quantidade $E^{AB}_{\mathrm{MOL}}(\{\xi_A\} + \{\xi_B\})$ é a energia de AB calculada no conjunto de base aumentado $\{\xi_A\} + \{\xi_B\}$. Tal procedimento revela uma inconsistência, pois a base usada para descrever o dímero é maior (contém mais funções de base) que as bases usadas para descrever os monômeros, o que reduz de modo artificioso a energia de dimerização. Esta redução postiça é chamada de erro de superposição de conjuntos de base (*Basis-Set Superposition Error* - BSSE). O BSSE desaparece no limite em que se usa um conjunto completo para cada monômero. O procedimento mais utilizado para corrigir o BSSE é usar o mesmo conjunto de base tanto para os dímeros como para os monômeros. Este método, chamado de correção de contrapeso, sofreu críticas no início, mas é reconhecido atualmente como o melhor método para reduzir o erro BSSE.

A.2.9 Análises de população e valores esperados

Não há modo unívoco de determinar o número de elétrons associados a um certo núcleo em uma molécula, mas é interessante por vezes fazer um estudo populacional. No modelo de camada fechada, existem dois elétrons em cada orbital molecular:

$$N_e = 2\sum_{i=1}^{N_e/2}\int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \tag{A.87}$$

temos, substituindo a expansão de $\phi_i(\mathbf{r})$ na base $\xi_\mu(\mathbf{r})$:

$$N_e = \sum_{\mu=1}^{K}\sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu}S_{\nu\mu} = \sum_{\mu=1}^{K}(\mathsf{PS})_{\mu\mu} = \mathrm{tr}\mathsf{PS}. \tag{A.88}$$

Conjunto de base [Átomos aplicáveis]	Descrição	Número de funções de base		Tipos de função padrão
		Átomos da Primeira linha	Átomos de hidrogênio	
STO-3G [H-Xe]	Conjunto mínimo: uso para resultados qualitativos em sistemas muito grandes.	5	1	6D
3-21G [H-Xe]	*Split* de valência: dois conjuntos de funções na região de valência garantem uma representação mais adequada dos orbitais. Usa-se em moléculas muito grandes para a base 6-31G(*d*).	9	2	6D
6-31G(*d*) ou 6-31G* [H-Cl]	Acrescenta funções de polarização para átomos pesados. Aplica-se na maioria dos casos até sistemas de tamanho médio.	15	2	6D, 7F
6-31G(*d*,*p*) ou 6-31G** [H-Cl]	Acrescenta funções de polarização para o hidrogênio e átomos pesados. Aplica-se quando os hidrogênios são sítios de interesse (por exemplo, para calcular energias de ligação) e para cálculos de energia definitivos em precisão.	15	5	6D, 7F
6-31+G(*d*) ou 6-31+G* [H-Cl]	Acrescenta funções difusas. Importante para sistemas com pares solitários, ânions, estados excitados.	19	2	6D, 7F
6-31+G(*d*,*p*) ou 6-31+G** [H-Cl]	Acrescenta funções tipo *p* aos hidrogênios. Usa-se quando funções difusas e correções deste tipo são necessárias.	19	5	6D, 7F
6-311+G(*d*,*p*) ou 6-311+G** [H-Br]	Zeta triplo: acrescenta funções de valência extras (três tamanhos de funções *s* e *p*) ao conjunto 6-31+G(*d*). Funções difusas podem também ser acrescentadas aos átomos de hidrogênio via um segundo +.	22	6	5D, 7F
6-311+G(2*d*,*p*) [H-Br]	Coloca 2 funções *d* nos átomos pesados (mais funções difusas), e 1 função *p* para o hidrogênio.	27	6	5D, 7F
6-311+G(2*df*,2*p*) [H-Br]	Coloca 2 funções *d* e 1 função *f* nos átomos pesados (mais funções difusas), e 2 funções *p* nos átomos de hidrogênio.	34	9	5D, 7F
6-311++G(3*df*,2*pd*) [H-Br]	Põe 3 funções *d* e 1 função *f* nos átomos pesados, e 2 funções *p* mais 1 função *d* para os hidrogênios, bem como funções difusas em ambos.	39	15	5D, 7F

Tabela 71: Alguns conjuntos de base recomendados [206].

Podemos interpretar $(\mathsf{PS})_{\mu\mu}$ como o número de elétrons associados a $\xi_\mu(\mathbf{r})$. Tal interpretação é chamada de análise de população de Mulliken. Supondo que as funções de base estão centradas nos núcleos atômicos, o número correspondente de elétrons associados a um dado átomo em uma molécula é obtido somando-se os elétrons para todas as funções de base centradas no átomo. A carga líquida associada ao átomo A fica dada por:

$$q_A = Z_A + \sum_{\mu \in A} (\mathsf{PS})_{\mu\mu}. \tag{A.89}$$

onde Z_A é a carga do núcleo atômico A. O índice da soma indica que só somamos sobre funções de base com centro em A.

Tal definição não é única, uma vez que $\mathrm{tr}\mathsf{AB} = \mathrm{tr}\mathsf{BA}$. Logo, podemos escrever em geral:

$$N_e = \sum_{\mu=1}^{K} (\mathsf{S}^\kappa \mathsf{P} \mathsf{S}^{1-\kappa})_{\mu\mu}. \tag{A.90}$$

Com $\kappa = 1/2$, temos:

$$N_e = \sum_{\mu=1}^{K} (\mathsf{S}^{1/2} \mathsf{P} \mathsf{S}^{1/2})_{\mu\mu}. \tag{A.91}$$

Esta expressão define uma análise de população de Löwdin:

$$q_A = Z_A + \sum_{\mu \in A} (\mathsf{S}^{1/2} \mathsf{P} \mathsf{S}^{1/2})_{\mu\mu}. \tag{A.92}$$

Nenhum desses esquemas de análise populacional é único, mas eles são muitas vezes úteis para comparar diferentes moléculas usando o mesmo tipo de base.

É fácil ver porque é necessário ter cautela com análises de população. Pode-se, por exemplo, colocar todos os vetores da base centrados em um único átomo, o que, numa análise populacional, resultaria erroneamente na pertença de todos os elétrons a este átomo singular.

Uma maneira mais razoável de determinar as cargas atômicas é o ajuste do potencial eletrostático da molécula. Primeiramente é determinada uma densidade eletrônica molecular que permite o cálculo do potencial eletrostático em um conjunto de pontos selecionados fora da superfície de van der Waals. A seguir, atribuem-se valores de carga

a cada núcleo e calcula-se o potencial eletrostático que a combinação de todas as cargas nucleares atribuídas produz nos pontos selecionados. Variam-se os valores dessas cargas nucleares (mantendo a neutralidade molecular como vínculo) de modo a minimizar o desvio quadrático entre o valor do potencial calculado via função de onda e o potencial obtido via cargas nucleares. Há diversas formas de se escolher os pontos fora da molécula e podem ser incluídos vários refinamentos adicionais, existindo vários esquemas para calcular as cargas atribuídas aos núcleos na técnica do potencial eletrostático (*Electrostatic Potential* - ESP).

O particionamento do momento de dipolo em contribuições atômicas e de ligação tem sido explorado há um bom tempo [216, 217, 218, 219, 220, 221]. O momento de dipolo $\mathbf{p}$ de uma molécula neutra é invariante sob translações, mas a magnitude de sua contribuição é modificada pela escolha da origem. As derivadas do momento de dipolo em relação às coordenadas cartesianas dos átomos estão diretamente ligadas às intensidades infravermelhas por um método conhecido como formalismo do tensor atômico polar (*Atomic Polar Tensor* - APT) [222, 223]. Neste formalismo, para cada átomo α na molécula existe uma matriz 3×3 $\mathbf{P}^{(\alpha)}$ cujos elementos são:

$$\left[\mathbf{P}^{(\alpha)}\right]_{\mu\nu} = \frac{\partial p_\mu}{\partial x_\nu^\alpha}, \tag{A.93}$$

onde p_μ é uma das componentes do momento de dipolo e x_ν^α é a coordenada x_ν do átomo α. Tais derivadas foram interpretadas em termos de cargas atômicas por vários autores [224, 225, 226]. De acordo com o modelo proposto por Cioslowski [226], a carga atômica APT do átomo α é igual a 1/3 do traço do tensor $\mathbf{T}^{(\alpha)}$.

A energia eletrônica total é o valor esperado de $\hat{H}$, expresso na Eq. (A.30). O valor esperado para qualquer observável $\hat{\mathcal{O}}$ para o sistema no estado fundamental é dado por:

$$\langle \Psi | \, \hat{\mathcal{O}} \, | \Psi \rangle \, . \tag{A.94}$$

A maior parte das propriedades das moléculas (momento de dipolo, momento de quadrupolo, gradiente de campo no núcleo, suscetibilidade diamagnética, etc.) são descritas por somas de operadores de um elétron na forma geral:

$$\hat{\mathcal{O}}_1 = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\eta}(\mathbf{r}_i), \tag{A.95}$$

onde $\hat{\eta}_i$ é qualquer operador dependendo apenas das coordenadas de um único elétron. Os valores esperados para tais operadores terão sempre a forma:

$$\left\langle \hat{\mathcal{O}}_1 \right\rangle = \langle \Psi | \, \hat{\mathcal{O}}_1 \, | \Psi \rangle = \sum_{\mu=1}^{K} \sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu} \int \xi_\nu^*(\mathbf{r}) \hat{\eta}(\mathbf{r}) \xi_\mu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{A.96}$$

Por exemplo, o momento de dipolo de uma molécula é dado por:

$$\boldsymbol{\mu} \; = \langle \Psi | - \sum_{i=1}^{N_e} \mathbf{r}_i \, | \Psi \rangle + \sum_{I=1}^{N_n} Z_I \mathbf{R}_I, \tag{A.97}$$

onde o primeiro termo é a contribuição (quântica) dos elétrons de carga -1 e o segundo termo é a contribuição (clássica) dos núcleos de carga Z_I para o momento de dipolo. O operador de dipolo eletrônico é uma soma de operadores de um elétron. Portanto:

$$\boldsymbol{\mu} \; = - \sum_{\mu=1}^{K} \sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu} \int \xi_\nu^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \xi_\mu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{I=1}^{N_n} Z_I \mathbf{R}_I. \tag{A.98}$$

Para calcular o momento de dipolo precisamos, além de P, das integrais de dipolo:

$$\int \xi_\nu^*(\mathbf{r}) x \xi_\mu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \int \xi_\nu^*(\mathbf{r}) y \xi_\mu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \int \xi_\nu^*(\mathbf{r}) z \xi_\mu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{A.99}$$

Raciocínio semelhante pode ser aplicado no cálculo dos tensores de momento quadrupolar e octupolar.

A.3 Propriedades moleculares e interações de moléculas com radiação

A.3.1 Cálculo de propriedades vibracionais e termodinâmicas em moléculas

A otimização da geometria de uma molécula leva a uma estimativa de mínimo local da energia molecular $E_{\mathrm{TOT}}(\mathbf{R}_I)$. Infelizmente são desconsiderados os movimentos nucleares em torno do mínimo exato (energia de ponto zero) que podem causar problemas na acurácia dos cálculos. O cálculo da energia de ponto zero requer o conhecimento das freqüências naturais de vibração moleculares. O cálculo teórico de freqüências vibracionais também ajuda na análise do espectro infravermelho (vale lembrar que é praticamente

impossível entender corretamente as assinaturas do espectro infravermelho de moléculas sem o uso da mecânica quântica).

O cálculo de freqüências vibracionais permite classificar um ponto estacionário da energia como um mínimo local (todas as freqüências vibracionais são reais) ou um ponto de sela de ordem n (n freqüências imaginárias).

A Eq. (A.13) pode ser considerada como a equação de Schrödinger para o movimento nuclear em uma molécula. A energia molecular total E_{MOL} é aproximadamente a soma das energias translacionais, rotacionais, vibracionais e eletrônicas. Usando o oscilador harmônico como modelo, a energia vibracional de uma molécula com N_n núcleos é a soma das energias vibracionais dos seus modos normais (total de $3N_n - 6$ modos, ou $3N_n - 5$ para moléculas lineares):

$$E_{\mathrm{VIB}} = \sum_{i=1}^{3N_n-6} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \omega_i, \tag{A.100}$$

onde ω_i é a freqüência harmônica ou vibracional para o i-ésimo modo normal. Cada número quântico n_i pode assumir os valores $0, 1, 2, \ldots$, independentemente dos demais números quânticos vibracionais. Para o estado fundamental, cada um dos números quânticos é igual a zero, e a energia do ponto zero na aprozimação do oscilador harmônico é $E_{\mathrm{PZ}} = (1/2) \sum_{i=1}^{3N_n-6} \omega_i$.

O procedimento para calcular as freqüências normais de uma molécula consiste em, primeiramente, resolver a equação de Schrödinger (Eq. (A.13)) para várias geometrias moleculares até encontrar um mínimo de energia. Em seguida, calcula-se o conjunto de derivadas parciais segundas para formar a matriz Hessiana:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E_{\mathrm{TOT}}}{\partial X_1^2} & \frac{\partial^2 E_{\mathrm{TOT}}}{\partial X_1 \partial Y_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E_{\mathrm{TOT}}}{\partial X_1 \partial Z_{3N_e}} \\ \frac{\partial^2 E_{\mathrm{TOT}}}{\partial Y_1 \partial X_1} & \frac{\partial^2 E_{\mathrm{TOT}}}{\partial Y_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 E_{\mathrm{TOT}}}{\partial Y_1 \partial Z_{3N_e}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E_{\mathrm{TOT}}}{\partial Z_{3N_e} \partial X_1} & \frac{\partial^2 E_{\mathrm{TOT}}}{\partial Z_{3N_e} \partial Y_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E_{\mathrm{TOT}}}{\partial Z_{3N_e}^2} \end{pmatrix}. \tag{A.101}$$

Aqui, (X_I, Y_I, Z_I) são as coordenadas do I-ésimo núcleo da molécula no sistema centro de massa (CM). As derivadas são calculadas para a configuração de coordenadas nucleares que minimiza E_{TOT}. Tais derivadas segundas podem ser calculadas analiticamente a partir das funções de onda determinadas *ab initio* (ou por outros métodos).

Após a determinação da matriz Hessiana, forma-se uma matriz de constantes de força:

$$\kappa_{ij} = \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \left. \frac{\partial^2 E_{\mathrm{TOT}}}{\partial Q_I \partial Q_J} \right|_{\mathrm{MIN}}, \tag{A.102}$$

onde Q_I pode representar coordenadas X, Y ou Z. A partir da diagonalização desta matriz, são obtidos os modos normais de vibração:

$$\det(\boldsymbol{\kappa} - \lambda \mathsf{I}) = 0. \tag{A.103}$$

Os autovalores são os quadrados das freqüências normais de vibração, $\omega_i^2 = \lambda_i$. Seis desses valores serão iguais a zero, correspondendo aos três graus de liberdade translacionais mais três graus de liberdade rotacionais (na prática, como a geometria de equilíbrio nunca é encontrada com perfeita acurácia, é possível encontrar seis freqüências vibracionais com valores bem próximos de zero: $|\omega_i|/c < 300\mathrm{cm}^{-1}$. As $3N_e - 6$ freqüências vibracionais restantes são freqüências vibracionais moleculares harmônicas.

É importante frisar que um cálculo de freqüência vibracional deve ser precedido por uma otimização de geometria usando o mesmo método e o mesmo conjunto de base que será empregado no cálculo das freqüências. São falsas todas as "freqüências" calculadas em um ponto que não é um mínimo local da energia E_{TOT}.

As autofunções calculadas resolvendo o sistema:

$$\sum_{j=1}^{3N_n} (\kappa_{ij} - \delta_{ij}\lambda_k)\, a_{jk} = 0 \tag{A.104}$$

fornecem as componentes a_{jk} do k-ésimo autovetor associado ao autovalor λ_k. A quantidade $\sqrt{m_s/m_j}(a_{jk}/a_{sk})$ fornece a razão entre as amplitudes vibracionais clássicas das coordenadas Q_j e Q_s para o k-ésimo modo normal.

A freqüência de absorção de luz para a transição na qual o número quântico vibracional n_k passa de 0 a 1 sem mudança nos demais números quânticos vibracionais é chamada de freqüência fundamental do k-ésimo modo normal. Efeitos anarmônicos fazem com que a freqüência vibracional seja menor que a freqüência harmônica correspondente. Freqüências vibracionais são convertidas em números de onda dividindo seus valores pela velocidade da luz c. Valores experimentais das freqüências harmônicas são obtidos a partir da análise dos espectros infravermelho e Raman. Para moléculas médias e grandes, muitas vezes apenas as freqüências fundamentais são conhecidas. Para calcular a energia do ponto zero, é preferível usar as freqüências fundamentais, uma vez que estas já

incorporam correções de anarmonicidade.

As freqüências vibracionais harmônicas calculadas através do método de Hartree-Fock são usualmente maiores que as freqüências harmônicas observadas. Podem ser feitas boas estimativas das freqüências fundamentais multiplicando as freqüências harmônicas obtidas de modo autoconsistente a partir de cálculos *ab initio* usando um fator de escala empírico. Para a base 6-31G* no método HF, tal fator é 0.895 [166]. A referência [166] fornece fatores de escala para diversos métodos e conjuntos de base, incluindo fatores de escala separados para freqüências vibracionais, energias de ponto zero e propriedades termodinâmicas).

Os resultados de uma análise vibracional ou do cálculo de uma matriz Hessiana podem ser usados para estimar a entalpia (H), entropia (S), energia de Gibbs (G) e calores específicos a pressão constante (C_p) e volume constante (C_V). em função da temperatura. Na aproximação do gás ideal, a entalpia é dada por:

$$H(T) = E_{\mathrm{TRANS}}(T) + E_{\mathrm{ROT}}(T) + E_{\mathrm{VIB}}(T) + N_A k_B T, \tag{A.105}$$

onde:

$$E_{\mathrm{TRANS}}(T) = \frac{3}{2} N_A k_B T, \tag{A.106}$$

$$E_{\mathrm{ROT}}(T) = \frac{3}{2} N_A k_B T, \tag{A.107}$$

$$E_{\mathrm{VIB}}(T) = N_A \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_n-6} \omega_i + \sum_{i=1}^{3N_n-6} \frac{\omega_i \exp\left(-\omega_i/k_B T\right)}{1 - \exp\left(-\omega_i/k_B T\right)} \right\}, \tag{A.108}$$

são, respectivamente, as energias vibracional, rotacional e translacional da molécula. Para o caso em que a molécula é linear, os somatórios na energia vibracional são feitos de $i = 1$ até $i = 3N_n - 5$, e a energia rotacional deve ser substituída por $N_A k_B T$. N_A é o número de Avogrado e k_B é a constante de Boltzmann. As contribuições para a entropia $S(T)$ são dadas por:

$$S_{\mathrm{TRANS}}(T) = N_A k_B \left\{ \ln \left[\left(\frac{m_{\mathrm{MOL}} k_B T}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{p} \right] + \frac{5}{2} \right\}, \tag{A.109}$$

$$S_{\mathrm{ROT}}(T) = N_A k_B \left\{ \ln \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} \right] + \frac{3}{2} \right\}, \tag{A.110}$$

$$S_{\mathrm{VIB}}(T) = N_A k_B \sum_{i=1}^{3N_n-6} \left[\frac{\omega_i / k_B T}{\exp(\omega_i / k_B T) - 1} - \ln\left(1 - \exp(-\omega_i / k_B T)\right) \right], \tag{A.111}$$

onde $\Theta_S = 1/2I_S$ é a temperatura rotacional associada ao giro da molécula em torno do eixo S. I_S é o momento de inércia molecular em torno desse eixo. σ é o número de simetria. Se a molécula não possui centro de simetria, $\sigma = 1$. Caso contrário, $\sigma = 2$. Para moléculas lineares, a entropia rotacional é substituída por:

$$S_{\mathrm{ROT}}(T) = N_A k_B \left\{ \ln \left[\frac{T}{\sigma \Theta_R} \right] + 1 \right\}, \tag{A.112}$$

e o somatório na entropia vibracional é realizado de $i = 1$ até $i = 3N_n - 5$. O calor específico sob pressão constante é:

$$C_{p,\mathrm{TRANS}} = \frac{5}{2} N_A k_B, \tag{A.113}$$

$$C_{p,\mathrm{ROT}} = \frac{5}{2} N_A k_B, \tag{A.114}$$

$$C_{p,\mathrm{VIB}} = N_A k_B \sum_{i=1}^{3N_n-6} \left[\frac{(\omega_i / k_B T)^2 \exp(-\omega_i / k_B T)}{1 - \exp(-\omega_i / k_B T)} \right]. \tag{A.115}$$

Para moléculas lineares, $C_{p,\mathrm{ROT}} = N_A k_B$ e o somatório nos modos normais no calor específico vibracional é tomado de $i = 1$ até $i = 3N_n - 5$. O calor específico a pressão constante total é:

$$C_p = C_{p,\mathrm{TRANS}} + C_{p,\mathrm{ROT}} + C_{p,\mathrm{VIB}}, \tag{A.116}$$

onde são desprezadas contribuições de excitações eletrônicas.

A.3.2 Estados atômicos, regras de Hund, hibridização de orbitais, orbitais HOMO e LUMO

Uma configuração eletrônica produz, em geral, diversos estados atômicos, alguns com a mesma energia e alguns com energias diferentes, dependendo da natureza das repulsões entre os elétrons nesses estados. Por exemplo, a configuração $1s2s$ do hélio dá lugar a quatro estados, formando um tripleto (três estados distintos com mesma energia) e um singleto. A configuração $1s2p$ produz doze estados: um nonupleto e um tripleto. Estados atômicos que surgem a partir de uma configuração eletrônica dada podem ser agrupados em conjuntos de estados com mesma energia. Pode-se mostrar que estados que se originam da mesma configuração de elétrons e que possuem a mesma energia (ignorando interações *spin*-órbita) terão valores iguais de L e S. Um conjunto de estados atômicos com a mesma energia, mesmo L e mesmo S é o que se chama de termo atômico. Para um valor fixo de L, o número quântico M_L (que dá a componente do momento angular orbital total ao longo de uma direção qualquer) assume $2L + 1$ valores distintos, variando de $-L$ a $+L$. Para um valor fixo de S, M_S assume $2S + 1$ valores. A energia atômica não depende de M_L ou M_S, e cada termo consiste de $(2L + 1)(2S + 1)$ estados atômicos com energia idêntica. A degenerescência de um termo atômico é, portanto, $(2L + 1)(2S + 1)$, desconsiderando a interação *spin*-órbita. Cada termo de um átomo é designado por um símbolo de termo formado escrevendo o valor numérico da quantidade $2S + 1$ (multiplicidade) como um índice sobrescrito à esquerda de uma letra que dá o valor de L e inserindo um subscrito à direita indicando o número quântico J. Por exemplo, um termo com $L = 2$, $S = 1$ e $J = 1$ é simbolizado por $^3D_1$, uma vez que $2S + 1 = 3$ (tripleto). Existem regras para derivação de termos atômicos. Em configurações de camada fechada, há apenas um termo: $^1S_0$. Para configurações misturando camadas fechadas e abertas, as camadas fechadas não contribuem para L ou S, e podem ser ignoradas. Os elétrons que existem em diferentes subcamadas são chamados de não-equivalentes e não sofrem as restrições do princípio de exclusão. Elétrons em uma mesma subcamada são chamados de equivalentes, e neste caso deve-se evitar que dois elétrons tenham o mesmo *spin*.

As regras criadas por Friedrich Hund fornecem uma maneira simples de prever que termo de uma dada configuração atômica possuirá menor energia:

– O termo com maior multiplicidade (ou, o que é equivalente, o maior valor de *spin* total S) possuirá menor energia.

– Para uma dada multiplicidade, o termo com momento angular orbital mais elevado L possuirá menor energia.

– Para uma dada multiplicidade e um dado momento angular orbital, o termo com maior (menor) valor do momento angular total J terá menor energia se a camada de valência estiver com ocupação menor (maior) que 50%.

A mudança da ordem dos níveis com mesmo J quando uma camada possui ocupação superior a 50% é chamada de inversão de níveis. As regras de Hund são razoavelmente confiáveis para estimar o termo de energia mais baixa, mas não o são para estabelecer a ordem relativa dos estados excitados.

A explicação da primeira regra (multiplicidade máxima) remonta aos efeitos do princípio da exclusão de Pauli. Para alcançar o máximo valor de S, o maior número de elétrons possível deve ocupar orbitais diferentes. Nesta condição, existirá a maior quantidade possível de elétrons com *spins* paralelos. Como esses elétrons ocupam tantos orbitais distintos quanto possível, os elétrons de um termo com alta multiplicidade alcançam uma separação espacial máxima, diminuindo a intensidade da repulsão coulombiana. Apesar de plausível, tal explicação não é correta. Cálculos detalhados feitos para o átomo de hélio mostram que a repulsão entre elétrons é maior em estados de tripleto do que em singleto, e que a redução da energia se deve, na verdade, ao aumento na atração elétron-núcleo. Se os elétrons possuem *spins* paralelos, a nuvem eletrônica se contrai, intensificando a repulsão eletrônica e a atração entre os elétrons e o núcleo. Os dois efeitos combinados resultam em uma pequena vantagem para a atração nuclear. É razoável presumir que a formação de um buraco de Fermi também ajuda a impedir que a repulsão elétron-elétron cresça mais rápido que a força atrativa exercida pelo núcleo. Quando ocorre emparelhamento de *spin*, não há buraco de Fermi para "proteger" os elétrons, e assim os orbitais eletrônicos não conseguem diminuir de tamanho. De fato, nesta circunstância, os orbitais se expandem ligeiramente para compensar o efeito dos "anti-buracos" de Fermi, e assim a interação favorável dos elétrons com o núcleo é enfraquecida.

A segunda regra (L elevado) reflete a tendência dos elétrons manterem-se afastados se seus momentos angulares orbitais os levam a girar na mesma direção. Elétrons circulando num mesmo sentido, ou seja, com momento angular orbital total mais alto, podem conservar-se relativamente distantes uns dos outros. Elétrons orbitando em sentidos opostos, por outro lado, encontrar-se-ão próximos freqüentes vezes, intensificando sua interação repulsiva.

Para explicar a terceira regra é preciso considerar o acoplamento *spin*-órbita. A energia é menor quando os momentos magnético orbital e de *spin* de um elétron em um átomo apontam em sentidos opostos. Contudo, tal arranjo de momentos magnéticos

implica que os dois momentos angulares também se opõem, o que corresponde a um momento angular mais baixo. A inversão dos níveis quando a camada está com mais de 50% de ocupação reflete a mudança correspondente no sinal da constante do acoplamento *spin*-órbita em tais casos.

Hibridização

Um orbital híbrido é uma combinação linear de orbitais atômicos centrados em um único átomo. Um híbrido *sp*, por exemplo, é uma função de onda atômica composta de proporções iguais de orbitais s e p de um mesmo átomo, e um elétron que ocupa tal orbital possui 50% de caráter s e 50% de caráter p. Um híbrido sp^3 possui 25% de caráter s e 75% de caráter p (a razão das contribuições é 1:3). Um híbrido sp^3d^2 é um orbital formado a partir da mistura de orbitais atômicos s, p e d na razão 1:3:2. Se n orbitais atômicos contribuem para a hibridização, n híbridos ortogonais podem ser formados. Logo, existem dois híbridos *sp*, quatro híbridos sp^3 e seis híbridos sp^3d^2. A hibridização capaz de explicar a forma de uma molécula é especificada geometricamente, ajustando os orbitais híbridos do átomo central de modo que apontem ao longo das direções de ligação. A configuração que fornecer menor energia é a correta.

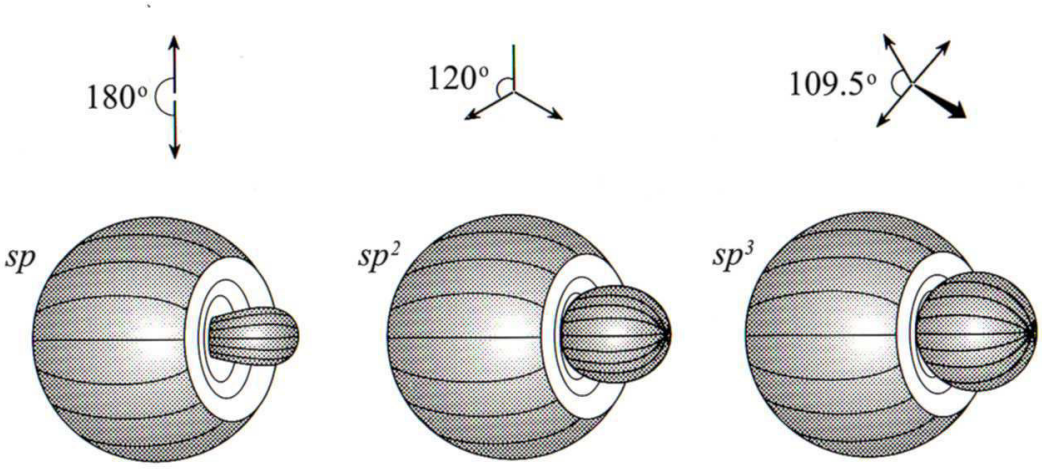


Figura 92: Hibridização de orbitais s e p [207].

O conceito de hibridização é por vezes adotado em discussões sobre a teoria dos orbitais moleculares, e estes são por vezes representados como resultantes do *overlap* de orbitais híbridos. Entretanto, muitas vezes é melhor tratar os orbitais moleculares como se fossem construídos a partir de combinações lineares adaptadas de todos os orbitais atômicos, evitando recorrer ao conceito de hibridização. Tal conceito, porém, pode ser útil na discussão de moléculas em termos de orbitais localizados, onde cada ligação é descrita a partir do *overlap* de pares de orbitais vizinhos, como na teoria das ligações de

valência. Por exemplo, na descrição da molécula de benzeno é conveniente considerar os orbitais σ como formados a partir de híbridos sp^2 entre os átomos de carbono e tratar os orbitais π como orbitais deslocalizados.

Orbitais HOMO e LUMO

Os orbitais fronteira de uma molécula são o orbital molecular ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) e o orbital molecular não-ocupado de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO). A importância desses orbitais fronteira reside no modo como determinam certas propriedades moleculares, por exemplo, reatividade, eletronegatividade, dureza e aromaticidade. A diferença de energia entre esses orbitais determina a energia necessária para produzir um rearranjo de elétrons na molécula: o *gap* HOMO-LUMO é a energia mínima de excitação eletrônica. HOMO e LUMO também são importantes na formação de ligações químicas, particularmente quando uma molécula é formada a partir de uma combinação de dois fragmentos. O fragmento que age como uma base de Lewis (doador de um par de elétrons) fornece os elétrons do seu orbital HOMO, e o fragmento que atua como ácido de Lewis (ou seja, receptor de um par de elétrons) acomoda os elétrons em seu orbital LUMO.

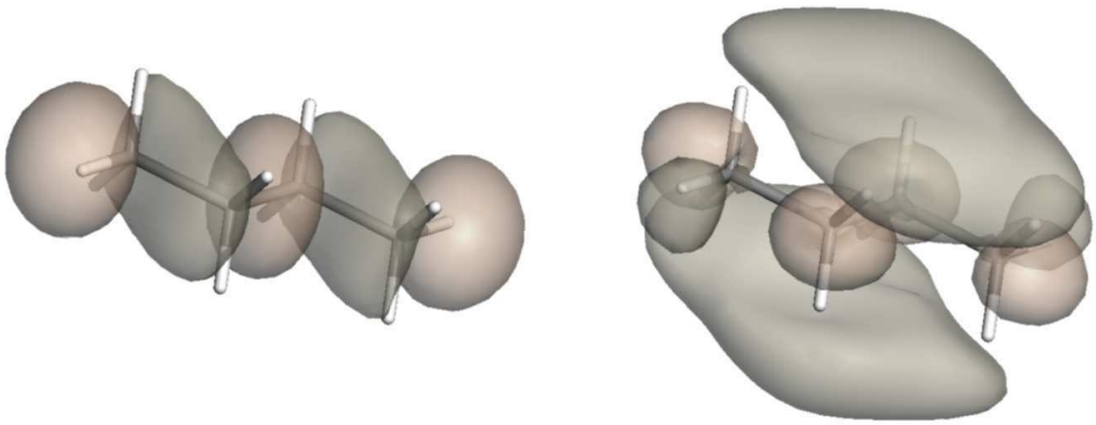


Figura 93: Orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) para uma molécula de butano.

Se relaxarmos a definição de orbital de fronteira para incluir qualquer orbital próximo do orbital HOMO, podem ser considerados os orbitais moleculares formados primariamente a partir de orbitais d, responsáveis pelos complexos metálicos do bloco d da tabela periódica. Afirma-se então que os orbitais moleculares de um complexo são formados a partir do *overlap* de orbitais d não completamente preenchidos do íon metálico central com orbitais de fronteira do átomo metálico e combinações lineares simetrizadas de orbitais

dos átomos ligantes mais próximos. As transições de campo ligante do complexo podem, do mesmo modo, ser tratadas como transições entre orbitais fronteira do complexo.

A importância teórica dos orbitais fronteira deve-se à regra geral que dita serem mais fortes os efeitos de ligação originados pelo *overlap* de orbitais com energias próximas. Tipicamente, o orbital HOMO de um fragmento tem uma energia bastante parecida com a do orbital LUMO de outro fragmento (pelo menos nos casos de combinações de interesse químico). A separação dos orbitais de fronteira é adotada na definição de dureza química, e a energia média dos dois orbitais de fronteira é uma definição de eletronegatividade. Mais recentemente foi proposto que a separação dos orbitais fronteira em uma molécula pode ser usada como definição de aromaticidade independente da escolha do estado de referência.

Em cálculos autoconsistentes normais para cálculo do estado fundamental, os orbitais de mais baixa energia são preenchidos com números de ocupação inteiros. No entanto, pode ser necessário empregar números de ocupação não-inteiros (ocupação fracionária), o que efetivamente mistura alguns orbitais virtuais com orbitais ocupados. Isto é feito quando o *gap* HOMO-LUMO é pequeno e existe uma densidade de estados significativa nas vizinhanças do nível de Fermi. Em tais situações, é possível alcançar convergência autoconsistente usando técnicas de *smearing* (espalhamento) [227], deslocando para cima orbitais virtuais ou fixando (congelando) a ocupação. Tipicamente são encontrados problemas com a convergência autoconsistente para sistemas de alta simetria, camada aberta ou metálicos.

A técnica de Ewald [228, 229] é um método para o cálculo de energias não-ligantes em sistemas periódicos. Sólidos cristalinos são os candidatos mais apropriados para a soma de Ewald, em parte porque o erro associado a métodos de corte é muito maior em uma rede infinita. No entanto, a técnica também pode ser aplicada a sólidos amorfos e soluções.

A.3.3 Princípio de Franck-Condon

Considerando que as massas nucleares são bem maiores que as massas eletrônicas, uma transição eletrônica deve ocorrer enquanto os núcleos em uma molécula se encontram efetivamente imóveis. Tal é o princípio de Franck-Condon, que governa as probabilidades de transição entre níveis vibracionais de diferentes estados eletrônicos moleculares.

Suponhamos que ocorra uma transição eletrônica a partir de um estado no qual os

núcleos estão parados em suas posições de equilíbrio. Como resultado, a densidade de elétrons aumenta ou diminui em certas regiões da molécula, e os núcleos inicialmente imóveis sofrem a ação de forças elétricas criadas pela reconfiguração eletrônica. Tais forças irão tirar os núcleos do repouso, fazendo-os vibrar em torno de suas antigas posições de equilíbrio. A transição eletrônica inicial, que só perturbou os núcleos após ser completada, é chamada de transição vertical.

A versão quântica do princípio de Franck-Condon usa as funções de onda da molécula. Veja-se, por exemplo, o caso em que a transição eletrônica acontece quando a molécula está no estado fundamental de energia vibracional no estado de energia eletrônica mais baixa. A forma da função de onda vibracional mostra que a localização mais provável dos núcleos é a configuração de equilíbrio $\mathbf{R}_{\mathrm{EQ}}$. Conseqüentemente, a transição eletrônica mais provável ocorrerá quando os núcleos estiverem nas vizinhanças de $\mathbf{R}_{\mathrm{EQ}}$. Quando ocorre a transição vertical, ela atravessa vários níveis vibracionais do novo estado eletrônico (ver Fig. 94). O nível indicado com * é aquele em que a probabilidade de os núcleos estarem próximos da configuração $\mathbf{R}_{\mathrm{EQ}}$ é máxima e deve ser, portanto, o nível mais provável como destino da transição. Mesmo assim, vários níveis próximos também possuem uma probabilidade apreciável de os núcleos se encontrarem nas imediações de $\mathbf{R}_{\mathrm{EQ}}$. Portanto, ocorrem transições para todos os níveis vibracionais na região, mas mais intensamente para o nível com função de onda vibracional que possui pico mais intenso perto de $\mathbf{R}_{\mathrm{EQ}}$.

Pode-se dar ainda uma interpretação mais consistente com o espírito da mecânica quântica. A função de onda do estado vibracional final mais provável é a que mais se assemelha ao estado vibracional inicial. Portanto, deve-se procurar pela função de onda vibracional do estado eletrônico de destino que possui a maior semelhança possível com a função de onda de partida. Como o *overlap* das funções de onda mede sua semelhança, devemos procurar por uma função de onda vibracional excitada que possua picos em posições similares às dadas por $\mathbf{R}_{\mathrm{EQ}}$, o que equivale a selecionar preferencialmente uma transição vertical.

A estrutura do espectro de vibração depende do deslocamento relativo das duas curvas de energia potencial. Uma longa série de vibrações é observada se os dois estados são bastante deslocados. A curva superior na Fig. 94 é freqüentemente deslocada para comprimentos de ligação maiores porque estados excitados usualmente possuem caráter ligante reduzido em comparação com o estado eletrônico fundamental.

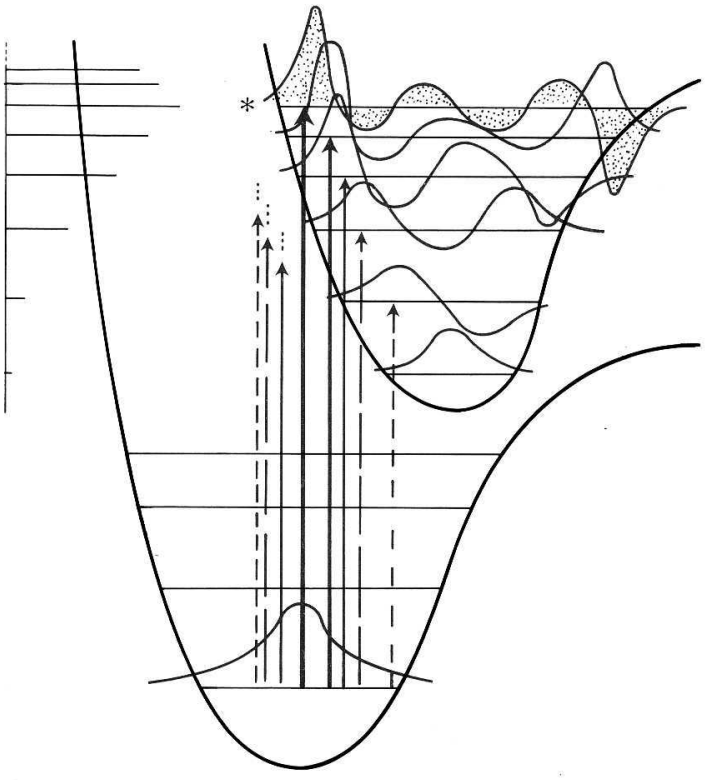


Figura 94: Princípio de Franck-Condon quântico. A transição mais provável ocorre partindo do estado quântico fundamental de vibração para o estado vibracional excitado * mais semelhante dentre os vários possíveis dentro da configuração eletrônica de maior energia [207].

A.3.4 Fluorescência e fosforescência

A energia da radiação eletromagnética absorvida por uma molécula pode ser convertida em movimento térmico ou radiação eletromagnética. A luz que é emitida por uma molécula excitada é chamada de fluorescência se o mecanismo de emissão não envolve a transição entre estados com diferentes multiplicidades de *spin*. A fluorescência geralmente cessa quase que imediatamente após a remoção da radiação excitante.

A Fig. 95 ilustra o mecanismo fluorescente. A radiação que incide sobre a molécula estimula o estado fundamental singleto (denotado S_0, onde todos os *spins* acham-se emparelhados) para um estado excitado singleto S_1. Durante a transição, ocorre também a excitação vibracional da molécula. Colisões e interações com o meio induzem transições vibracionais não-radiativas (por exemplo, outras moléculas interagindo com a molécula excitada podem remover quanta vibracionais).

São dois os processos possíveis quando a molécula solvatada atinge seu estado vibracional mínimo em S_1. Num caso, o solvente remove a energia de excitação eletrônica, o que é mais provável quando os níveis de energia moleculares do solvente se ajustam ao *gap*

de energia da molécula excitada. O outro modo de decaimento é via emissão de radiação (fóton), quando o estado eletrônico excitado decai para um estado eletrônico de energia mais baixa irradiando luz, a qual é medida como fluorescência.

O que decide se vai ou não ocorrer fluorescência é o resultado da competição entre os mecanismos de emissão radiativa e não-radiativa. Se a interação entre a molécula excitada e suas companheiras é forte, o decaimento não-radiativo prevalece. Se a interação é pouco efetiva para realizar a transferência de energia que devolve a molécula ao estado eletrônico fundamental, ainda é possível a remoção de energia vibracional mantendo o estado eletrônico excitado até que a molécula alcance um valor mínimo de energia de vibração. Nestas circunstâncias, a molécula pode livrar-se da energia de excitação eletrônica fluorescendo, ou seja, emitindo um fóton e retornando ao estado eletrônico de mais baixa energia.

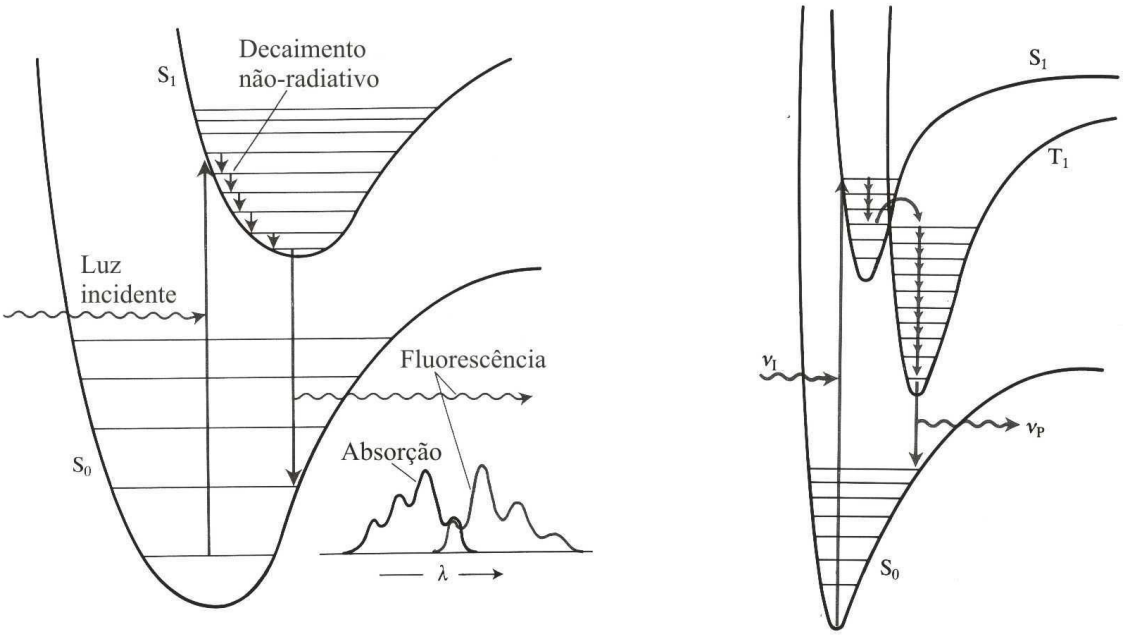


Figura 95: Esquerda: mecanismo da fluorescência. A transição de excitação acontece entre estados com mesma multiplicidade e obedece ao princípio de Franck-Condon. O estado vibracional excitado perde energia para o meio e efetua uma transição radiativa de volta para o estado eletrônico fundamental. A figura menor mostra a simetria de reflexão entre os espectros de fluorescência e absorção. Direita: mecanismo da fosforescência. A absorção de radiação excita a molécula para um estado de singleto. À medida que a energia vibracional é transferida para o meio, ocorre a passagem para um estado tripleto (*intersystem crossing*). A relaxação vibracional não-radiativa prossegue, deixando a molécula aprisionada no estado tripleto. Pode ocorrer uma transição radiativa fraca para o estado fundamental de singleto por causa da quebra das regras de seleção promovida pela interação *spin*-órbita [207] (a qual também é responsável pelo *intersystem crossing*).

Duas características da fluorescência devem ser ressaltadas. A primeira é que a energia

do fóton irradiado é menor que a energia do fóton absorvido. A segunda é que ocorrem pequenas variações na energia do fóton irradiado provocadas por transições entre o nível de energia vibracional mais baixo do estado eletrônico excitado e diferentes níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental. Examinando estas pequenas variações é possível obter alguma informação sobre as constantes de força da molécula no estado eletrônico de mais baixa energia (analogamente, o espectro de absorção eletrônica informa algo das constantes de força das ligações no estado eletrônico excitado). Os espectros de absorção e o espectro de fluorescência de uma molécula devem ser correlacionados, ou melhor, numa primeira aproximação devem ser a imagem refletida um do outro (deve-se ter cautela com esta descrição, no entanto, pois as separações de modos vibracionais e suas intensidades não são exatamente as mesmas).

Algums detalhes merecem ser mencionados além desta descrição básica. O primeiro é que a absorção inicial pode levar a molécula a um estado singleto excitado de energia mais elevada que S_1, por exemplo, S_2 e S_3. Em tais circunstâncias, ocorre uma conversão interna para S_1 (colisões fazem com que os singletos mais altos S_2, S_3, etc. efetuem uma transição sem emissão de fótons para o estado singleto excitado de mais baixa energia), que fluoresce. Tal processo é conhecido como lei de Kasha: o nível fluorescente é o nível mais baixo dentro da multiplicidade de *spin* especificada.

A intensidade da fluorescência depende sensivelmente do estado físico da amostra. Líquidos puros e não-diluídos geralmente possuem fluorescência muito baixa porque uma excitação pode pular de uma molécula para outra via processo ressonante (o que seria uma espécie de éxciton para o estado líquido).

Por outro lado, é possível aumentar a fluorescência fazendo com que uma molécula absorva a energia da radiação incidente e a transfira para outra molécula que irradia um fóton (fluorescência induzida).

Na chamada fluorescência de ressonância, a radiação emitida possui a mesma freqüência da radiação incidente. Esta espécie de fluorescência é mais intensa que a ordinária porque o processo de emissão é estimulado pela radiação incidente. Na fluorescência normal, a emissão ocorre de forma espontânea. Radiação com exatamente a mesma freqüência é rara em moléculas fluorescentes porque as interações entre a molécula e o solvente deslocam ligeiramente os níveis de energia moleculares. Por exemplo, o solvente pode solvatar a molécula de modos distintos quando esta se encontra no estados fundamental e excitado (o estado excitado deve durar tempo suficiente para que as moléculas do solvente se organizem em um diferente arranjo de solvatação). Como resultado, as freqüências de

absorção e fluorescência podem ser diferentes muito embora as transições sejam entre os mesmos estados.

Tão logo a luz deixa de incidir sobre a amostra, cessa o fenômeno de fluorescência. Tal ocorre porque todas as transições de interesse são permitidas e, por conseguinte, processam-se bastante rapidamente. A despeito deste fato, existe também um fenômeno conhecido como fluorescência retardada (que não deve ser confundida com a fosforecência), na qual a emissão de fótons persiste por vários milissegundos. Um dos mecanismos de fluorescência retardada conhecidos envolve a excitação de S_0 para S_1 e a subseqüente migração da molécula excitada para junto de outra molécula. Quando as duas moléculas estão em contato, formam um dímero excitado que é chamado de excímero $(S_0S_1)^*$ se as moléculas são idênticas, ou exciplexo, se elas são diferentes. O excímero/exciplexo rapidamente se dissocia com a emissão de luz. Outro mecanismo de fluorescência retardada é conhecido como aniquilação tripleto-tripleto, onde a excitação de várias moléculas as coloca em um estado tripleto (T). Duas dessas moléculas excitadas migram juntas, e sua energia de excitação conjunta é suficiente para fazer com que uma delas transite para um estado singleto excitado e a outra para o estado fundamental: $T + T \rightarrow S_1 + S_0$. O singleto excitado, por sua vez, decai emitindo radiação. Neste caso, o atraso na fluorescência resulta do tempo necessário para as moléculas no estado excitado de tripleto difundirem juntas e combinarem suas energias.

No fenômeno da fosforescência, um material emite radiação que persiste por um tempo apreciável após o desaparecimento do estímulo luminoso. Tal persistência é o traço distintivo entre a fosforescência e a fluorescência, mas a principal diferença física entre os dois processos reside no fato de o primeiro envolver uma mudança na multiplicidade do estado excitado.

Pode-se entender o mecanismo de fosforescência considerando a excitação de uma molécula do seu estado singleto fundamental, S_0, para um estado singleto excitado, S_1. A excitação eletrônica é acompanhada de excitação vibracional, e o excesso de energia vibracional é perdido de modo não-radiativo para o meio. Se a desativação vibracional não é suficientemente rápida e existe um estado de tripleto próximo (T_1), a molécula pode passar para este estado sob a influência do acoplamento *spin*-órbita (o acoplamento *spin*-órbita experimentado por dois elétrons pode diferir se eles se encontram em diferentes partes de uma molécula, e os diferentes campos magnéticos experimentados localmente podem alinhar os *spins*). Depois que tal transição é completada (*intersystem crossing*), a desativação vibracional continua descendo a "ladeira" energética de níveis do estado

tripleto.

No final da "ladeira" a molécula fica aprisionada. Não é possível irradiar sua energia eletrônica e decair diretamente para o estado fundamental porque isto implica numa transição singleto-tripleto, proibida por regra de seleção de primeira ordem. A molécula também não pode voltar atrás, para o estado excitado de singleto, porque as colisões com moléculas vizinhas não conseguem fornecer a energia necessária para tal retorno. Também não é possível ceder sua energia eletrônica para as moléculas vizinhas via transição não-radiativa porque supomos que mesmo a desativação vibracional é fraca, removendo energias pequenas demais para cruzar o *gap* $T_1 - S_0$.

Apesar de todos esses fatos, a transição singleto-tripleto não é completamente proibida. O acoplamento *spin*-órbita é suficientemente intenso para violar a regra de seleção singleto-tripleto, e a transição torna-se fracamente permitida (o que se traduz em tempos de permanência longos no estado T_1). É possível prever, a partir da Fig. 95, que o comprimento de onda da luz emitida deve ser maior que o da emissão fluorescente por conta do nível vibracional mais baixo do estado de tripleto.

A fosforescência pode ocorrer se existe um estado de tripleto adequado na vizinhança dos estados excitados de singleto da molécula e se existir um acoplamento *spin*-órbita forte o bastante para induzir transições $S \rightarrow T$. Deve também haver tempo suficiente para a molécula passar de uma curva para outra, o que significa que o mecanismo de desativação não deve ocorrer numa velocidade rápida a ponto de impedir a molécula de alcancar o cruzamento das duas curvas na Fig. 95. É por esta razão que muitas moléculas que fluorescem em uma solução líquida fosforescem quando são aprisionadas em uma rede sólida.

A.3.5 Espectros infravermelho e Raman

A excitação de um modo normal pela absorção de radiação eletromagnética é governada por regras de seleção. Em particular, um modo só pode ser excitado por uma transição de dipolo elétrico se o deslocamento ao longo da coordenada normal resulta numa mudança desse momento de dipolo. Se isto ocorre, o modo é ativo no infravermelho, porquanto modos com esta característica são responsáveis pela absorção de radiação infravermelha em moléculas.

O processo de Raman consiste no espalhamento inelástico de um fóton por uma molécula. No processo inelástico ocorre transferência de energia para modos internos

dos sistemas colidentes. No caso do espalhamento Raman, o fóton incidente é destruído e parte de sua energia é convertida em energia rotacional ou vibracional da molécula que recebe o impacto. O restante é usado para criar um novo fóton com energia menor que a energia do fóton incidente. É possível também que o fóton criado seja mais energético que o fóton incidente. A energia extra é obtida às custas do decaimento do estado vibracional ou rotacional da molécula para um nível mais baixo. Como as energias rotacionais e vibracionais são quantizadas, a transferência de energia só pode ocorrer em pacotes, e assim a luz espalhada contém componentes de freqüência que são deslocadas da freqüência incidente por quantidades discretas relacionadas com a estrutura de níveis rotacionais e vibracionais. A composição de freqüências da radiação espalhada é o espectro Raman da molécula. O efeito foi descoberto em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhar Raman e previsto teoricamente alguns anos antes por Werner Heisenberg na Alemanha.

Num experimento de espectroscopia Raman, um feixe intenso e monocromático de radiação LASER passa através da amostra e a radiação espalhada perpendicularmente à direção de propagação é detectada e analisada. O espectro consiste em uma intensa componente de Rayleigh na freqüência incidente, que se origina de colisões elásticas entre os fótons e a amostra, e uma série de linhas com freqüências maiores ou menores que a freqüência da radiação incidente. As linhas de freqüência mais baixa que a freqüência do LASER são chamadas de linhas de Stokes, resultantes de colisões nas quais os fótons perdem energia para a molécula. As linhas de alta freqüência são linhas anti-Stokes, produzidas quando os fótons tiram energia da molécula com que colidem. As linhas de Stokes são geralmente mais intensas que as anti-Stokes, porque estas exigem a presença de uma certa população de moléculas excitadas.

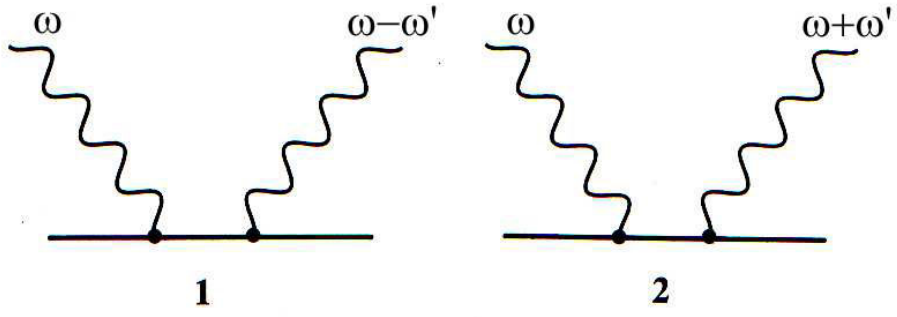


Figura 96: Diagramas de Feynman para o espalhamento Raman. (1) Processo que produz linhas de Stokes. (2) Processo de espalhamento que produz linhas anti-Stokes [207].

O espectro Raman é determinado pela polarizabilidade da molécula. A radiação incidente induz um momento de dipolo na molécula, que atua como fonte da radiação espalhada. A eficiência do processo depende da facilidade com que a molécula pode ser

distorcida pela radiação incidente e, portanto, de sua polarizabilidade.

Uma descrição clássica do efeito Raman focaliza a freqüência na qual o dipolo molecular induzido oscila quando exposto a um campo eletromagnético oscilante de freqüência angular ω. Se a polarizabilidade não varia na presença do estímulo externo, o dipolo oscila na mesma freqüência que a radiação incidente. No entanto, se o movimento da molécula produz uma oscilação de sua polarizabilidade com freqüência angular ω', tal componente de freqüência fica registrada na radiação espalhada, que apresenta agora, além da componente ω, duas componentes com freqüências $\omega - \omega'$ e $\omega + \omega'$. A intensidade dos picos do espectro Raman é proporcional ao quadrado da variação da polarizabilidade da molécula com a variação da coordenada associada ao modo normal correspondente.

Para que uma molécula exiba um espectro Raman rotacional, no qual a transferência de energia envolva graus de liberdade rotacionais da molécula, sua polarizabilidade precisa ser anisotrópica e variável à medida que a molécula gira. Se tomarmos como exemplo uma molécula de H_2, veremos que esta é Raman-ativa porque possui diferentes polarizabilidades ao longo das direções paralela e perpendicular à direção da ligação dos átomos de hidrogênio. Já uma molécula de CH_4 é inativa porque sua polarizabilidade é praticamente a mesma em todas direções.

A condição de existência para o espectro Raman vibracional é que a polarizabilidade molecular varie à medida que a molécula vibra. Uma molécula de H_2 possui assinatura Raman vibracional porque sua polarizabilidade depende do estiramento da ligação entre os átomos. Já a vibração anti-simétrica do CO_2 não afeta a polarizabilidade da molécula, e não deixa assinatura Raman vibracional.

Existe uma regra, conhecida como regra de exclusão, segundo a qual se uma molécula possui centro de inversão, nenhum modo de movimento pode ser ao mesmo tempo ativo nos espectros Raman e infravermelho. Daí decorre a grande utilidade do efeito Raman no estudo de vibrações e rotações inacessíveis à espectroscopia de absorção convencional.

A absorção e emissão de fótons por um elétron ligado ocorre entre os níveis de energia permitidos de acordo com certas regras de seleção, que descrevem as mudanças permitidas (observadas) nos vários números quânticos. Uma regra de seleção de primeira ordem (ou seja, que envolve apenas a interação de duas partículas) importante é que a variação de l não pode exceder ± 1 durante uma transição. Na ausência de interação entre *spin* e movimentos orbitais, a regra de seleção para o número quântico S (associado ao momento angular total de *spin* em um átomo) é $\Delta S = 0$, e a regra de seleção para o número quântico L (associado ao momento angular orbital total em um átomo) é $\Delta L = 0$ ou ± 1,

exceto para transições $L = 0 \rightarrow L = 0$, que são proibidas. O momento angular total $\mathbf{J}$ é a soma dos vetores $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$, $\mathbf{J} = \mathbf{L}+\mathbf{S}$ e o número quântico J é tal que $|L - S| \leqslant J \leqslant L+S$. A regra de seleção para J é $\Delta J = 0, \pm 1$ exceto para as transições proibidas $J = 0 \rightarrow J = 0$. Para cristais a regra de seleção é que somente transições em que o "número" quântico $\mathbf{k}$ é conservado são permitidas. Como o momentum de um fóton óptico é pequeno, isto significa que a conservação do momentum durante transições eletrônicas num sólido é garantida principalmente por trocas de momentum entre elétrons e átomos, ou seja, entre elétrons e fônons. Um elétron verdadeiramente livre não pode absorver nem emitir um fóton. Tal proibição ocorre porque, no momento da destruição ou criação do fóton, o vetor $\mathbf{k}$ do elétron seria modificado, transgredindo a regra de seleção. Quando o elétron está preso a uma terceira partícula, no entanto, esta pode preservar o momentum do sistema assegurando que pelo menos duas partículas compartilhem o momentum total antes e depois da emissão de um fóton. Um elétron num cristal não é completamente livre, porque mesmo na banda de condução está sujeito ao campo periódico do cristal.

É importante notar também que nas vizinhanças de imperfeições em cristais reais, os fônons podem ter momenta locais distintos dos permitidos em cristais perfeitos. Nas vizinhanças de imperfeições, portanto, transições ópticas proibidas nas regiões mais perfeitas do cristal podem ocorrer.

As regras de seleção de Raman são $\Delta v = \pm 1$ para transições vibracionais e $\Delta J = 0, \pm 1$ ou ± 2 para rotações. A possibilidade de mudar o momento angular total em até duas unidades está ligada ao fato de a polarizabilidade da molécula poder voltar ao estado inicial após meio período de rotação. Já a permissão de transições vibracionais com variações de ± 1 ocorre porque a molécula só pode retornar ao estado de polarizabilidade inicial após um período de vibração completo. Logo, a polarizabilidade varia com o mesmo período da vibração, mas com metade do período de uma rotação. A explicação quântica deste fenômeno em termos do *spin* unitário do fóton é mais complicada, mas baseia-se no fato de que dois fótons estão envolvidos no processo de espalhamento (o fóton incidente e o fóton espalhado), sendo que suas direções relativas de movimento permitem que o momento angular da molécula possa mudar em até duas unidades.

As transições rotacionais que acompanham uma transição vibracional de uma molécula dão lugar a linhas no espectro que podem ser agrupadas em ramos:

– Ramo O: linhas produzidas por transições $J \rightarrow J - 2$ (espectro Raman).

– Ramo P: linhas produzidas por transições $J \rightarrow J - 1$ (espectros Raman e infravermelho).

– Ramo Q: linhas produzidas por transições $J \rightarrow J$, se permitidas.

– Ramo R: linhas produzidas por transições $J \rightarrow J + 1$ (espectros Raman e infravermelho).

– Ramo S: linhas produzidas por transições $J \rightarrow J + 2$ (espectro Raman).

O ramo Q é permitido apenas para moléculas lineares que possuem uma componente de momento angular em torno do eixo internuclear, uma vez que somente então o momento angular do fóton incidente pode ser transferido para a molécula sem alterar seu estado rotacional. São raras as moléculas diatômicas que produzem um ramo Q. Uma exceção conhecida é o NO.

Uma analogia clássica que mostra porque transições rotacionais são esperadas juntamente com excitações vibracionais é o mecanismo pelo qual patinadores no gelo mudam de velocidade angular. Se eles abrem os braços, giram mais devagar; se os aproximam, giram mais rápido. Da mesma forma, o rápido aumento ou diminuição de um comprimento de ligação quando ocorre uma transição vibracional modifica o estado de rotação da molécula. Transições Raman vibracionais são acompanhadas por estrutura rotacional.

No espectro Raman ressonante, a excitação eletromagnética leva a molécula para perto de um nível de excitação eletrônica, ao invés de conduzir a um estado virtual transiente antes da conversão da energia eletromagnética em energias vibracional, rotacional e fotônica (como ocorre no espectro Raman não-ressonante).

Se o elipsóide de polarizabilidade de uma molécula é uma esfera, a direção do dipolo induzido coincide com a orientação do campo aplicado não importando a orientação da molécula. Quando, portanto, a irradiação de um gás formado por moléculas desse tipo é feita com luz de freqüência ν, a luz espalhada com a mesma freqüência (espalhamento de Rayleigh), quando observada ao longo de ângulos perpendiculares ao feixe incidente, apresentará polarização completa no plano perpendicular ao raio que incidiu sobre o gás, mesmo que a luz incidente não seja polarizada. No entanto, no caso em que o elipsóide de polarizabilidade do sistema espalhador não é uma esfera, a direção do momento de dipolo induzido coincide com a direção do campo somente se este coincide com um dos eixos do elipsóide de polarizabilidade. De outro modo, o momento de dipolo induzido apontará numa direção diferente da direção do campo aplicado. Se um gás (ou líquido) contendo tais moléculas com todas as orientações possíveis é irradiado, o momento de dipolo induzido não está mais restrito ao plano que forma ângulos retos com o feixe, muito embora não possa assumir todas as orientações possíveis em relação ao feixe com

a mesma probabilidade. Portanto, a luz espalhada observada ao longo de ângulos perpendiculares ao feixe incidente será, neste caso, parcialmente polarizada, com o grau de polarização dependente, entre outras coisas, do nível de polarização do feixe que incide sobre a amostra.

A taxa de depolarização é definida como a razão entre a intensidade da luz espalhada polarizada perpendicularmente ao plano xy, $I_\perp$, e a intensidade da luz espalhada paralelamente a este mesmo plano $I_\parallel$. Aqui o eixo z é tomado na direção de propagação do raio incidente, e a direção de observação é perpendicular ao eixo z.

As constantes vibracionais estão ligadas aos momentos de inércia principais de uma molécula assimétrica, em ordem crescente de magnitude: I_A, I_B e I_C. Temos, em unidades atômicas:

$$A = \frac{1}{4\pi\alpha I_A},\ B = \frac{1}{4\pi\alpha I_B},\ C = \frac{1}{4\pi\alpha I_C}, \tag{A.117}$$

onde α é a constante de estrutura fina. Cálculos elaborados são necessários para obter uma representação quantitativa dos níveis de energia de uma molécula assimétrica. Tais cálculos foram feitos por vários autores [230, 231, 232, 233, 234, 235, 236]. Uma das fórmulas utilizadas, devida a Wang [231], é:

$$E(J_\tau) = \frac{1}{2}(B+C)J(J+1) + \left[A - \frac{1}{2}(B+C)W_\tau\right]. \tag{A.118}$$

Nesta expressão, W_τ é uma quantidade que depende de uma maneira complicada de A, B, C e J, e que para um dado J assume $2J+1$ valores distintos correspondendo a $2J+1$ subníveis. Os $2J+1$ valores de W_τ para um dado J são as raízes de um determinante secular de grau $2J+1$. Contudo, felizmente tal determinante pode ser fatorado em determinantes de grau menor, o que leva a um certo número de equações algébricas. Mesmo assim, o grau dessas equações aumenta linearmente com J, de modo que se torna cada vez mais difícil determinar os níveis de energia quando os momentos de inércia são conhecidos. Para se ter uma idéia do nível de complicação ao qual se pode chegar, uma das equações para $J = 6$ é:

$$\begin{aligned} &W_\tau^4 - 56W_\tau^3 + W_\tau^2(784 - 1176b^2) - W_\tau(2304 - 53.664b^2) + \\ &-483.840b^2 + 55.440b^4 = 0, \end{aligned} \tag{A.119}$$

onde:

$$b = \frac{C - B}{2\left[A - \frac{1}{2}(B + C)\right]}. \tag{A.120}$$

A.4 Espectro VCD

Moléculas quirais exibem dicroísmo vibracional circular (*Vibrational Circular Dichroism* - VCD) [237, 238]. O espectro VCD de uma molécula com quiralidade é uma função que depende de modo bastante sensível de sua estrutura tridimensional e, no caso de moléculas flexíveis, da conformação. Em princípio, portanto, o espectro VCD permite a determinação da estrutura de uma molécula quiral.

Espectros VCD foram medidos pela primeira vez nos anos 70 [239, 240, 241]. Posteriormente, os equipamentos de medida evoluíram bastante tanto no intervalo de comprimentos de onda como na sensibilidade [242, 243]. Atualmente, o espectro VCD de líquidos e soluções pode ser medido para a maior parte do intervalo espectral infravermelho com alta sensibilidade e boa resolução (1 a 5 cm^{-1}, usando instrumentação VCD dispersiva ou de transformada de Fourier.

Durante um bom tempo, o dicroísmo vibracional foi pouco usado para a determinação das estruturas de moléculas pela falta de um algoritmo capaz de obter as coordenadas atômicas a partir das medidas VCD. Embora vários procedimentos tenham sido propostos (variando desde correlações empíricas até cálculos *ab initio* quânticos), até muito pouco tempo atrás era impossível obter simultaneamente resultados gerais, confiáveis e passíveis de aplicação a um número grande de moléculas. Conseqüentemente, embora a medida de espectros VCD seja comum há mais de uma década, a análise de espectros VCD é algo raro.

Recentemente, no entanto, um novo algoritmo para obter a estrutura a partir dos espectros VCD foi desenvolvido [244] empregando a teoria do funcional da densidade, o qual permite pela primeira vez a análise confiável do espectro VCD de moléculas quirais com ampla variação no tamanho molecular. Dado um espectro experimental de uma molécula quiral cuja configuração absoluta e/ou conformação é desconhecida, o procedimento geral é o seguinte: 1) todas as estruturas possíveis são definidas; 2) os espectros dessas estruturas são calculados; 3) os espectros calculados são comparados com o espectro experimental.

A chave para a implementação bem sucedida desta estratégia é a capacidade de prever acuradamente os espectros VCD. Metodologias imprecisas tornam o procedimento não-

confiável e inútil.

O espectro VCD é quase sempre obtido simultaneamente com o espectro de absorção vibracional não-polarizado (espectro infravermelho) e os dois espectros vibracionais juntos fornecem mais informação que o espectro VCD isoladamente. Em acréscimo, o espectro de absorção vibracional não-polarizada é previsto simultaneamente com o espectro VCD sem a necessidade de cálculos adicionais.

A determinação do espectro de dicroísmo vibracional circular exige o cálculo do campo de força harmônico:

$$\frac{\partial^2 U_G}{\partial x_{\lambda\alpha} \partial x_{\lambda'\alpha'}}, \tag{A.121}$$

onde U_G é a energia do estado fundamental e $x_{\lambda\alpha}$ é a coordenada $\alpha = x, y, z$ do núcleo λ. Também é necessário conhecer o tensor atômico polar:

$$P^{\lambda}_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial \mu^{en}_{G,\beta}}{\partial x_{\lambda\alpha}} \right|_0 , \tag{A.122}$$

sendo $\mu^{en}_{G,\beta}$ o valor esperado do momento de dipolo elétrico no estado fundamental para a molécula (incluindo contribuições de elétrons e núcleos. Além disso, é necessário calcular também uma contribuição relacionada com a interação entre a molécula e o campo magnético da radiação incidente, que depende da variação da função de onda do estado fundamental com o campo magnético (tal contribuição inclui, como a contribuição de dipolo elétrico, termos oriundos da interação com elétrons e núcleos separadamente). Esta contribuição depende de um tensor análogo ao tensor atômico polar, chamado de tensor atômico axial. O campo de força harmônico e os tensores polar e axial são calculados *ab initio* com maior eficiência usando métodos de derivadas analíticas [245, 246, 247], juntamente com funções de base dependentes de perturbação. No caso de derivadas com respeito as coordenadas cartesianas dos núcleos, a escolha das funções de base recai sobre orbitais atômicos centrados nos núcleos mesmo durante o seu deslocamento. Para derivadas com respeito ao campo magnético, a escolha mais seguida é empregar orbitais atômicos com invariância de calibre, ou orbitais de London [248, 249]. No presente, exceto para moléculas muito pequenas, as opções práticas para o cálculo *ab initio* são: 1) método de Hartree-Fock (HF) autoconsistente; 2) teoria da perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2); 3) teoria do funcional da densidade (DFT).

O método de Hartree-Fock é o mais simples, negligenciando efeitos de correlação

eletrônica. MP2 e DFT incluem alguma correlação eletrônica, sendo a teoria MP2 uma extensão do método de Hartree-Fock na qual a correlação é incluída de modo perturbativo. A abordagem DFT, por outro lado, é completamente distinta, possuindo a mesma simplicidade da abordagem autoconsistente HF e incluindo efeitos de correlação eletrônica. Em termos de custo computacional e precisão, portanto, a teoria do funcional da densidade é a escolha mais adequada.

A.5 Métodos derivados da aproximação de Hartree-Fock

Apesar do sucesso do método de Hartree-Fock em muitas aplicações, o mesmo possui limites. Por exemplo, a ordem prevista para os potenciais de ionização do N_2 é incorreta e a abordagem restrita é incapaz de descrever a dissociação de moléculas em fragmentos de camada aberta. Embora o método de Hartree-Fock irrestrito produza melhores resultados para tais dissociações, as curvas de energia potencial obtidas não são acuradas. Para melhorar o método Hartree-Fock é necessário obter a energia de correlação E_{CORR}, definida como a diferença entre a energia não-relativística exata E_0 e a energia de Hartree-Fock no limite em que a base usada atinge completeza (energia de Hartree-Fock, E_{HF}:

$$E_{\mathrm{CORR}} = E_0 - E_{\mathrm{HF}}. \tag{A.123}$$

Como a energia de Hartree-Fock é um limite superior para a energia exata, a energia de correlação é negativa.

A fim de obter a energia de correlação, vários aperfeiçoamentos do método Hartree-Fock foram desenvolvidos. O primeiro deles, e o conceitualmente mais simples, é o método de interação de configuração (*Configuration Interaction* - CI) [250], cuja idéia básica é diagonalizar o hamiltoniano de N_e elétrons numa base de determinantes de Slater usando o método variacional. A partir de um conjunto de $2K$ orbitais de *spin* é possível construir $\begin{pmatrix} 2K \\ N_e \end{pmatrix}$ determinantes de Slater de N_e elétrons distintos. Infelizmente, mesmo para moléculas pequenas e tamanhos moderados para a base de orbitais, o número de determinantes de Slater que podem ser construídos é gigantesco. É necessário truncar a função de onda tentativa de alguma maneira e usar apenas uma fração de todos os possíveis determinantes de N_e elétrons.

É conveniente descrever as funções de N_e elétrons especificando como elas diferem da função de onda de Hartree-Fock para o estado fundamental, $|\Psi\rangle$. Funções que diferem

de $|\Psi\rangle$ por n orbitais de *spin* são chamadas de determinantes n-uplamente excitados. A matriz CI completa (*full* CI)é a matriz do hamiltoniano na base de todas as possíveis funções de N_e elétrons formadas substituindo de nenhum até todos os orbitais de *spin* em $|\Psi\rangle$. Podem ser consideradas várias aproximações para a matriz CI completa, obtidas truncando as funções de onda eletrônicas até certo nível de excitação. Por exemplo, na aproximação de CI duplamente excitada (*Doubly-excited Configuration Interaction* - DCI) [251, 252, 253], a truncagem é feita até excitações duplas, enquanto que na aproximação de CI simples [254], a truncagem vai até excitações que substituem apenas um orbital. No método de campo de multiconfiguração autoconsistente (*Multiconfiguration Self-Consistent Field* - MCSCF) [255, 256, 257, 258, 259, 260], usa-se o princípio variacional para determinar quais orbitais serão usados na expansão CI. É considerada uma função de onda contendo relativamente poucos determinantes, a qual é otimizada não só nos coeficientes da expansão mas também na forma dos orbitais. Infelizmente todas as formas de CI truncadas são inaplicáveis a sistemas grandes (o conhecido problema da inconsistência de tamanho: a energia de correlação total deve ser proporcional ao número de elétrons. Na aproximação CI truncada isto não acontece, e a energia de correlação por elétron tende a zero se o número de elétrons tende a infinito). O método MCSCF mais usadoo é o método SCF no espaço ativo completo (*Complete Active Space* SCF - CASSCF, ver aplicações em [261, 262, 263, 264, 265, 266, 267]), no qual os orbitais utilizados são divididos em ativos e inativos. Os orbitais inativos são mantidos com ocupação dupla. Os elétrons em orbitais ativos (com ocupação simples) são chamados de elétrons ativos. A função de onda é uma combinação de todos os determinantes de Slater que podem ser formados distribuindo os elétrons ativos entre os orbitais ativos de todos os modos possíveis, respeitando o *spin* e a simetria do estado que se deseja obter. O método de multirreferência CI (*Multireference* CI - MRCI) combina o método MCSCF com o método CI [268]. Métodos CI também são usados para o cálculo de estados excitados moleculares.

Uma maneira de contornar o problema da consistência de tamanho é empregar métodos de pares e pares acoplados. O preço que se paga nesses métodos é a não utilização de técnicas variacionais, ou seja, a energia calculada por tais métodos pode ser menor que a energia verdadeira do sistema. A aproximação de pares de elétrons independentes (*Independent Electron Pair Approximation* - IEPA)[269, 270] calcula a energia de correlação associada com um par de elétrons nos orbitais de *spin* a e b negligenciando todos os demais elétrons. Apenas os elétrons nesses dois orbitais se correlacionam através da excitação em orbitais virtuais. É construída então uma função de onda de correlação para o par ab através de interações da função de onda de Hartree-Fock com determinantes formados

pela excitação deste único par. A energia desta função de onda é a soma da energia de Hartree-Fock com a energia de correlação do par:

$$E_{ab} = E_{HF} + \varepsilon_{ab}. \tag{A.124}$$

A fim de obter o melhor valor de ε_{ab} utiliza-se o método variacional linear. Embora o valor de ε_{ab} calculado nesta aproximação seja variacional, a soma das energias dos pares não é necessariamente maior que a energia de correlação exata. O método IEPA é, computacionalmente, idêntico a um cálculo DCI efetuado para cada par de elétrons separadamente.

Em um sistema de muitos elétrons real, dois pares quaisquer de elétrons *ab* e *cd* não são independentes. Mesmo assim é interessante aproximar os coeficientes de excitações quádruplas através de produtos de coeficientes de excitações duplas. Esta abordagem é conhecida como teoria de muitos elétrons acoplados em pares (*Coupled-Pair Many Electron Theory* - CPMET) ou aproximação de *cluster* acoplado (*Coupled-Cluster Approximation* - CCA) [271, 272, 273]. Converter as equações desta aproximação em uma forma computacionalmente adequada exige bastante trabalho. O método CCA incluindo apenas excitações duplas recebeu o nome de CCD (*Coupled-Clusters Doubles*)[272] para diferenciar-se de outras versões da teoria que também incorporam excitações simples ou de ordem superior. As equações da aproximação CCD não são lineares, o que aumenta o nível de complicação de suas soluções (existe inclusive uma aproximação linear, conhecida CCA linear, bem como uma aproximação de pares de elétrons acoplados, *Coupled-Electron Pair Approximation* - CEPA [274], que reduz o custo computacional do método CCD). Sua vantagem é que, em contraste com o método DCI, apresenta consistência de tamanho, além de não sofrer dos mesmos problemas de invariância apresentados pelo método IEPA (a aproximação CCD é invariante sob transformações unitárias de orbitais degenerados). Já a desvantagem é que, por tratar-se de um método não-variacional, pode resultar numa energia de correlação menor que a energia de correlação real. A diferença entre a energia calculada em uma dessas aproximações que vão além de Hartree-Fock e a energia exata do sistema é chamada de energia de relaxação.

Uma outra abordagem para determinar a energia de correlação, que não é variacional mas possui consistência de tamanho em cada passo é a teoria de perturbação. Existem várias expansões perturbativas para a energia de correlação (por exemplo, a teoria de perturbação de Møller-Plesset, Møller-Plesset *Perturbation Theory* - MPPT ou teoria de perturbação de muitos corpos - *Many-Body Perturbation Theory* - MBTE,

[251, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283]). Quando se olham para as expressões padrão para as energias MBPT de ordem mais alta (como ocorre com sistemas com muitos elétrons), verifica-se que estas apresentam termos proporcionais ao quadrado do número de partículas, os quais são representados por diagramas de Feynman com pedaços desconectados. Felizmente foi provado que esses termos desconectados sempre se cancelam, não importando a ordem com que são somados (teorema do *linked-cluster*), garantindo a consistência de tamanho do método perturbativo.

Na teoria da função de Green de muitos corpos para uma partícula (*Many-Body Green Function* - MBGF) a informação sobre as afinidades eletrônicas e potenciais de ionização é mais confiável que a calculada na aproximação de Hartree-Fock simples.

Além dos métodos apresentados nesta seção e do método de Hartree-Fock, outra abordagem para o problema da energia de correlação é a teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT), que será descrita nas próximas seções.

A.6 Teoria do funcional da densidade

A.6.1 Funcionais da densidade eletrônica

O modo convencional de tratar sistemas com muitos elétrons, visto nas seções anteriores, utiliza a função de onda $|\Psi\rangle$ como ponto de partida. De fato, uma vez determinada a função de onda, é possível obter toda a informação física sobre o sistema em estudo. O problema desta abordagem, porém, é que a função de onda de um sistema de N_e elétrons depende de $4N_e$ variáveis, $3N_e$ coordenadas espaciais e N_e coordenadas de *spin*. Os sistemas de interesse em física, química, biologia e ciência dos materiais possuem muitos átomos e, portanto, grande quantidade de elétrons. Logo, qualquer tratamento que lida diretamente com a função de onda em tais sistemas é bastante difícil, quando não inviável, e rapidamente impede o acesso a qualquer interpretação intuitiva dos processos físicos subjacentes ao seu comportamento. Por outro lado, o operador hamiltoniano $\hat{H}$ contém apenas operadores que atuam sobre uma $\hat{T}_e, \hat{V}_{e-n}$, ou duas (V_{e-e}) partículas simultaneamente, independente do tamanho do sistema, o que sugere a possibilidade de uma abordagem menos dispendiosa capaz de prescindir do cálculo da função de onda (pode-se, de fato, mostrar que a equação de Schrödinger pode ser escrita em termos de matrizes densidade de uma e duas partículas, reduzindo o número de variáveis de $4N_e$ para 8). A idéia dos funcionais de densidade é empregar uma densidade eletrônica $\rho^e(\mathbf{r})$ (não confundir com a densidade de carga eletrônica definida anteriormente. A densidade eletrônica

no método funcional da densidade quer significar o número de elétrons que podem ser encontrados em um certo volume. Por certo é possível calcular a densidade de carga eletrônica a partir da densidade eletrônica, bastando para isso multiplicar esta última quantidade pela carga do elétron) dependendo apenas das três coordenadas espaciais a fim de obter uma solução para a equação de Schrödinger. De fato, a densidade eletrônica do estado fundamental possui todos os ingredientes necessários para a representação do hamiltoniano do sistema: sua integral em todo o espaço fornece o número de elétrons presentes, a localização de seus picos revela as coordenadas nucleares e a forma de cada um desses picos indica a magnitude da carga nuclear presente.

Tentativas preliminares de usar a densidade eletrônica no lugar da função de onda são quase tão velhas quanto a mecânica quântica. No cerne do modelo mais antigo, conhecido como modelo de Thomas-Fermi (formulado perto do fim dos anos 20), reside um modelo estatístico dos elétrons que, na formulação original, só considera a energia cinética eletrônica, analisando as contribuições elétron-núcleo e elétron-elétron classicamente. A energia cinética de Thomas-Fermi em função da densidade eletrônica para um gás de elétrons uniforme é dada por:

$$T_{\mathrm{TF}}[\rho^e(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int [\rho^e(\mathbf{r})]^{5/3} d\mathbf{r}. \tag{A.125}$$

Combinando esta expressão com as expressões clássicas para o potencial atrativo elétron-núcleo e o potencial repulsivo elétron-elétron, temos a energia de Thomas-Fermi para um átomo com número atômico Z:

$$E_{\mathrm{TF}}[\rho^e(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int [\rho^e(\mathbf{r})]^{5/3} d\mathbf{r} - Z\int \frac{\rho^e(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int \frac{\rho^e(\mathbf{r})\rho^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \tag{A.126}$$

A importância desta equação não consiste tanto na precisão com que descreve a energia de um átomo, mas sim no fato de a energia ser função apenas da densidade eletrônica. Este é, portanto, o primeiro exemplo de um funcional da densidade genuíno para a energia, ou seja, a Eq. (A.119) é uma receita para calcular a energia em termos da densidade eletrônica, sem qualquer cálculo de funções de onda. Para achar a densidade eletrônica correta, o modelo de Thomas-Fermi usa o princípio variacional, assumindo que o estado fundamental do sistema minimiza o funcional acima, imposto o vínculo $\int \rho^e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e$.

Em 1951, Slater propôs uma aproximação para a energia de troca não-local de Hartree-Fock baseada na densidade eletrônica. A contribuição de troca oriunda da anti-simetria

da função de onda pode ser escrita como a interação entre a densidade de carga com *spin* σ e o buraco de Fermi de mesmo *spin*:

$$E_{\mathrm{X}}[\rho^e_\sigma(\mathbf{r})] = \frac{1}{2}\int \frac{\rho^e_\sigma(\mathbf{r}) h_{\mathrm{X},\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \tag{A.127}$$

onde $h_{\mathrm{X},\sigma}$ é uma densidade de buracos de troca associados ao *spin* σ. A idéia de Slater foi supor que o buraco de troca é esfericamente simétrico e centrado em torno do elétron de referência em $\mathbf{r}$. Supondo que dentro da esfera a densidade do buraco de troca é constante, sendo nula na região exterior, o raio do buraco de Fermi é dado por:

$$r_h(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} [\rho^e_\sigma(\mathbf{r})]^{-1/3}. \tag{A.128}$$

O raio r_h é algumas vezes chamado de raio de Wigner-Seitz e pode ser interpretado como uma primeira aproximação para a distância média entre dois elétrons no sistema. Regiões de alta densidade são caracterizadas por valores pequenos de r_h. Usando eletrostática simples, é fácil mostrar que o potencial de uma esfera uniformemente carregada de raio r_h é proporcional a $1/r_h$ ou, o que é equivalente, a $[\rho^e_\sigma(\mathbf{r})]^{-1/3}$. Logo, temos a seguinte expressão aproximada para E_{X}:

$$E_{\mathrm{X}}[\rho^e(\mathbf{r})] \cong C_{\mathrm{X}} \int [\rho^e(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r}, \tag{A.129}$$

onde C_{X} é uma constante numérica. Desta forma substituímos o trabalhoso termo de troca não-local de Hartree-Fock por uma expressão simples que depende somente dos valores locais da densidade eletrônica. Logo, esta expressão representa um funcional da densidade para a energia de troca. Para melhorar a qualidade desta aproximação, um parâmetro ajustável, semi-empírico, α, foi introduzido no fator C_{X}, no que é chamado de método Hartree-Fock-Slater:

$$E_{\mathrm{X},\alpha}[\rho^e(\mathbf{r})] = -\frac{9}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \alpha \int [\rho^e(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r}. \tag{A.130}$$

Valores típicos de α variam entre 2/3 e 1. A lei de potência 4/3 que aparece nesta equação pode ser obtida usando outra abordagem, usando o conceito do gás de elétrons uniforme introduzido por Bloch, em 1929, e por Dirac, em 1930. Se o valor de C_{X} for ligeiramente modificado na Eq. (A.129) e combinado com a energia de Thomas-Fermi dada pela Eq. (A.126), chega-se ao modelo de Thomas-Fermi-Dirac, o qual inclui

contribuições cinéticas e de Coulomb clássicas além dos efeitos quânticos de troca. Mais uma vez o fato relevante é que todas as partes são escritas como funcionais puros da densidade.

A.6.2 O teorema de Hellmann-Feynman

Antes de chegar na moderna teoria DFT, será provado aqui um teorema que apresenta grande utilidade para o cálculo de propriedades de sistemas com muitos elétrons (como forças, por exemplo). Trata-se do teorema de Hellmann-Feynman.

Seja um sistema com hamiltoniano independente do tempo $\hat{H}$ que envolve vários parâmetros, representados aqui genericamente pela letra λ. A equação de Schrödinger é dada por:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \tag{A.131}$$

onde os ψ_n são autofunções estacionárias normalizadas. Temos então que:

$$\begin{aligned} E_n &= \int \psi_n^* \hat{H}\psi_n d\mathbf{r}, \\ \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda}\int \psi_n^* \hat{H}\psi_n d\mathbf{r}. \end{aligned} \tag{A.132}$$

A integral para o cálculo do valor esperado da energia é efetuada sobre todo o espaço, e seu valor depende parametricamente de λ. Desde que o integrando seja bem comportado, podemos colocar o operador $\frac{\partial}{\partial\lambda}$ para dentro da integral, obtendo:

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial}{\partial \lambda}\left(\psi_n^* \hat{H}\psi_n\right) d\mathbf{r} = \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda}\hat{H}\psi_n d\mathbf{r} + \int \psi_n^* \frac{\partial\left(\hat{H}\psi_n\right)}{\partial\lambda} d\mathbf{r}. \tag{A.133}$$

Temos então:

$$\frac{\partial\left(\hat{H}\psi_n\right)}{\partial\lambda} = \frac{\partial\left(\hat{T}\psi_n\right)}{\partial\lambda} + \frac{\partial\left(\hat{V}\psi_n\right)}{\partial\lambda}, \tag{A.134}$$

e:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\left(\hat{V}\psi_n\right)}{\partial\lambda} &= \frac{\partial V}{\partial\lambda}\psi_n + V\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda},\\ \frac{\partial\left(\hat{T}\psi_n\right)}{\partial\lambda} &= \frac{\partial\hat{T}}{\partial\lambda}\psi_n + \hat{T}\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}.\end{aligned} \tag{A.135}$$

Logo:

$$\frac{\partial\left(\hat{H}\psi_n\right)}{\partial\lambda} = \frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\psi_n + \hat{H}\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}. \tag{A.136}$$

Temos então:

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda} = \int\frac{\partial\psi_n^*}{\partial\lambda}\hat{H}\psi_n d\mathbf{r} + \int\psi_n^*\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\psi_n d\mathbf{r} + \int\psi_n^*\hat{H}\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}d\mathbf{r}. \tag{A.137}$$

A primeira integral é facilmente simplificada:

$$\int\frac{\partial\psi_n^*}{\partial\lambda}\hat{H}\psi_n d\mathbf{r} = E_n\int\frac{\partial\psi_n^*}{\partial\lambda}\psi_n d\mathbf{r}. \tag{A.138}$$

Tendo em vista que o operador $\hat{H}$ é hermiteano, a última integral na Eq. (A.137) pode ser escrita como:

$$\int\psi_n^*\hat{H}\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}d\mathbf{r} = \int\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}\left(\hat{H}\psi_n\right)^* d\mathbf{r} = E_n\int\psi_n^*\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}d\mathbf{r}. \tag{A.139}$$

Logo:

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda} = \int\psi_n^*\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\psi_n d\mathbf{r} + E_n\int\frac{\partial\psi_n^*}{\partial\lambda}\psi_n d\mathbf{r} + E_n\int\psi_n^*\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}d\mathbf{r}. \tag{A.140}$$

De onde se segue que:

$$\begin{aligned}&\frac{\partial E_n}{\partial\lambda} = \int\psi_n^*\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\psi_n d\mathbf{r} + E_n\int\frac{\partial\psi_n^*}{\partial\lambda}\psi_n d\mathbf{r} + E_n\int\psi_n^*\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}d\mathbf{r} =\\ &= \int\psi_n^*\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\psi_n d\mathbf{r} + E_n\int\frac{\partial\left(\psi_n^*\psi_n\right)}{\partial\lambda}d\mathbf{r} = \int\psi_n^*\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\psi_n d\mathbf{r} + E_n\frac{\partial}{\partial\lambda}\underbrace{\int\psi_n^*\psi_n d\mathbf{r}}_{1} =\\ &= \int\psi_n^*\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\psi_n d\mathbf{r} + E_n\frac{\partial 1}{\partial\lambda} = \int\psi_n^*\frac{\partial\hat{H}}{\partial\lambda}\psi_n d\mathbf{r}.\end{aligned} \tag{A.141}$$

Esse é o teorema de Hellmann-Feynman generalizado. Aplicando esta equação a moléculas e tomando λ como sendo a coordenada de um dos núcleos, Helmann e Feynman provaram que a força efetiva atuando sobre um núcleo em uma molécula pode ser determinada usando apenas eletrostática simples, somando as forças coulombianas exercidas pelos outros núcleos e por uma nuvem eletrônica cuja densidade de carga é obtida resolvendo a equação de Schrödinger ou minimizando um funcional da densidade eletrônica. Este teorema é conhecido como teorema eletrostático de Hellmann-Feynman. Quando se usam funções de base incompletas centralizadas nos núcleos, um erro é introduzido nas forças obtidas a partir deste teorema (as chamadas forças de Pulay [284]). Este erro pode ser eliminado se for utilizado um conjunto de base formado por ondas planas, desde que o sistema eletrônico seja convergido para o estado fundamental. Para sistemas periódicos onde a forma da célula unitária varia, também surgem erros (conhecidos como tensões de Pulay [285]).

A.6.3 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

No ano de 1964, Hohenberg e Kohn publicaram um artigo [117] no qual demonstravam dois teoremas fundamentais para a moderna teoria do funcional da densidade.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn prova que a densidade eletrônica de fato determina de um modo único o operador hamiltoniano e, portanto, todas as propriedades do sistema. A demonstração original dada por Hohenberg e Kohn no artigo de 1964 é extremamente simples, quase trivial, e é legítimo perguntar porque foram necessários quase 40 anos desde o modelo de Thomas-Fermi para se chegar a ela. O primeiro teorema, conforme enunciado por Hohenberg e Kohn, é:

Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn: *O potencial externo* $V_{\mathrm{EXT}}(\mathbf{r})$ *é (a menos de uma constante) um funcional único de* $\rho^e(\mathbf{r})$; *uma vez que* $V_{\mathrm{EXT}}(\mathbf{r})$ *determina* $\hat{H}$, *vemos que o estado fundamental completo de muitas partículas é um funcional único de* $\rho^e(\mathbf{r})$.

Vale lembrar que uma condição necessária para a densidade de elétrons é que sua integral em todo o espaço deve resultar igual ao número do elétrons do sistema. A prova do primeiro teorema é feita como se segue e é baseada numa *reductio ad absurdum*. Sejam dois potenciais externos V_{EXT} e V'_{EXT} que diferem entre si por um fator que não é constante (explica-se: como a função de onda e, por conseguinte, a densidade de carga, não muda se uma constante é adicionada ao potencial, deve-se exigir desde o início que os dois potenciais externos difiram por um termo que não é constante) mas produzem a mesma densidade de elétrons $\rho^e(\mathbf{r})$ associada aos estados fundamentais não-degenerados de N_e

partículas (a limitação a estados não-degenerados do argumento original de Hohenberg-Kohn será removida posteriormente). Esses dois potenciais externos são parte de dois hamiltonianos que diferem apenas no potencial externo:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + V_{\mathrm{EXT}}, \\ \hat{H}' &= \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + V'_{\mathrm{EXT}}. \end{aligned} \tag{A.142}$$

Obviamente, os dois hamiltonianos $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ possuem duas funções de onda distintas para o estado fundamental, Ψ e Ψ', e energias de estado fundamental E_0 e E'_0, com $E_0 \neq E'_0$. No entanto, supõe-se que ambas as funções de onda dão lugar à mesma densidade eletrônica (o que é bem plausível, uma vez que a receita de como uma densidade é construída a partir de uma função de onda não é única). Podemos espressar isto esquematicamente:

$$V_{\mathrm{EXT}}(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \Rightarrow \rho^e(\mathbf{r}) \Leftarrow \Psi' \Leftarrow \hat{H}' \Leftarrow V'_{\mathrm{EXT}}(\mathbf{r}) \tag{A.143}$$

Como Ψ e Ψ' são diferentes, podemos usar Ψ' como uma função variacional tentativa para $\hat{H}$. Logo, em virtude do princípio variacional:

$$E_0 < \langle \Psi' | \, \hat{H} \, | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \, \hat{H}' \, | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \, \hat{H} - \hat{H}' \, | \Psi' \rangle \, , \tag{A.144}$$

ou ainda:

$$\begin{aligned} E_0 &< E'_0 + \langle \Psi' | \, \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + V_{\mathrm{EXT}} - \hat{T}_e - \hat{V}_{e-e} - V'_{\mathrm{EXT}} \, | \Psi' \rangle = \\ &= E'_0 + \langle \Psi' | \, V_{\mathrm{EXT}} - V'_{\mathrm{EXT}} \, | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho^e(\mathbf{r}) \, \{ V_{\mathrm{EXT}} - V'_{\mathrm{EXT}} \} d\mathbf{r}. \end{aligned} \tag{A.145}$$

Permutando as quantidades com e sem $'$, e repetindo o mesmo procedimento, temos:

$$E'_0 < E_0 + \int \rho^e(\mathbf{r}) \, \{ V'_{\mathrm{EXT}} - V_{\mathrm{EXT}} \} d\mathbf{r}. \tag{A.146}$$

Somando as Eqs. (A.145) e (A.146), temos uma contradição:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \tag{A.147}$$

Isto conclui a prova de que não podem existir dois potenciais externos V_{EXT} capazes de criar a mesma densidade eletrônica para o estado fundamental, ou seja, a densidade eletrônica do estado fundamental especifica de modo único o potencial externo V_{EXT}. Uma vez que a energia completa do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica neste estado, seus componentes tambem devem sê-lo (aqui para um potencial externo produzido por cargas nucleares):

$$E[\rho^e(\mathbf{r})] = \hat{T}_e[\rho^e(\mathbf{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})] + \hat{V}_{e-n}[\rho^e(\mathbf{r})]. \tag{A.148}$$

É conveniente separar esta expressão em partes que dependem do sistema específico e partes que são comuns a todos os sistemas (independentes do número de elétrons, das coordenadas e das cargas nucleares):

$$E[\rho^e(\mathbf{r})] = \underbrace{\hat{T}_e[\rho^e(\mathbf{r})] + \hat{V}_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})]}_{\substack{\text{Termo comum a todos} \\ \text{os sistemas}}} + \underbrace{\hat{V}_{e-n}[\rho^e(\mathbf{r})]}_{\substack{\text{Termo dependente} \\ \text{do sistema}}} . \tag{A.149}$$

Reunindo os termos que são independentes do sistema utilizado, temos a definição do funcional de Hohenberg-Kohn F_{HK}:

$$F_{\mathrm{HK}}[\rho^e(\mathbf{r})] = T_e[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})]. \tag{A.150}$$

E a Eq. (A.148) se transforma em:

$$E[\rho^e(\mathbf{r})] = F_{\mathrm{HK}}[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e-n}[\rho^e(\mathbf{r})]. \tag{A.151}$$

Em outras palavras, se o funcional de Hohenberg-Kohn recebe uma densidade de carga arbitrária $\rho^e(\mathbf{r})$ como *input*, ele devolve o valor esperado $\langle\Psi|\,\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}\,|\Psi\rangle$. Esta é a soma da energia cinética com o operador repulsão elétron-elétron para a função de onda do estado fundamental Ψ conectada à densidade $\rho^e(\mathbf{r})$ (ou seja, Ψ é, dentre todas as funções de onda que produzem $\rho^e(\mathbf{r})$, aquela que devolve o valor mais baixo para a energia). Temos:

$$F_{\mathrm{HK}}[\rho^e(\mathbf{r})] = T_e[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})] = \langle\Psi|\,\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}\,|\Psi\rangle\,. \tag{A.152}$$

Determinar o funcional exato F_{HK} é crucial para a teoria do funcional da densidade.

Se este potencial fosse conhecido exatamente, seria possível resolver exatamente a equação de Schrödinger. E, uma vez que tal funcional é completamente independente do sistema, o mesmo poderia ser usado para resolver sistemas simples, com poucos componentes, ou sistemas mais complexos com números gigantescos de átomos (uma protéina ou seqüência de DNA). Infelizmente, no entanto, a forma exata de F_{HK} ainda não foi descoberta. Podemos, no entanto, extrair o termo de Coulomb clássico $J[\rho^e(\mathbf{r})]$ da energia potencial resultante da interação elétron-elétron:

$$V_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})] = \underbrace{\frac{1}{2}\int \frac{\rho^e(\mathbf{r})\rho^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}_{J[\rho^e(\mathbf{r})]} + E_{\mathrm{NC}}[\rho^e(\mathbf{r})] = J[\rho^e(\mathbf{r})] + E_{\mathrm{NC}}[\rho^e(\mathbf{r})]. \tag{A.153}$$

$E_{\mathrm{NC}}[\rho^e(\mathbf{r})]$ é a contribuição não-clássica para a interação elétron-elétron, que incorpora todos os efeitos da correção de auto-interação, troca e correlação de Coulomb. Determinar $E_{\mathrm{NC}}[\rho^e(\mathbf{r})]$ juntamente com $T_e[\rho^e(\mathbf{r})]$ representa o maior desafio da teoria do funcional da densidade.

Deve-se notar neste momento que a densidade do estado fundamental determina de modo o único o Hamiltoniano, o qual por sua vez determina todos os estados possíveis do sistema, tanto o fundamental como os excitados. Logo, todas as propriedades de todos os estados são formalmente determinadas a partir da densidade no estado fundamental (apesar de os funcionais da Eq. (A.151) não serem adequados para determinar propriedades desses estados excitados). Logo mais veremos que a teoria do funcional da densidade é usualmente considerada uma teoria apenas para o estado fundamental por causa do segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Por outro lado, é apenas a densidade eletrônica do estado fundamental que contém a informação sobre posições e cargas nucleares, permitindo a tradução da informação contida na densidade para um potencial externo. A densidade de um estado excitado não se presta a esse mesmo fim.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que $F_{\mathrm{HK}}[\rho^e(\mathbf{r})]$, o funcional que devolve a energia do estado fundamental do sistema, retorna a energia mais baixa se e somente se a densidade de *input* é a densidade do estado fundamental verdadeira ρ_0^e.

Segundo teorema de Hohenberg-Kohn: *O funcional da energia do estado fundamental $E[\rho^e]$ é minimizado se e somente se ρ^e é a densidade exata para o estado fundamental.*

Trata-se de um princípio variacional, o qual pode ser escrito como:

$$E_0 \leqslant E[\rho^e(\mathbf{r})] = T_e[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})] + V_{e-n}[\rho^e(\mathbf{r})]. \tag{A.154}$$

Qualquer densidade de carga tentativa $\rho'^e(\mathbf{r})$ satisfazendo as condições de contorno do problema de muitos elétrons e que é associada a algum potencial externo V'_{EXT} - determinado a partir da Eq. (A.148), por exemplo - irá fornece uma valor máximo para a energia do estado fundamental verdadeiro E_0. A energia só será igual a E_0 se e somente se a densidade correta para o estado fundamental é inserida na Eq. (A.151). A prova deste teorema é simples. Basta lembrar que qualquer densidade eletrônica tentativa $\rho'^e(\mathbf{r})$ define seu próprio hamiltoniano $\hat{H}'$ e sua própria função de onda Ψ'. Esta função de onda pode ser inserida como tentativa no hamiltoniano gerado a partir do potencial externo verdadeiro V_{EXT}, resultando em:

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = T_e[\rho'^e(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho'^e(\mathbf{r})] + V_{e-n}[\rho'^e(\mathbf{r})] = \\ = E[\rho'^e(\mathbf{r})] \geqslant E[\rho_0^e(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle , \end{aligned} \tag{A.155}$$

que é o que queríamos provar.

É interessante considerar uma definição alternativa do funcional densidade criada por Mel Levy e Elliott Lieb que estende o alcance da definição do funcional de uma maneira que é formalmente mais tratável e esclarece seu significado físico, além de fornecer uma maneira de determinar o funcional exato em princípio, produzir as mesmas densidade e energia para o estado fundamental (minimizadas variacionalmente, como no caso do funcional de Hohenberg-Kohn) e ser aplicável a estados fundamentais degenerados.

A idéia de Levy e Lieb (LL) é definir um procedimento de minimização em dois passos começando com a expressão geral usual para a energia em termos da função de onda de muitos corpos Ψ. O estado fundamental pode ser calculado, em princípio, minimizando a energia com respeito a todas as variáveis de Ψ. Entretanto, suponhamos que se quer considerar a energia somente para a classe de funções de muitos corpos Ψ que produzem a mesma densidade eletrônica, $\rho^e(\mathbf{r})$. Para qualquer função de onda, a energia total pode ser escrita como:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{T}_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{e-e} | \Psi \rangle + \int V_{e-n}(\mathbf{r}) \rho^e(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{A.156}$$

Minimizando a energia dada pela Eq. (A.156) sobre a classe de funções de onda que produzem a mesma densidade $\rho^e(\mathbf{r})$, é possível determinar uma densidade que minimiza

a energia:

$$E_{\mathrm{LL}}[\rho^e(\mathbf{r})] = \min_{\Psi\to\rho^e(\mathbf{r})} \left[\langle\Psi|\,\hat{T}_e\,|\Psi\rangle + \langle\Psi|\,\hat{V}_{e-e}\,|\Psi\rangle\right] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho^e(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\mathrm{II}} \equiv \\ \equiv F_{\mathrm{LL}}[\rho^e(\mathbf{r})] + \int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho^e(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \tag{A.157}$$

onde o funcional da densidade de Levy-Lieb é definido por:

$$F_{\mathrm{LL}}[\rho^e(\mathbf{r})] = \min_{\Psi\to\rho^e(\mathbf{r})} \left[\langle\Psi|\,\hat{T}_e\,|\Psi\rangle + \langle\Psi|\,\hat{V}_{e-e}\,|\Psi\rangle\right]. \tag{A.158}$$

Nesta forma, $E_{\mathrm{LL}}[\rho^e(\mathbf{r})]$ é um funcional da densidade e o estado fundamental é determinado minimizando $E_{\mathrm{LL}}[\rho^e(\mathbf{r})]$. A formulação de Levy-Lieb é bem mais que uma reafirmação do funcional de Hohenberg-Kohn. Primeiramente, a Eq. (A.158) esclarece o significado do funcional e fornece um meio de construir uma definição operacional: o mínimo da soma da energia cinética com as energias de interação para todas as funções de onda possíveis com a densidade eletrônica $\rho^e(\mathbf{r})$. O funcional LL também é formalmente diferente do funcional HK; em particular, o funcional LL é definido para qualquer densidade $\rho^e(\mathbf{r})$ derivável de uma função de onda Ψ para N_e elétrons. Tal característica é chamada de N-representabilidade, e sabe-se que sempre existe uma função de onda desse tipo para qualquer densidade satisfazendo certas condições. Por outro lado, o funcional HK é definido apenas para densidades que podem ser geradas por algum potencial externo, o que é chamado de V-representabilidade, e as condições para a existência de tais densidades não são conhecidas em geral. No mínimo da energia total do sistema em um dado potencial externo, o funcional $F_{\mathrm{LL}}[\rho^e(\mathbf{r})]$ deve ser igual ao funcional $F_{\mathrm{HK}}[\rho^e(\mathbf{r})]$, uma vez que o mínimo é uma densidade que pode ser gerada por um potencial externo. Além disso, o formalismo LL elimina a restrição na prova original de Hohenberg-Kohn a estados fundamentais não-degenerados. Agora é possível efetuar uma busca num espaço contendo também degenerescências.

Logo, fica estabelecido que um funcional pode ser definido para qualquer densidade (sujeita a certas condições), e que minimizando este funcional é possível encontrar as energias e densidades exatas para o sistema de muitos corpos real. Assim como no caso das provas de Hohenberg-Kohn, no entanto, persiste o fato de que nenhum método foi capaz de encontrar outro funcional que não o originalmente definido em termos de funções de onda. A despeito disso, a dependência do funcional com as energias cinética e potencial da função de onda completa de muitos corpos aponta o caminho para a construção de

funcionais aproximados que são de grande utilidade em cálculos práticos e na interpretação dos efeitos de troca e correlação entre os elétrons.

A análise que acaba de ser feita também mostra como os teoremas de Hohenberg-Kohn podem ser estendidos a vários tipos de partículas. A razão para o papel especial da densidade e do potencial externo nos teoremas de Hohenberg-Kohn se deve ao fato dessas quantidades entrarem no cálculo da energia total de modo explícito apenas através do termo integral bilinear simples $\int V_{e-n}(\mathbf{r})\rho^e(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Se existirem outros termos no hamiltoniano com esta forma, então cada par potencial externo-densidade de partículas obedecerá a um teorema de Hohenberg-Kohn. Por exemplo, há problemas em que existem interações diferentes para partículas com *spins* distintos, levando a definição de uma teoria do funcional de densidade de *spin*, importante na descrição de átomos e moléculas com *spin* líquido, ou de sólidos com ordem magnética.

David Mermin [286] estendeu o raciocínio de Hohenberg-Kohn a *ensembles* grã-canônicos e mostrou que, para sistemas em equilíbrio térmico, não só a energia, mas também a entropia, calor específico, etc. são funcionais da densidade de equilíbrio. Subsiste, no entanto, grande dificuldade em definir funcionais apropriados para a entropia (que envolve somas sobre estados excitados). Por exemplo, na descrição do líquido de Fermi para um metal o coeficiente do calor específico a baixa temperatura é diretamente relacionado com a massa efetiva na superfície de Fermi. O funcional de Mermin para a energia livre pretende descrever corretamente a massa efetiva (com toda a renormalização de muitos corpos) bem como o estado fundamental, enquanto somente o último pode ser calculado a partir do funcional HK.

Estendendo os teoremas de Hohenberg-Kohn para o domínio temporal, foi provado que dada a função de onda num instante inicial, a evolução posterior é um funcional único da densidade dependente do tempo (*Time-Dependent Density Functional Theory* - TDDFT). A demonstração dessa extensão dos teoremas HK são quase tão simples quanto as provas originais sem dependência temporal, e isto pode ser considerado como uma etapa formal na construção de uma teoria do funcional da densidade para excitações. Evidentemente o funcional da densidade dependente do tempo deve ser bastante complicado, com ressonâncias para as energias de excitação corretas. Mesmo assim, tem havido considerável progresso ao longo desta linha de investigação. Recentemente mostrou-se que em um sistema sem fronteiras a evolução não é um funcional apenas da densidade. Um contra-exemplo simples para ilustrar este fato é um anel uniforme de carga que pode se mover ao longo do anel. Como a densidade é sempre uniforme, o estado completo

do sistema é determinado somente se uma condição adicional, a densidade de corrente eletrônica, é especificada.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn lançam o desafio de reformular a teoria de muitos corpos em termos de funcionais da densidade. Os teoremas são provados em termos de funcionais desconhecidos da densidade, e é fácil mostrar que esses funcionais devem ser não-locais, dependendo simultaneamente de $\rho^e(\mathbf{r})$ em diferentes posições $\mathbf{r}$. Existe certo número de questões relacionadas com a natureza das densidades possíveis que os elétrons podem possuir, dado somente o fato de que sua integral deve fornecer o número correto de partículas. Foi provada a existência, por exemplo, de densidades aparentemente razoáveis que não podem ser o estado fundamental de nenhum potencial externo (densidades não-V-representáveis).

A teoria do funcional da densidade não fornece uma maneira de entender as propriedades de um material simplesmente olhando para a forma da densidade eletrônica. Embora esta em princípio seja suficiente, a relação com as propriedades é quase sempre muito sutil e não foi encontrada (ainda) uma maneira geral de extraí-las (por exemplo, saber imediatamente se o material é metal ou isolante). Não existe forma conhecida de escrever o funcional da energia cinética a não ser através de derivadas que atuam sobre funções de ondas descontínuas em termos dos números de ocupação (que são sempre inteiros). Do teorema do virial, que relaciona as energias cinética e potencial, segue-se imediatamente que todas as partes do funcional exato irão variar de modo não-analítico em função do número de elétrons.

No caso de materiais sólidos, a densidade é notavelmente similar a somatórios de densidades atômicas sobrepostas. A ligação covalente, de fato, é difícil de discernir na densidade total. Um cristal iônico é muitas vezes considerado como uma soma de íons, mas também pode ser tratado como uma soma de átomos neutros. Isto é possível porque o ânion negativo é tão grande que sua densidade se estende em volta do cátion positivo, tornando a densidade parecida com aquela dos átomos neutros. Logo, mesmo para cristais iônicos bem conhecidos, não é óbvio como obter informação pertinente a partir da densidade de elétrons. E ainda é mais difícil distinguir metais de isolantes.

Todas essas considerações nos levam à abordagem de Kohn-Sham, cujo sucesso se baseia no fato da mesma incluir a energia cinética dos elétrons não-interagentes em termos de funções de onda de partículas independentes, além dos termos de interação explicitamente modelados como funcionais da densidade. Como a energia cinética é tratada em termos de orbitais - e não como um funcional explícito - ela se baseia em propriedades

quânticas que não possuem uma relação trivial com a densidade. No exemplo de um cristal iônico, o ponto principal é que a densidade é construída a partir de estados fermiônicos que obedecem ao princípio da exclusão. É este fato que leva ao preenchimento de quatro bandas por célula e a um *gap* isolante, que é a essência de um cristal desse tipo. Tão logo a solução de muitos corpos esteja suficientemente próxima da formulação de partículas independentes, por exemplo, os estados devem ter a mesma simetria, e a abordagem de Kohn-Sham fornece pistas úteis e métodos poderosos para a teoria de estrutura eletrônica.

A.6.4 O método de Kohn-Sham

Se a densidade eletrônica para o estado fundamental $\rho_0^e(\mathbf{r})$ é conhecida, o teorema de Hohenberg-Kohn afirma que é possível em princípio calcular todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental a partir de $\rho_0^e(\mathbf{r})$ sem ter de determinar a função de onda molecular. O teorema de Hohenberg-Kohn não diz como calcular E_0 a partir de $\rho_0^e(\mathbf{r})$ (uma vez que o funcional F_{HK} é desconhecido), nem informa como encontrar $\rho_0^e(\mathbf{r})$ sem primeiro determinar a função de onda. Um passo importante para alcançar tais resultados foi dado em 1965, quando Kohn e Sham divisaram um método para calcular $\rho_0^e(\mathbf{r})$ e, depois, E_0 a partir de $\rho_0^e(\mathbf{r})$ [118]. O método por eles desenvolvido é capaz, em princípio, de fornecer resultados exatos, mas como as equações do método de Kohn-Sham (KS) contêm um funcional desconhecido, os resultados, na prática, são apenas aproximados.

Kohn e Sham consideraram um sistema de referência fictício (denotado pelo subscrito s e chamado de sistema não-interagente) de N_e elétrons que se comportam de modo totalmente independente e que experimentam a mesma energia potencial $V_s(\mathbf{r}_i)$, onde $V_s(\mathbf{r}_i)$ é definida de modo que a densidade eletrônica para o estado fundamental $\rho_s^e(\mathbf{r}_i)$ do sistema de referência é igual à densidade exata para o estado fundamental $\rho_0^e(\mathbf{r}_i)$ do sistema real, $\rho_0^e(\mathbf{r}_i) = \rho_s^e(\mathbf{r}_i)$. Como Hohenberg e Kohn provaram que a densidade eletrônica do estado fundamental determina o potencial externo de modo completo, uma vez definida a densidade $\rho_s^e(\mathbf{r}_i)$ para o sistema de referência, o potencial externo $V_s(\mathbf{r}_i)$ é único, embora não se possa de fato calculá-lo.

Os elétrons não interagem uns com os outros no sistema s. Logo, em tal sistema o hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^{N_e} \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^{n} \hat{\mathcal{H}}_i^{\mathrm{KS}}, \tag{A.159}$$

onde:

$$\hat{\mathcal{H}}^{\mathrm{KS}} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}_i). \tag{A.160}$$

$\hat{\mathcal{H}}^{\mathrm{KS}}$ é o hamiltoniano de um elétron de Kohn-Sham. O uso de um sistema fictício de elétrons não-interagentes não constitui um problema, pois é possível relacionar o sistema fictício de referência de Kohn-Sham com o sistema real escrevendo o hamiltoniano $\hat{H}_\lambda \equiv \hat{T}_e + \sum_{i=1}^{N_e} V_\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda \hat{V}_{e-e}$, onde o parâmetro λ varia de 0 (sem repulsões inter-elétron, que é o sistema de referência) até 1 (o sistema real), e V_λ é definido como o potencial externo que determinará a densidade eletrônica para o estado fundamental do sistema com hamiltoniano $\hat{H}_\lambda$ igual à densidade para o estado fundamental do sistema real.

Como o sistema de referência *s* consiste de partículas não-interagentes, os resultados já obtidos para o método Hartree-Fock mostram que a função de onda para o estado fundamental do sistema *s* é o produto anti-simetrizado (determinante de Slater) dos orbitais de *spin* de Kohn-Sham de mais baixa energia, u_i^{KS}, do sistema de referência, onde a parte espacial $\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}_i)$ de cada orbital de *spin* é uma autofunção do operador de um elétron $\hat{\mathcal{H}}_i^{\mathrm{KS}}$, ou seja:

$$\psi_{s,0} = \left| u_1^{\mathrm{KS}} u_2^{\mathrm{KS}} \cdots u_{N_e}^{\mathrm{KS}} \right\rangle, \tag{A.161}$$

onde:

$$u_i^{\mathrm{KS}} = \theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}_i)\sigma_i, \tag{A.162}$$

e:

$$\hat{\mathcal{H}}^{\mathrm{KS}}\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i^{\mathrm{KS}}\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}_i). \tag{A.163}$$

σ_i é uma função de *spin* (α ou β) e os $\varepsilon_i^{\mathrm{KS}}$ são as energias dos orbitais de Kohn-Sham.

Para um estado fundamental de camada fechada, os elétrons estão emparelhados em orbitais de Kohn-Sham, com dois elétrons de *spins* opostos ocupando o mesmo orbital espacial (tal como acontece no método RHF).

Kohn e Sham reescreveram a equação de Hohenberg-Kohn como descrito a seguir. Define-se uma quantidade $\Delta\bar{T}_{e,s}$:

$$\Delta\bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] \equiv \bar{T}_e[\rho_0^e(\mathbf{r})] - \bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})]. \tag{A.164}$$

$\Delta\bar{T}_{e,s}$ é a diferença na energia cinética média do estado fundamental entre o sistema real e o sistema formado por elétrons não-interagentes com densidade eletrônica igual à densidade do sistema real. Seja ainda:

$$\Delta\bar{V}_{e-e}[\rho_0^e(\mathbf{r})] \equiv \bar{V}_{e-e}[\rho_0^e(\mathbf{r})] - \frac{1}{2}\int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \tag{A.165}$$

onde $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ é a distância entre os pontos (x,y,z) e (x',y',z'). A quantidade $\frac{1}{2}\int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ é a expressão clássica para a energia de repulsão eletrostática entre dois elétrons cujas cargas foram espalhadas de acordo com uma densidade de carga proporcional à densidade eletrônica. A carga dq em um pequeno elemento de volume $d\mathbf{r}$ da distribuição é $-\rho_0^e(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ e a energia potencial de repulsão entre dq e a carga no elemento de volume $d\mathbf{r}'$ localizado em $\mathbf{r}'$ é $\frac{\rho_0^e(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$. Integrando em $d\mathbf{r}'$ encontra-se a energia de repulsão entre dq e a distribuição de carga; integrando sobre $d\mathbf{r}$ e multiplicando por 1/2 (evitando contar duas vezes cada repulsão) chega-se à energia total. Com essas definições, podemos escrever:

$$E_{V_{\mathrm{EXT}}}[\rho_0^e(\mathbf{r})] = \int V_{\mathrm{EXT}}(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] +$$

$$+\frac{1}{2}\int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \Delta\bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] + \Delta\bar{V}_{e-e}[\rho_0^e(\mathbf{r})]. \tag{A.166}$$

Os funcionais $\Delta\bar{T}_{e,s}$ e $\Delta\bar{V}_{e-e}$ são desconhecidos. Definindo o funcional de energia de troca e correlação $E_{\mathrm{XC}}[\rho^e(\mathbf{r})]$ como:

$$E_{\mathrm{XC}}[\rho^e(\mathbf{r})] = \Delta\bar{T}_{e,s}[\rho^e(\mathbf{r})] + \Delta\bar{V}_{e-e}[\rho^e(\mathbf{r})], \tag{A.167}$$

temos:

$$E_0 = E_{V_{\mathrm{EXT}}}[\rho_0^e(\mathbf{r})] = \int V_{\mathrm{EXT}}(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] + \frac{1}{2}\int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\mathrm{XC}}[\rho_0^e(\mathbf{r})]. \tag{A.168}$$

A razão por trás de todas essas definições é expressar $E_v[\rho^e(\mathbf{r})]$ em função de três

quantidades, os três primeiros termos do lado direito da Eq. (A.168), que são fáceis de calcular através de ρ^e e que incluem a principal contribuição para a energia do estado fundamental, mais uma quarta quantidade E_{XC} que, embora não seja fácil de determinar com acurácia, é um termo relativamente pequeno. A chave para cálculos de Kohn-Sham bem sucedidos é encontrar uma boa aproximação para E_{XC}.

Antes de determinar os termos na Eq. (A.168), é necessário calcular a densidade eletrônica para o estado fundamental. É preciso lembrar que o sistema fictício de elétrons não-interagentes é definido de modo a ter a mesma densidade eletrônica que o estado fundamental do sistema real: $\rho_s^e = \rho_0^e$. É possível mostrar que:

$$\rho_0^e(\mathbf{r}) = \rho_s^e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \left|\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}_i)\right|^2. \tag{A.169}$$

Para os termos da Eq. (A.168):

$$\int V_{\mathrm{EXT}}(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -\sum_{I=1}^{N_n} Z_I \int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|}d\mathbf{r}, \tag{A.170}$$

$$\bar{T}_{e,s}[\rho_0^e(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2}\left\langle\psi_{s,0}\right| \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \left|\psi_{s,0}\right\rangle = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e} \left\langle\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})\right| \nabla^2 \left|\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})\right\rangle. \tag{A.171}$$

Logo, a Eq. (A.168) se transforma em:

$$\begin{aligned} E_0 = &-\sum_{I=1}^{N_n} Z_I \int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|}d\mathbf{r} - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e} \left\langle\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})\right| \nabla^2 \left|\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})\right\rangle + \\ &+\frac{1}{2}\int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\mathrm{XC}}[\rho_0^e(\mathbf{r})]. \end{aligned} \tag{A.172}$$

Podemos então calcular E_0 a partir de ρ_0^e se pudermos determinar os orbitais de Kohn-Sham θ_i^{KS} e se soubermos qual é o funcional E_{XC}. A energia eletrônica incluindo a repulsão nuclear é encontrada adicionando o termo de repulsão V_{n-n}.

Para calcular os orbitais de Kohn-Sham, o procedimento a tomar é o seguinte. O segundo teorema de Hohenberg-Kohn diz que é possível achar a energia do estado fundamental variando ρ^e (sujeito ao vínculo $\int \rho^e(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e$) de modo a minimizar o funcional $E_v[\rho^e]$. De modo equivalente, ao invés de variar ρ^e, é possível variar os orbitais KS θ_i^{KS}, que determinam ρ^e (Eq. (A.169)) (ao fazer isto é necessário impor que os orbitais θ_i^{KS}

sejam ortonormais, uma vez que foi assumida ortonormalidade no cálculo de $\bar{T}_{e,s}$). Da mesma forma como foi provado que os orbitais ortonormais que minimizam a expressão de Hartree-Fock para a energia satisfazem a equação de Fock, pode-se mostrar que os orbitais de Kohn-Sham que minimizam a Eq. (A.172) para a energia do estado fundamental satisfazem:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{I=1}^{N_n}\frac{Z_I}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} + \int\frac{\rho^e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + V_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r})\right]\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\mathrm{KS}}\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}), \tag{A.173}$$

onde a função V_{XC} é dada por:

$$V_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{\mathrm{XC}}[\rho^e(\mathbf{r})]}{\delta\rho^e(\mathbf{r})}. \tag{A.174}$$

V_{XC} é o potencial de troca e correlação obtido a partir da derivada funcional da energia de troca e correlação. A definição precisa da derivada funcional não é dada aqui, mas a seguinte fórmula permite encontrar a derivada funcional na maior parte dos casos que ocorrem no método DFT. Para um funcional definido por:

$$F[f] = \int g(x,y,z,f,\frac{\partial f}{\partial x},\frac{\partial f}{\partial y},\frac{\partial f}{\partial z})dxdydz, \tag{A.175}$$

onde f é uma função de x, y e z que se anula nos limites de integração, a derivada funcional é dada por:

$$\frac{\delta F}{\delta f} = \frac{\partial g}{\partial f} - \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial(\partial f/\partial x)} - \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial g}{\partial(\partial f/\partial y)} - \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial g}{\partial(\partial f/\partial z)}. \tag{A.176}$$

A Eq. (A.173) também pode ser escrita como:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\mathrm{s}}(\mathbf{r})\right]\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\mathrm{KS}}\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}), \tag{A.177}$$

ou como na Eq. (A.163). Se se conhece E_{XC}, sua derivada funcional é prontamente calculada e determina-se a função V_{XC}. O funcional E_{XC} é um número, enquanto a derivada funcional de E_{XC} é uma função de ρ^e, e como ρ^e é uma função de $\mathbf{r}$, V_{XC} também é função de $\mathbf{r}$, ou seja, de x, y e z. Algumas vezes se escreve V_{XC} como $v_{\mathrm{XC}}(\rho^e(\mathbf{r}))$.

O operador de Kohn-Sham de um elétron $\hat{\mathcal{H}}_i^{\mathrm{KS}}$ é quase igual ao operador de Fock

$\hat{\mathcal{F}}_i$ que aparece nas equações de Hartree-Fock exceto pelo fato de os operadores de troca $\hat{\mathcal{K}}_i$ serem substituídos por V_{XC}, o termo DFT que leva em conta os efeitos de troca e correlação eletrônica.

O único problema no método de Kohn-Sham para calcular ρ^e e E_0 é que não se conhece o funcional correto $E_{\mathrm{XC}}[\rho^e(\mathbf{r})]$. Portanto, tanto $E_{\mathrm{XC}}[\rho^e(\mathbf{r})]$ como $v_{\mathrm{XC}}[\rho^e(\mathbf{r})]$ são desconhecidos. Várias aproximações para $E_{\mathrm{XC}}[\rho^e(\mathbf{r})]$ serão discutidas aqui brevemente.

Os orbitais de Kohn-Sham $\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})$ são orbitais do sistema de referência fictício de elétrons não-interagentes. Logo, estritamente falando, esses orbitais não possuem significado físico outro que não o de permitirem calcular o estado fundamental exato. A função de onda no método do funcional da densidade não é um um determinante de Slater de orbitais de *spin*. De fato, não existe função de onda do funcional da densidade. No entanto, em cálculos práticos verifica-se que os orbitais de Kohn-Sham ocupados assemelham-se aos orbitais moleculares calculados através do método de Hartree-Fock, e os orbitais de Kohn-Sham podem ser usados (da mesma maneira que os orbitais moleculares de Hartree-Fock) em discussões qualitativas sobre propriedades moleculares e reatividades [287, 288] (note-se que, estritamente falando, também os orbitais de Hartree-Fock não são fisicamente reais, uma vez que eles se referem a um sistema modelo fictício no qual cada elétron experimenta algum tipo de campo médio produzido pelos demais elétrons).

Para uma molécula de camada fechada, cada energia de Hartree-Fock de cada orbital ocupado é uma boa aproximação para o negativo da energia necessária para remover um elétron daquele orbital (teorema de Koopman). O mesmo não é verdade para as energias dos orbitais de Kohn-Sham. A única exceção é a energia $\varepsilon_i^{\mathrm{KS}}$ para o orbital HOMO que, pode-se provar, é igual a menos a energia de ionização molecular (mesmo assim, usando as aproximações atuais para E_{XC}, as energias de ionização calculadas a partir de orbitais de KS HOMO não estão muito de acordo com os dados experimentais).

Vários funcionais aproximados E_{XC} são usados em cálculos moleculares no método do funcional da densidade. Para estudar a acurácia de um E_{XC} aproximado, é necessária a comparação com o dado experimental. A falta de um procedimento sistemático para melhorar E_{XC} e, portanto, melhorar as propriedades moleculares calculadas é a principal desvantagem do método DFT.

Em uma teoria DFT rigorosa, apenas densidades eletrônicas deveriam entrar como *input* dos cálculos, sem necessidade do cálculo de orbitais, e seria feita uma busca da densidade eletrônica ρ^e capaz de minimizar $E[\rho^e]$. Como o funcional exato é desconhecido, utiliza-se o método de Kohn-Sham, que é uma espécie de concessão que vai contra os

objetivos iniciais da teoria do funcional da densidade.

A energia de troca e correlação E_{XC} dada pela Eq. (A.167) contém como componentes: a energia cinética de correlação $\Delta\bar{T}_{e,s}$ (a diferença entre a energia cinética real e a energia cinética no sistema de referência); a energia de troca (que surge da anti-simetria da função de onda eletrônica), a energia de correlação coulombiana (associada a repulsões entre os elétrons) e uma correção de auto-interação. A auto-interação origina-se do fato de que a expressão clássica para energia de repulsão eletrostática de uma nuvem eletrônica $\frac{1}{2}\int \frac{\rho_0^e(\mathbf{r})\rho_0^e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ erroneamente permite que a porção de ρ_0^e em $d\mathbf{r}$ interaja com a distribuição de carga do mesmo elétron em todo o espaço. Na verdade, um elétron não interage consigo mesmo. A energia cinética $\Delta\bar{T}_{e,s}$ do sistema de referência em geral é próxima da energia cinética real $\bar{T}_e$, e a razão $\Delta\bar{T}_{e,s}/\bar{T}_e$ fica pequena. No entanto, a contribuição de $\Delta\bar{T}_{e,s}$ para E_{XC} não é negligenciável.

A.6.5 A aproximação de densidade local (Local Density Approximation - LDA)

Hohenberg e Kohn mostraram que se ρ^e varia extremamente devagar com a posição, então $E_{\mathrm{XC}}[\rho^e]$ é dado por:

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}[\rho^e(\mathbf{r})] = \int \rho^e(\mathbf{r})\varepsilon_{\mathrm{XC}}(\rho^e(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \tag{A.178}$$

onde a integral é efetuada em todo o espaço, e $\varepsilon_{\mathrm{XC}}(\rho^e)$ é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica ρ^e. O *jellium* é um meio hipotético eletricamente neutro, de volume infinito, consistindo de um número infinito de elétrons interagentes movendo-se em um espaço no qual uma carga positiva é distribuída de modo contínuo e uniforme. O número de elétrons por unidade de volume tem um valor diferente de zero e constante igual a ρ^e. Os elétrons no *jellium* formam um gás de elétrons homogêneo (ou uniforme). Tomando a derivada funcional de $E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}$, temos:

$$V_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}} = \frac{\delta E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}}{\delta\rho^e} = \varepsilon_{\mathrm{XC}}(\rho^e(\mathbf{r})) + \rho^e(\mathbf{r})\frac{\partial\varepsilon_{\mathrm{XC}}(\rho^e(\mathbf{r}))}{\partial\rho^e(\mathbf{r})}. \tag{A.179}$$

Kohn e Sham sugeriram o uso das Eqs. (A.178) e (A.179) como aproximações para E_{XC} e V_{XC} nas Eqs. (A.172) e (A.173), um procedimento que é chamado de aproximação de densidade local (*Local Density Approximation - LDA*). Pode-se mostrar que $\varepsilon_{\mathrm{XC}}$ pode

ser escrito como a soma de duas partes, um termo de troca e outro de correlação:

$$\varepsilon_{\mathrm{XC}}(\rho^e(\mathbf{r})) = \varepsilon_{\mathrm{X}}(\rho^e(\mathbf{r})) + \varepsilon_{\mathrm{C}}(\rho^e(\mathbf{r})), \tag{A.180}$$

onde:

$$\varepsilon_{\mathrm{X}}(\rho^e(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}[\rho^e(\mathbf{r})]^{1/3}. \tag{A.181}$$

A parte de correlação ε_{C} foi calculada e os resultados expressos como uma função extremamente complicada $\varepsilon_{\mathrm{C}}(\rho^e(\mathbf{r})) = \varepsilon_{\mathrm{C}}^{\mathrm{VWN}}(\rho^e(\mathbf{r}))$ por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [289]. Temos, por fim:

$$V_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}} = V_{\mathrm{X}}^{\mathrm{LDA}} + V_{\mathrm{C}}^{\mathrm{LDA}}, \tag{A.182}$$

onde:

$$V_{\mathrm{X}}^{\mathrm{LDA}} = -[(3/\pi)\rho^e(\mathbf{r})]^{1/3}, \tag{A.183}$$

$$V_{\mathrm{C}}^{\mathrm{LDA}} = V_{\mathrm{C}}^{\mathrm{VWN}}, \tag{A.184}$$

e:

$$E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{LDA}} = \int \rho^e(\mathbf{r})\varepsilon_{\mathrm{X}}(\rho^e(\mathbf{r}))d\mathbf{r} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\int [\rho^e(\mathbf{r})]^{4/3}d\mathbf{r}. \tag{A.185}$$

Para determinar as quantidades ε_{X} e ε_{C}, é necessário considerar um gás de elétrons uniforme (GEU) com $\rho^e(\mathbf{r}) = k$, onde k é um valor constante. Como $V_{\mathrm{XC}} = V_{\mathrm{XC}}(\rho^e(\mathbf{r}))$, e uma vez que $\rho^e(\mathbf{r})$ é constante para um GEU particular, também V_{XC} o será (V_{XC} é diferente para dois GEUs com densidades eletrônicas k_1 e k_2). De acordo com a equação de Kohn-Sham para o sistema de referência que corresponde ao GEU, a constante V_{XC} pode ser omitida sem afetar as autofunções. Além do mais, no caso do GEU o segundo termo entre os colchetes da Eq. (A.173) (o potencial externo) deve ser substituído pela atração entre um elétron e a densidade de carga positiva que equilibra a densidade de carga negativa do gás de elétrons. Por causa deste balanceamento, o segundo e o terceiro termos entre colchetes da Eq. (A.173) se cancelam. Logo o termo de energia cinética

é o único a sobreviver em $\hat{\mathcal{H}}_i^{\mathrm{KS}}$ para o gás. Os orbitais de Kohn-Sham podem, então, ser tomados como ondas planas com amplitudes ajustadas para fornecer a densidade de elétrons de acordo com a Eq. (A.169). Como o GEU é eletricamente neutro em cada região do espaço, a soma das repulsões eletrostáticas entre os elétrons espalhados com a soma das atrações entre a distribuição de carga positiva uniforme e a densidade eletrônica mais a repulsão entre os elementos da distribuição de carga positiva deve resultar em zero. Isto deixa o lado direito da Eq. (A.172) somente o termo E_{XC} e o termo de energia cinética $\bar{T}_{e,s}$, que é prontamente calculado a partir dos orbitais KS conhecidos. Separando E_{XC} como a soma de E_{X} com E_{C}, calculam-se E_{X} e os orbitais de Kohn-Sham, com o resultado mostrado na Eq. (A.185), deixando apenas E_{C} como incógnita. É feito então um cálculo numérico acurado da equação de Schrödinger para encontrar a energia para a densidade particular $\rho^e = k$. Combinando esta energia com a energia de Kohn-Sham já calculada encontra-se E_{C} para a densidade ρ^e. A repetição desse procedimento para várias densidades fornece a energia de correlação para o gás de elétrons uniforme em função da densidade ρ^e. A partir de E_{X} e E_{C}, determinam-se ε_{X} e ε_{C}.

A energia E_{X} é definida pela mesma fórmula usada para a energia de troca na teoria de Hartree-Fock, apenas substituindo os orbitais de Hartree-Fock pelos orbitais de Kohn-Sham. A energia de troca de Hartree-Fock para uma molécula de camada fechada é dada pelo termo envolvendo a matriz K na Eq. (A.58). Substituindo os orbitais HF pelos orbitais KS, temos:

$$E_{\mathrm{X}} \equiv -\frac{1}{4}\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j=1}^{N_e}\int \frac{\theta_i^{\mathrm{KS}*}(\mathbf{r})\theta_j^{\mathrm{KS}*}(\mathbf{r}')\theta_j^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \tag{A.186}$$

Aqui o fator 1/4 surge do fato de somarmos na Eq. (A.58) sobre orbitais, enquanto na Eq. (A.186) a soma é sobre elétrons, o que dá quatro vezes mais termos que o somatório da Eq. (A.58). Como, na prática, os orbitais de Kohn-Sham são bem parecidos com os orbitais de Hartree-Fock, a energia de troca DFT é semelhante à energia de troca HF. Tendo definido E_{X}, o funcional de correlação E_{C} é definido pela diferença entre E_{XC} e E_{X}, ou seja, $E_{\mathrm{C}} \equiv E_{\mathrm{XC}} - E_{\mathrm{X}}$. Quando E_{X} é calculado de acordo com a definição (A.186), e E_{C} é calculado usando algum dos modelos atualmente adotados (como o modelo LDA), são obtidos resultados pobres para as propriedades moleculares. Na prática, é melhor modelar tanto E_{X} como E_{C}, porque isto produz um cancelamento de erros e melhores resultados. Deve-se usar a abordagem LDA para encontrar tanto E_{X} como E_{C}.

Tanto E_{X} como E_{C} são negativos, com $|E_{\mathrm{X}}|$ muito maior que $|E_{\mathrm{C}}|$. A definição de E_{C}

na teoria do funcional da densidade difere da definição da energia de correlação na teoria de Hartree-Fock dada pela Eq. (A.123), mas várias análises e cálculos mostram que essas duas quantidades são quase iguais [290].

No método $X\alpha$ (que já comentamos anteriormente sob o nome de método de Hartree-Fock-Slater), a contribuição E_{C} é omitida (por ser substancialmente menor em magnitude que a contribuição de troca) e:

$$E_{\mathrm{XC}} \approx E_{\mathrm{X}\alpha} = -\frac{9}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \alpha \int [\rho^e(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r}. \tag{A.187}$$

A diferenciação funcional da Eq. (A.187) leva ao potencial de troca $V_{\mathrm{XC,X}\alpha} = (-3\alpha/2)(3\rho^e/\pi)^{1/3}$. Note-se que com $\alpha = 2/3$, a Eq. (A.187) torna-se igual a parte de troca na aproximação LDA (Eq. (A.185)). O método $X\alpha$ fornece resultados de qualidade variável em cálculos moleculares e foi superado por melhores aproximações para E_{XC}.

Num cálculo de funcional densidade de Kohn-Sham na aproximação LDA (e não só na aproximação LDA, mas com outros funcionais) o primeiro passo é escolher um valor inicial para $\rho^e(\mathbf{r})$, o que é feito na maioria das vezes através de superposições de densidades eletrônicas para átomos individuais na geometria estudada. A partir da densidade eletrônica, estima-se a energia de troca e correlação $V_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r})$ usando as Eqs. (A.179), (A.182), (A.183) e (A.184). Em seguida, insere-se $V_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r})$ na Eq. (A.173) (equação de Kohn-Sham), que é resolvida, gerando uma estimativa inicial para os orbitais KS $\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})$, os quais são expandidos em um conjunto de funções de base $\xi_j(\mathbf{r})$ ($\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{K} c_{ji}\xi_j(\mathbf{r})$) que leva a um conjunto de equações parecido com as equações de Roothaan, exceto pela substituição dos elementos da matriz de Fock $F_{ij} = \int \xi_i^*(\mathbf{r})\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{r})\xi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ pelos elementos da matriz de Kohn-Shan $H_{ij}^{\mathrm{KS}} = \int \xi_i^*(\mathbf{r})\hat{\mathcal{H}}^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})\xi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Logo, na teoria DFT é necessário resolver o sistema de equações:

$$\sum_{j=1}^{K} c_{ji}(H_{kj}^{\mathrm{KS}} - \varepsilon_i^{\mathrm{KS}} S_{kj}) = 0,\ k = 1, 2, 3, \ldots, K. \tag{A.188}$$

As funções de base usuais em cálculos moleculares no método do funcional densidade de Kohn-Sham são gaussianas contraídas, mas alguns programas usam orbitais do tipo Slater ou ainda outros conjuntos de funções de base. A equação de Kohn-Sham também pode ser resolvida numericamente, sem usar uma expansão numa base de funções. Tal escolha, porém, só é feita bastante raramente.

Os orbitais $\xi_j(\mathbf{r})$ calculados inicialmente são usados na Eq. (A.169) fornecendo uma

nova densidade eletrônica, que permite calcular um novo potencial de troca e correlação, que por sua vez vai gerar um novo conjunto de orbitais de Kohn-Sham, que geram uma nova densidade eletrônica, e assim por diante. O cálculo termina quando não ocorrem mais mudanças significativas na densidade eletrônica e nos orbitais. Cálculos DFT KS envolvem iterações até atingir a autoconsistência entre o potencial de troca e correlação e os orbitais KS. Trata-se, portanto, de uma espécie de cálculo de campo autoconsistente.

Após a convergência dos cálculos, a energia do estado fundamental E_0 é determinada a partir da densidade eletrônica convergida e do funcional $E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}$. O momento de dipolo pode ser calculado usando a densidade eletrônica, bem como outras propriedades de um só elétron, conforme delineado na subseção A.2.9. Gradientes analíticos da energia foram desenvolvidos para cálculos DFT KS, de modo que a geometria de equilíbrio pode ser encontrada como indicado na subseção A.2.6. Derivadas segundas da energia de Kohn-Sham são calculáveis, permitindo a determinação de propriedades vibracionais.

Uma diferença significativa entre o método DFT de Kohn-Sham e os cálculos de Hartree-Fock surge do fato de que $V_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{LDA}}$ e versões de V_{XC} mais acuradas são sempre funções intrincadas das coordenadas, o que torna impossível calcular analiticamente as integrais $\langle \xi_i(\mathbf{r}) | \, V_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r}) \, | \xi_j(\mathbf{r}) \rangle$, que aparecem em H_{ij}^{KS}. Ao invés, $\langle \xi_i(\mathbf{r}) | \, V_{\mathrm{XC}}(\mathbf{r}) \, | \xi_j(\mathbf{r}) \rangle$ é obtido numericamente calculando o integrando em cada ponto de um *grid* que cobre o sistema estudado e efetuando um somatório (uma abordagem alternativa é expandir V_{XC} usando um conjunto auxiliar de funções de base - não o mesmo conjunto usado para expandir os orbitais -, onde os coeficientes de expansão são escolhidos de modo a dar um bom ajuste pelo método dos mínimos quadrados para V_{XC} no *grid*).

Cálculos de funcional da densidade que usam uma expansão dos orbitais de Kohn-Sham em uma base devem lidar com os mesmos elementos da matriz de Coulomb J_{ij} que ocorrem nos cálculos de Hartree-Fock (Eq. (A.60)). Portanto, tais cálculos DFT podem ser acelerados pelos mesmos métodos usados na aproximação HF, a saber, métodos diretos e semidiretos, negligência de integrais menores que um valor limítrofe, método de multipolo contínuo rápido, métodos de árvore, motor matriz J, etc. Também o método do gradiente conjugado de busca pode ser empregado para evitar a diagonalização da matriz de Kohn-Sham.

Desvios dos resultados calculados pelo método KS em relação aos valores reais são devidos ao emprego de expressões aproximadas para E_{XC} e V_{XC}, e a limites dos conjuntos de base. As técnicas para cálculos DFT ainda não são maduras como as do método HF, e por conta da variedade de procedimentos utilizados, cálculos DFT feitos com dois

programas diferentes usando o mesmo funcional de troca e correlação e o mesmo conjunto de base podem produzir resultados ligeiramente diferentes.

A.6.6 A aproximação de densidade de spin local (Local-Spin-Density Approximation - LSDA)

Para moléculas de camada aberta e geometrias moleculares próximas da dissociação, a aproximação de densidade de *spin* local [289] (*Local-Spin-Density Approximaxion* - LSDA) produz melhores resultados que a aproximação LDA. Enquanto nesta os elétrons com *spins* opostos se emparelham na ocupação dos mesmos orbitais de Kohn-Sham, a aproximação LSDA permite que os elétrons ocupem diferentes orbitais espaciais dependentes do *spin*, $\theta_{i\alpha}^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}), \theta_{i\beta}^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})$. A aproximação LSDA, portanto, é análoga ao método de Hartree-Fock irrestrito (UHF), já comentado na subseção A.2.5. Os teoremas de Hohenberg, Kohn e Sham não exigem o uso de orbitais diferentes para elétrons com *spins* distintos (a não ser na presença de um campo magnético externo), e se o funcional exato de troca e correlação fosse conhecido, tal consideração não seria necessária. Com os funcionais de troca e correlação aproximados usados nos cálculos DFT KS, é vantajoso permitir a possibilidade de diferentes orbitais espaciais para elétrons com *spins* diferentes, de modo a melhorar as propriedades calculadas para espécies de camada aberta e espécies com geometria próxima da dissociação.

A generalização da teoria do funcional densidade que permite diferentes orbitais para elétrons com diferentes *spins* é chamada de teoria do funcional densidade de *spin*. Na aproximação DFT com *spin*, as densidades eletrônicas $\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r})$ e $\rho^{e\downarrow}(\mathbf{r})$ são tratadas separadamente, e o funcional se torna dependente dessas duas funções. Disto resultam equações de autovalores de Kohn-Sham separadas para orbitais α e β com potenciais de troca e correlação dependentes do *spin*:

$$\begin{aligned} V_{\mathrm{XC}}^{\alpha} &= \delta E_{\mathrm{XC}}[\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{e\downarrow}(\mathbf{r})]/\delta\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r}), \\ V_{\mathrm{XC}}^{\beta} &= \delta E_{\mathrm{XC}}[\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{e\downarrow}(\mathbf{r})]/\delta\rho^{e\downarrow}(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{A.189}$$

Para sistemas como o CH_3 ou o estado fundamental tripleto do O_2, o número de elétrons com *spin* α difere do número de elétrons com *spin* β, de modo que $\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r}) \neq \rho^{e\downarrow}(\mathbf{r})$, e a teoria DFT com *spin* apresentará orbitais diferentes para elétrons com *spins* distintos.

Como ocorre no método Hartree-Fock irrestrito, admitir orbitais espaciais de Kohn-Sham diferenciados para os dois valores de *spin* produz uma função de onda para o

sistema de referência s que não é autofunção do operador $\hat{\mathbf{S}}^2$. Esta contaminação de spin, entretanto, é um problema menor na teoria DFT KS, ao contrário do que ocorre no método UHF.

Para espécies com todos os elétrons emparelhados e geometrias moleculares na região de equilíbrio, pode-se esperar que $\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r}) = \rho^{e\downarrow}(\mathbf{r})$ e a aproximação DFT com *spin* deve dar resultados iguais aos obtidos pela aproximação DFT comum.

Apesar de ρ^e não ser, numa molécula, uma função que varia lentamente com a posição, o método LSDA funciona bastante bem para o cálculo de geometrias moleculares de equilíbrio, freqüências vibracionais e momentos de dipolo, mesmo para compostos com metais de transição, onde cálculos de Hartree-Fock muitas vezes dão resultados fracos. No entanto, as energias de atomização na aproximação LSDA são muito ruins. Para refinar o cálculo de energias de dissociação são necessários funcionais capazes de ir além da aproximação LSDA.

A.6.7 Funcionais corrigidos pelo gradiente e funcionais híbridos

As aproximações LDA e LSDA se baseiam no modelo do gás eletrônico homogêneo, que é apropriado para um sistema no qual a densidade eletrônica varia suavemente com a posição. O integrando na Eq. (A.178) para a energia de troca e correlação LDA é uma função apenas da densidade eletrônica, e o integrando equivalente na aproximação LSDA depende apenas das densidades de elétrons com *spins* α e β. Funcionais que vão além da aproximação LSDA têm como objetivo incorporar no funcional a variação da densidade eletrônica com a posição. Para tanto, utilizam gradientes das densidades $\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r})$ e $\rho^{e\downarrow}(\mathbf{r})$ no integrando, de modo que:

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}}[\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{e\downarrow}(\mathbf{r})] = \int f(\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{e\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho^{e\downarrow}(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \tag{A.190}$$

onde f é alguma função das densidades de *spin* e seus gradientes. A sigla GGA significa *Generalized-Gradient Approximation*, aproximação do gradiente generalizado. O termo *Gradient-Corrected Functional* (funcional corrigido pelo gradiente) também é usado. Não poucas vezes os funcionais corrigidos pelo gradiente são chamados de "não-locais" mas, estritamente falando, tal denominação não é apropriada. A energia de troca e correlação $E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}}$ é comumente dividida em partes de troca e correlação, tratadas separadamente:

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{GGA}} = E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{GGA}} + E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{GGA}}. \tag{A.191}$$

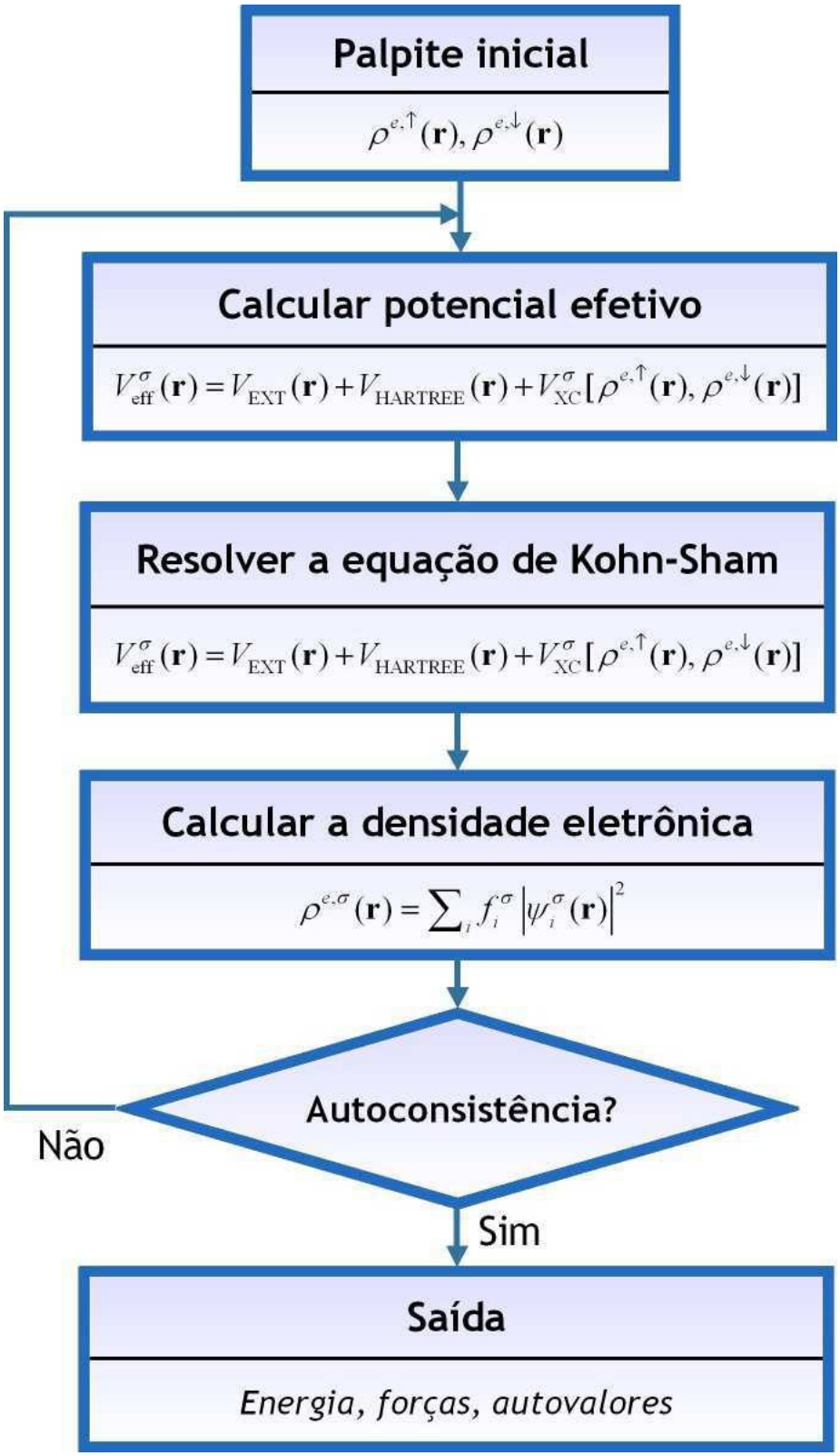


Figura 97: Representação esquemática do algoritmo autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham. Em geral é necessário fazer duas iterações simultaneamente, uma para cada spin. f_i^{σ} é a função que define a probabilidade de ocupação de um estado na estatística de Fermi-Dirac.

Funcionais de troca e correlação GGA aproximados são desenvolvidos usando considerações teóricas tais como o comportamento que se espera dos funcionais verdadeiros (mas desconhecidos) E_{X} e E_{C} em várias situações limites, juntamente com algumas considerações empíricas.

Alguns funcionais de troca GGA mais usados são:

– O funcional de Perdew e Wang de 1986 (sem parâmetros empíricos) designado por PW86 ou PWx86 [291];

– o funcional de Becke de 1988, denotado por B88, Bx88m Becke88 ou B [292];

– o funcional de Perdew e Wang de 1991, PWx91 [293, 294, 295].

A forma explícita do funcional de troca B88 é:

$$E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{B88}} = E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{LSDA}} + \\ -b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{\left|\nabla \rho^{e\sigma}(\mathbf{r})\right|^2 / \left[\rho^{e\sigma}(\mathbf{r})\right]^{4/3}}{1 + 6b \left|\nabla \rho^{e\sigma}(\mathbf{r})\right| / \left[\rho^{e\sigma}(\mathbf{r})\right]^{4/3} \sinh^{-1}\left(\left|\nabla \rho^{e\sigma}(\mathbf{r})\right| / \left[\rho^{e\sigma}(\mathbf{r})\right]^{4/3}\right)} d\mathbf{r}. \tag{A.192}$$

b é um parâmetro empírico com valor igual a 0.0042 unidades atômicas, determinado a partir do ajuste de energias de troca conhecidas de Hartree-Fock (próximas das energias de troca KS) para vários átomos, e:

$$E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{LSDA}} = -\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int \left\{ \left[\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r})\right]^{4/3} + \left[\rho^{e\downarrow}(\mathbf{r})\right]^{4/3} \right\} d\mathbf{r}. \tag{A.193}$$

O funcional PWx86 (sem parâmetros empíricos) e o funcional B88 funcionam igualmente bem na predição de propriedades moleculares.

Funcionais de correlação corrigidos pelo gradiente muito usados incluem:

– O funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) [296, 297];

– o funcional de correlação de Perdew 1986 (P86 ou Pc86) [298];

– o funcional de correlação livre de parâmetros de Perdew-Wang de 1991 (PW91 ou PWc91) [293, 294, 295];

– o funcional de Becke denominado Bc95 ou B96 [299].

Existe ainda o funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), sem parâmetros empíricos [187].

Pode-se combinar qualquer funcional de troca com qualquer funcional de correlação. Por exemplo, a notação BLYP6/6-31G* indica um cálculo na teoria do funcional da densidade usando o funcional de troca de Becke de 1988 [292] juntamente com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr [296, 297], e uma base 6-31G* para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham. A letra S (em reconhecimento ao método $X\alpha$ de Slater) indica o funcional de troca LSDA. VWN denota a expressão de Vosko-Wilk-Nusair para o funcional de correlação LSDA [289] (na verdade esses autores deram duas expressões diferentes para o funcional de correlação LSDA, que são algumas vezes indicadas como VWN3 e VWN5). Logo, um cálculo LSDA pode ser indicado pelas letras LSDA ou SVWN.

Funcionais de troca e correlação híbridos também são muito usados. Um funcional híbrido mistura várias fórmulas extraídas de vários autores para os funcionais de troca e correlação. Por exemplo, o famoso funcional híbrido B3LYP (ou Becke3LYP) é definido por [162]:

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{B3LYP}} = (1 - a_0 - a_x)E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{LSDA}} + a_0 E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{EXATO}} + a_x E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{B88}} + (1 - a_c)E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{VWN}} + a_c E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{LYP}}, \quad \text{(A.194)}$$

onde $E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{EXATO}}$ (algumas vezes denotado $E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{HF}}$, por usar uma definição de Hartree-Fock para E_{X}) é dado pela Eq. (A.186), e os parâmetros $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$, e $a_c = 0.81$ foram escolhidos de modo a proporcionar bons ajustes para energias de atomização moleculares. O funcional híbrido B3PW91 substitui $E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{LYP}}$ por $E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{PW91}}$, e usa os mesmos valores de a. O funcional híbrido de Becke com um parâmetro, B1B96 (ou B1B95) é dado por [299]:

$$E_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{B1B96}} = E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{B88}} + E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{B86}} + a_0(E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{EXATO}} - E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{B88}}), \quad \text{(A.195)}$$

onde o parâmetro empírico $a_0 = 0.28$ foi determinado por ajuste de energias de atomização.

Para melhorar ainda mais os funcionais híbridos B3LYP, B3PW91 e B1B96, Becke e Schmider [300, 301] propuseram o funcional híbrido:

$$E_{\mathrm{XC}} = E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{GGA}} + c_x E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{EXATO}} + E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{GGA}}, \quad \text{(A.196)}$$

onde c_x é um parâmetro e $E_{\mathrm{X}}^{\mathrm{GGA}}$ e $E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{GGA}}$ são certos funcionais GGA que contêm três e seis parâmetros, respectivamente. Os valores dos 10 parâmetros em E_{XC} foram determinados como o conjunto com melhor ajuste aos dados experimentais no conjunto de testes G2 (ta-

bela de dados termoquímicos experimentais obtidos com extrema precisão). Usando um método numérico para resolver a equação de Kohn-Sham (de modo a evitar erros de truncagem de base), Becke mostrou que o funcional da equação acima apresentou erro médio absoluto de apenas 1.8 kcal/mol em uma amostra com 55 energias de atomização, um avanço significativo sobre o funcional B3PW91, o qual nas mesmas condições apresentou um erro médio absoluto de 2.4 kcal/mol. No entanto, Becke concluiu que a grande flexibilidade do funcional acima "implica que os limites de acurácia dos métodos GGA/troca exata foi atingido... Parece que [futuros progressos na acurácia] não serão ganhos através de experimentação contínua com GGAs particulares, mas irão exigir novos *insights* básicos e talvez derivadas da densidade de ordens mais elevadas".

Muitos outros funcionais contendo ajustes de parâmetros experimentais foram propostos. O funcional de troca e correlação de Van Voorhis-Scuseria (VSXC), com 21 parâmetros, não possui mistura de troca exata e funciona ligeiramente melhor que o B3LYP para o cálculo de energias de atomização, mas ligeiramente pior para comprimentos de ligação [302]. Os nove parâmetros no funcional EDF1 (*Empirical Density Functional Version* 1) foram otimizados especificamente para o uso do pequeno conjunto de base 6-31G* [303]. O funcional EDF1 funciona bem para o cálculo de energias de atomização e a inclusão de mistura com o termo de troca exato não o melhora muito.

Kafafi propôs o funcional de troca e correlação híbrido K2-BVWN (Kafafi 2-*parameter*, Becke, Vosko-Wilk-Nusair,[304]). Cálculos da entalpia de formação usando este funcional e a base 6-311+G(2df) apresentaram resultados para 350 espécies com erro médio absoluto de 1.4 kcal/mol, comparável aos resultados obtidos usando o método G2 (que usa grandes conjuntos de base e teoria da perturbação de segunda ordem MP2), computacionalmente muito mais dispendioso.

Indo além da abordagem GGA, Becke introduziu um funcional de troca e correlação com 10 parâmetros onde f na Eq. (A.190) é uma função não somente das densidades e seus gradientes, mas também de $\nabla^2\rho^{e\uparrow}(\mathbf{r})$ e $\nabla^2\rho^{e\downarrow}(\mathbf{r})$ e dos gradientes dos orbitais de Kohn-Sham [305, 306]. Este funcional apresentou um desvio médio absoluto de 1.54 kcal/mol para 55 energias de atomização, em comparação com o valor de 1.79 kcal/mol para o funcional de Becke com 10 parâmetros, mas o uso de derivadas mais elevadas da densidade eletrônica aumentou consideravelmente o tempo computacional para o cálculo, o que fez Becke declarar: "ainda estar por ser visto se a teoria do funcional da densidade de ordem elevada irá oferecer vantagens suficientes para suplantar a aproximação GGA".

Funcionais corrigidos pelo gradiente e funcionais híbridos não fornecem somente boas

geometrias de equilíbrio, freqüências vibracionais e momentos de dipolo, mas geralmente também dão energias de atomização moleculares acuradas. Por exemplo, o funcional híbrido BLYP/6-311+G(2d,p) e o funcional B3LYP/6-311+G(2d,p) forneceram erros médios absolutos de 3.9 e 3.1 kcal/mol no conjunto de teste G2. Em resumo, os funcionais híbridos parecem oferecer a melhor performance nesse tipo de cálculo.

Ao usar funcionais da densidade que vão além da abordagem LSDA, algumas vezes se resolve a equação de Kohn-Sham para os orbitais usando apenas a forma LSDA para a energia potencial de troca e correlação. Calcula-se então a energia (e seu gradiente, no caso de uma otimização da geometria) usando os orbitais de Kohn-Sham, a densidade eletrônica e o funcional GGA ou híbrido para E_{XC}. Tal procedimento (denominado de perturbativo, por semelhança com o cálculo da energia na teoria de perturbação usando o verdadeiro hamiltoniano com a função de onda de ordem zero) economiza tempo de computação ao preço de pequenos erros na energia DFT e nas propriedades moleculares. Ainda assim, é preferível que os orbitais de Kohn-Sham sejam determinados usando o mesmo funcional empregado para calcular a energia. Quando isto é feito, diz-se que o cálculo foi realizado de modo autoconsistente.

A teoria do funcional da densidade tem como vantagem o permitir que efeitos de correlação sejam incluídos nos cálculos sem tornar o custo computacional muito alto (o tempo de cálculo é semelhante ao de um cálculo de Hartree-Fock, que não inclui a correlação eletrônica). Num artigo de revisão de 1996 [307], foram feitas estimativas para o número máximo de átomos que diversos métodos *ab initio* poderiam suportar, dada a capacidade de processamento de uma *workstation* de alto nível naquele ano. Uma molécula sem simetria foi utilizada para efetuar os testes e só foram considerados elementos da primeira linha da tabela periódica, excluídos os hidrogênios. Um conjunto de base zeta duplo polarizado foi empregado em todos os cálculos. A Tabela 72 registra os resultados.

FCI	CCSD(T)	CCSD	MP2	HF	KS - DFT
2	8 a 12	10 a 15	15 a 50	50 a 200	50 a 200

Tabela 72: Número máximo de átomos da primeira linha da tabela periódica suportados por uma *workstation* para diferentes métodos *ab initio*. Hidrogênios excluídos. Ano de referência: 1996. FCI - *Full Configuration Interaction*; CCSD(T) - forma aproximada do método *Coupled Cluster Singles, Doubles and Triples*; CCSD - *Coupled Cluster Singles and Doubles*; MP2 - Møller-Plesset *Second Order Perturbation Theory*; HF - Hartree Fock; KS-DFT - Kohn-Sham *Density Functional Theory*.

Persiste o debate sobre se a teoria do funcional de densidade de Kohn-Sham deve

ou não ser considerada como um método *ab initio*. Se o funcional de troca e correlação correto fosse conhecido, não haveria dúvidas sobre o caráter *ab initio* da abordagem KS. Infelizmente, dada a ignorância da expressão exata para E_{XC}, é necessário fazer várias aproximações guiadas por resultados obtidos experimentalmente, como já vimos. Alguns pesquisadores consideram isto suficiente para desacreditar qualquer tentativa de definir o tratamento de Kohn-Sham como sendo um tratamento de primeiros princípios. Mas é preciso notar que o número de parâmetros empíricos empregados nos diversos funcionais híbridos é muito menor que o número de parâmetros em teorias semi-empíricas, que usam vários parâmetros diferentes para cada espécie de átomo. Por conta disso, o método de Kohn-Sham é tido como uma categoria à parte, distinto de métodos *ab initio* tais como Hartree-Fock, interação de configuração, Møller-Plesset e *Coupled Cluster*.

A despeito de seu sucesso, a teoria do funcional densidade não opera milagres. Suas principais limitações já foram esboçadas no presente anexo. Primeiramente, aplica-se de modo confiável apenas ao estado fundamental. Versões para estados excitados já foram desenvolvidas, mas ainda deixam algo a desejar. Além disso, por não ser conhecida a forma exata do funcional de troca e correlação, a teoria DFT leva por vezes a energias menores que a energia do estado fundamental correta. Os funcionais aproximados, além disso, não efetuam direito a correção de auto-interação, levando a curvas errôneas de energia para distâncias internucleares grandes. Os funcionais DFT KS disponíveis também não fornecem bons resultados para as energias de ativação em reações químicas, e não conseguem superar a acurácia de outros métodos, como CCSD(T) (forma aproximada do método *Coupled Cluster Singles, Doubles and Triples*) e QCISD(T) (*Quadratic Configuration Interaction Singles, Doubles and Triples*). Com métodos como CC, CI e MP, fica claro o caminho para obter resultados mais precisos: usar conjuntos de base maiores e atingir ordens mais elevadas de correlação, apesar dos limites computacionais. Já no caso da teoria do funcional da densidade KS, não há meio claro de construir funcionais de troca e correlação mais precisos. O processo de aperfeiçoamento é feito por tentativa e erro.

Muitos dos funcionais E_{XC} falham para moléculas de van der Waals. Por exemplo, os funcionais BLYP, B3LYP e BPW91 não conseguem prever a formação de ligações no He_2 e no Ne_2 (exceções feitas aos funcionais PBE e K2-BVWN, que apresentam resultados aceitáveis). Todos os funcionais disponíveis atualmente violam uma ou mais restrições impostas pela teoria DFT. Há resultados provando que os potenciais V_{XC} mais usados estão substancialmente incorretos [308].

Atualmente muito trabalho está sendo realizado na tentativa de desenvolver melhores

funcionais de troca e correlação. Uma forma alternativa de tentar resolver o problema, a teoria do potencial efetivo otimizado (*Optimized Effective Potential* - OEP), toma E_{XC} como um funcional dos orbitais de Kohn-Sham ocupados, na esperança de que isto torne mais fácil desenvolver funcionais menos imperfeitos. O método OEP produz, no entanto, equações bastante difíceis de se resolver. Kreiger, Li e Iafrate (KLI) [309] desenvolveram posteriormente uma aproximação das equações OEP computacionalmente mais tratável, e o assim chamado método KLI tem fornecido bons resultados. A abordagem na qual se escreve o funcional de troca de Hartree-Fock em termos de orbitais é conhecida como EXX [123] (*Exact Exchange*).

Muitos advogados da teoria do funcional da densidade acreditam que a DFT substituirá os métodos de Hartree-Fock e suas derivações, tornando-se a forma dominante de fazer cálculos quânticos para sistemas de muitos elétrons e a principal maneira de interpretar teoricamente conceitos nesses sistemas.

A.6.8 Efeitos relativísticos em moléculas

Para um átomo hidrogenóide não-relativístico, a velocidade média quadrática de um elétron num orbital $1s$ é $Zc/137$, onde Z é a carga nuclear e c é a velocidade da luz. Logo, para átomos com número atômico grande, a velocidade média dos elétrons nas camadas mais internas é próxima de c e correções se fazem necessárias. De fato, os orbitais internos sofrem mudanças substanciais no seu tamanho e energia quanto são incluídos efeitos relativísticos. Já os elétrons de valência em um átomo ou molécula estão bem protegidos do núcleo pela blindagem dos elétrons mais internos, e suas velocidades médias são bem menores que c, mesmo para átomos pesados. Por conta disso, é natural achar que não é necessário incluir correções relativísticas em moléculas com átomos de Z grande. Sabe-se, porém, que efeitos relativísticos em espécies moleculares com átomos pesados não podem ser desprezados.

O raio médio de um átomo hidrogenóide é proporcional ao raio de Bohr a_0, o qual, por sua vez, varia com o inverso do momentum do elétron na órbita que corresponde ao estado fundamental. Com o aumento relativístico do momentum com a velocidade, os orbitais internos do tipo s num átomo pesado encolhem e os orbitais externos do mesmo tipo, para continuarem ortogonais aos primeiros, também diminuem de tamanho. Em menor medida, a mesma coisa acontece com os orbitais p, e o resultado líquido deste efeito é que a blindagem do núcleo pelos elétrons em orbitais s e p aumenta, permitindo a expansão dos orbitais d e f mais externos. Contrações relativísticas para orbitais $6s$ para alguns

elementos pesados foram calculadas: 4% para o Cs ($Z = 55$), 7% para o Yb ($Z = 70$), 12% para o Re ($Z = 75$), 18% para o Au ($Z = 55$) e 12% para o Rn ($Z = 86$) [310]. Por causa de contrações relativísticas, o raio atômico do Fr é menor que o do Cs, que fica acima na tabela periódica.

A forma relativística da equação de Schrödinger é a equação de Dirac. É possível fazer cálculos de Hartree-Fock relativísticos usando a equação de Dirac para modificar o operador de Fock, dando lugar a um cálculo Dirac-Hartree-Fock (DHF). Do mesmo modo, é possível usar uma forma relativística da equação de Kohn-Sham para efetuar cálculos DFT relativísticos. Por causa da estrutura complicada das equações relativísticas de Kohn-Sham, no entanto, poucos trabalhos foram publicados empregando esta abordagem [311].

Cálculos relativísticos DHF em moléculas com elementos pesados como Au ou U são muito demorados. Uma maneira de cortar caminho é efetuar um cálculo DHF para cada tipo de átomo na molécula e usar o resultado para derivar um potencial relativístico efetivo de caroço (*Relativistic Effective Core Potential* - RECP) ou pseudopotencial (sobre pseudopotenciais teremos mais a ver adiante) para aquele átomo (como os termos relativísticos menos relevantes são descartados na determinação dos RECPs, eles são chamados algumas vezes de ECPs quase relativísticos). É efetuado então um cálculo molecular de Hartree-Fock em que apenas os elétrons de valência são tratados explicitamente e sem correções de relatividade. Os efeitos dos elétrons de caroço são incluídos na expressão do operador de Fock através da adição dos ECPs para cada átomo. Assume-se neste modelo que os orbitais atômicos das camadas mais internas não mudam muito quando os átomos unem-se e formam uma molécula. Pode-se melhorar os resultados usando técnicas como CI ou MPPT. RECPs também podem ser usados em cálculos DFT KS.

Também é possível fazer um cálculo não-relativístico e em seguida incluir efeitos relativísticos como perturbações usando os métodos de Hartree-Fock e a teoria do funcional da densidade de Kohn-Sham [312, 313, 314].

A.6.9 Solvatação

Consideremos uma solução diluída de uma molécula polar M em um solvente polar S. Para dar um exemplo concreto, digamos que se trate de uma solução de CH_3Br em água. As moléculas do solvente próximas dos átomos de carbono e bromo tendem a se orientar com seus hidrogênios positivamente carregados apontando para o átomo de Br com carga negativa, enquanto as moléculas de água perto do grupo H_3C preferem uma

orientação na qual seus átomos de oxigênio (carga negativa) estejam voltados na direção do grupo metil (carga positiva). Além disso, o momento de dipolo de uma molécula de soluto induzirá um momento de dipolo em cada molécula de solvente nas vizinhanças, o qual se soma ao momento permanente de dipolo. O resultado líquido desses efeitos de orientação e indução de dipolo é que o solvente adquire uma polarização volumétrica na região de cada molécula de soluto. O solvente polarizado gera um campo elétrico, chamado de campo de reação, sobre cada molécula de soluto, o qual distorce a função de onda molecular do soluto em relação ao que ela seria na fase gasosa. O momento de dipolo aumentado de M polariza ainda mais o solvente, e o *loop* recomeça.

Por causa do momento de dipolo adicional induzido pelo campo de reação do solvente, uma molécula polar terá um momento de dipolo maior quando dissolvida do que na fase gasosa. Além disso, o momento de dipolo de uma molécula do soluto sofrerá flutuações com o tempo à medida que as orientações das moléculas de solvente próximas se modificam. Por exemplo, para uma molécula de água diluída em água, uma simulação de dinâmica molecular na qual as interações intermoleculares são modeladas através da colocação de cargas flutuantes, incluindo um potencial de Lennard-Jones 6-12 entre cada par de átomos de oxigênio, resulta num momento de dipolo elétrico médio aumentado em mais de 40% [315].

A forma rigorosa de lidar com efeitos de solvente sobre as propriedades moleculares é efetuar cálculos para um sistema quântico consistindo em uma molécula de soluto cercada por muitas moléculas de solvente; repetem-se os cálculos para várias orientações a fim de encontrar propriedades médias sob certas condições de temperatura e pressão. Tal cálculo, percebe-se logo, é na maioria das vezes impraticável.

A aproximação mais simples que se pode seguir é adotar um modelo de solvente contínuo no qual a estrutura molecular do solvente é ignorada e o solvente é tratado como um meio dielétrico contínuo e infinito, com uma cavidade dentro da qual se enconttra a molécula do soluto. Utiliza-se a constante dielétrica experimental do meio solvente nas condições de temperatura e pressão estudadas. A molécula de soluto pode ser tratada classicamente como uma coleção de cargas que interagem com o meio dielétrico. Num tratamento quântico, a interação entre uma molécula de soluto M e o dielétrico contínuo que a envolve é modelado por um termo que é acrescentado ao hamiltoniano molecular.

Na implementação usual do modelo de solvatação contínuo, a função de onda e a densidade de probabilidade eletrônica da molécula de soluto M podem mudar de modo a refletir a diferença entre a fase gasosa e a fase de solução, de modo a atingir a autocon-

sistência entre a distribuição de carga de M e o campo de reação do solvente. Qualquer tratamento no qual tal autoconsistência é alcançada é chamado de modelo autoconsistente de campo de reação (*Self-Consistent Reaction-Field* - SCRF). Existem muitas versões de modelos SCRF que diferem na escolha do tamanho e da forma da cavidade que contém a molécula de soluto e no modo de calcular a interação soluto-solvente.

No método do dipolo numa esfera, (ou Onsager quântico, ou Born-Kirkwood-Onsager) [316, 317, 318, 319, 320, 321], a cavidade molecular é uma esfera de raio a e a interação entre a distribuição de carga molecular e o campo de reação é calculado aproximando a distribuição de carga molecular como um dipolo elétrico localizado no centro da cavidade com momento de dipolo elétrico $\boldsymbol{\mu}$. Lars Onsager calculou, em 1936 [317], o campo elétrico (campo de reação) na cavidade. Em um cálculo SCRF Onsager quântico, parte-se de um método *ab initio* (HF, DFT, MP2, etc.), para calcular a densidade de probabilidade eletrônica da molécula isolada, preferencialmente numa geometria otimizada. É calculado então o momento de dipolo no vácuo, que é usado para produzir uma estimativa do campo de reação. Do campo de reação, estima-se o operador que representa a interação solvente-soluto, que é acrescentado às equações do método quântico empregado para obter uma nova densidade de probabilidade eletrônica. Os cálculos prosseguem até que a autoconsistência é atingida. A geometria molecular deve ser otimizada novamente na presença do campo de reação, mas algumas vezes tal passo é omitido, uma vez que mudanças na geometria da fase gasosa para a fase em solução são usualmente pequenas.

No modelo de Onsager quântico, uma molécula de soluto não carregada e sem momento de dipolo permanente não é afetada pelo solvente. Neste caso, somente momentos de quadrupolo ou de ordens superiores do soluto irão interagir com o solvente produzindo um campo de reação.

Pode-se ainda calcular a energia de Gibbs de solvatação, que inclui uma componente eletrostática resultante da interação dessa natureza entre o soluto e o solvente, uma componente de cavitação (trabalho necessário para formar as cavidades no solvente que são ocupadas por moléculas do soluto), uma contribuição de repulsão que resulta das atrações de dispersão de London entre soluto e solvente, uma contribuição de repulsão, que procede das repulsões quânticas entre moléculas de soluto e solvente, e a contribuição térmica ou molecular, que resulta de mudanças nos movimentos moleculares ao ocorrer a transição da fase gasosa para a fase de solução.

Indo além de Onsager, é possível fazer uma expansão multipolar, escrevendo a energia potencial de interação entre uma distribuição de carga molecular e o meio dielétrico

contínuo como um somatório de contribuições de monopolo, dipolo, quadrupolo, octupolo, etc. O número de termos incluídos é decidido por quem vai fazer o cálculo. O que se verifica é que os termos além do dipolo de Onsager produzem contribuições substanciais, e a negligência desses termos não pode ser justificada. O fato de que o modelo do dipolo em uma esfera na aproximação autoconsistente forneça resultados corretos pode ser atribuído a um cancelamento parcial de erros [322].

Uma melhoria em relação a forma esférica da molécula é uma forma molecular elipsoidal. Cálculos de Onsager quânticos e expansões multipolares usando uma cavidade elipsoidal fornecem melhores resultados que os obtidos no modelo mais simples de cavidade esférica, mas a melhora não é muito grande.

Cálculos acurados de efeitos de solvente exigem o uso de uma forma molecular mais realista que as formas esférica ou de elipsóide. No modelo do contínuo polarizável [323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340] (*Polarizable-Continuum Model* - PCM), cada núcleo atômico na molécula M é cercado por uma esfera de raio 1.2 vezes maior que o raio de van der Waals do átomo. A região da cavidade é considerada como o volume ocupado pelas esferas atômicas sobrepostas. Dada a forma complicada da cavidade PCM, expressões analíticas para os coeficientes de expansão em uma série de multipolos não podem ser encontradas. Ao invés, um método numérico é usado para encontrar a energia de interação soluto solvente.

Um passo adiante do método PCM original é o modelo do contínuo polarizável com isodensidade (*Isodensity Polarizable Continuum Model* - IPCM), que difere do PCM por definir a superfície da cavidade molecular como uma superfície de densidade de probabilidade eletrônica constante [322]. Um valor de isodensidade de 0.0004 elétrons por bohr cúbico é recomendado, por resultar em volumes moleculares que estão de acordo com valores experimentais [341]. Neste modelo o tamanho da molécula muda a cada passo do cálculo. O método IPCM autoconsistente [322] (*Self-Consistent* IPCM - SCICPM) é um refinamento adicional, que incorpora otimização de geometria e cálculos de freqüências de vibração para a molécula de soluto. O método de átomo unido de Hartree Fock PCM (*United-Atom* Hartree-Fock PCM - UAHFPCM) usa esferas atômicas para definir a cavidade molecular, mas a atribuição dos raios das esferas é mais cuidadosa que no método PCM original. Por exemplo, não são associadas esferas aos átomos de hidrogênio, mas estes são incluídos dentro da esfera definida pelo átomo ao qual estão ligados (daí o nome "átomo unido").

O método PCM foi reformulado de modo a eliminar cálculos iterativos da função de

onda do soluto na solução. Nesta reformulação, a função de onda e o operador mutuamente autoconsistentes são determinados diretamente em um único ciclo, acelerando os cálculos [325]. A formulação PCM de equação integral é uma generalização do método PCM que permite lidar com solventes anisotrópicos como os cristais líquidos. Finalmente, o modelo de solvatação do tipo condutor [342] (*Conductorlike Solvation Model* - COSMO) se assemelha ao método PCM no uso de uma forma realista para a molécula de soluto e na consideração de cargas superficiais sobre a cavidade em torno da molécula de soluto. Mas essas cargas são calculadas inicialmente usando uma condição apropriada para um meio solvente que é eletricamente condutor ao invés de dielétrico. O procedimento simplificado para determinação das cargas torna o COSMO computacionalmente rápido. A aproximação COSMO-RS (COSMO *for Real Solvents*, para solventes reais) é uma extensão da técnica COSMO que vai além da aproximação do dielétrico contínuo [343].

A.7 Cristais

A.7.1 Definições básicas e teorema de Bloch

No estado cristalino os núcleos atômicos (e, por conseguinte, como veremos, todas as propriedades espaciais) se encontram distribuídos periodicamente no espaço. O cristal é completamente especificado pelos tipos e posições dos núcleos em uma unidade básica (célula unitária primitiva) e pelas regras que descrevem a repetição desta unidade (translações). As posições e tipos de átomos na célula primitiva formam o que se chama de base. O conjunto de translações que gera a estrutura periódica é uma rede de pontos no espaço chamada de rede de Bravais. Tal conjunto de translações forma um grupo, que deve ser somado ao grupo das operações pontuais que deixam invariante o cristal (rotações, reflexões, inversões).

Os pontos da rede de Bravais são dados por:

$$\mathbf{T}(n_1, n_2, n_3) = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \tag{A.197}$$

onde os vetores $\mathbf{a}_i$ são vetores primitivos (não únicos, o mesmo valendo para a célula primitiva) da rede e os n_i são números inteiros. A célula de Wigner-Seitz de um cristal é o conjunto de todos os pontos mais próximos de um dado ponto da rede e possui o tamanho mais compacto dentre todas as células unitárias (embora não seja a única). A célula de Wigner-Seitz também possui exatamente a mesma simetria simetria da rede de

Bravais. A partir da origem pode-se construir esta célula traçando segmentos ligando a origem a todos os pontos da rede, e em seguida desenhando planos perpendiculares que dividem esses segmentos em duas partes iguais. A célula de Wigner-Seitz é o poliedro com centro na origem formado por um subconjunto desses planos e que possui o menor volume possível. A Fig. 98 mostra alguns exemplos mais comuns de células primitivas e células de Wigner-Seitz.

A ordem interna do cristal é descrita por suas operações de grupo de simetria. Existem 32 combinações diferentes de elementos de simetria resultando em 32 grupos de simetria pontual. Esses grupos pontuais estão distribuídos entre 7 sistemas cristalinos e 14 redes de Bravais:

1. Sistema cúbico: contém as redes de Bravais cujo grupo pontual é o grupo de simetria de um cubo. Três redes de Bravais com grupos espaciais não-equivalentes possuem o mesmo grupo pontual de simetria cúbica. São as redes cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada.

2. Sistema tetragonal: construído através do afastamento de duas faces opostas da rede cúbica simples, formando um prisma retangular com base quadrada com altura diferente das arestas da base. Aplicando o mesmo processo a uma rede cúbica simples, obtém-se o sistema tetragonal centrado. Duas redes no total.

3. Sistema ortorrômbico: obtido pela deformação das bases quadradas do sistema tetragonal em retângulos, produzindo um objeto com lados perpendiculares desiguais. A rede ortorrômbica de base centrada é obtida acrescentando um ponto da rede em dois lados opostos da face do objeto. A rede ortorrômbica de corpo centrado é obtida pelo acréscima de um ponto da rede no centro do objeto, e a rede ortorrômbica de face centrada é obtida pela adição de um ponto da rede nos centros das faces do objeto. Quatro redes no total.

4. Sistema monoclínico: a rede monoclínica simples resulta quando se distorcem as faces retangulares perpendiculares a um dos eixos ortorrômbicos de modo que estas passam a ter a forma de paralelogramos. Fazendo a mesma coisa com a rede ortorrômbica de base centrada é produzida a rede monoclínica de base centrada. Duas redes no total.

5. Sistema triclínico: a destruição da simetria do cubo é completada movendo os paralelogramos da rede ortorrômbica simples de modo que nenhum eixo fica perpendicular aos outros dois. A rede triclínica simples não possui qualquer restrição, a não ser que faces opostas sejam paralelas. Há apenas uma rede desse tipo.

6. Sistema trigonal: o sistema trigonal simples (ou romboédrico) é obtido esticando um cubo ao longo de um de seus eixos diagonais. Apenas uma rede.

7. Sistema hexagonal:o grupo pontual hexagonal é o grupo de simetria de um prisma com um hexágono regular como base. A rede hexagonal simples tem o grupo pontual hexagonal como grupo de simetria e é a única rede de Bravais no sistema hexagonal.

O grupo espacial é a soma dos grupos de translação e pontual. Existem 230 grupos espaciais que são reduzidos a 219 se tipos diferindo apenas pelo caráter enantiomorfo são incluídos num mesmo grupo. Esses grupos espaciais descrevem todos os diferentes arranjos possíveis de simetria nos cristais.

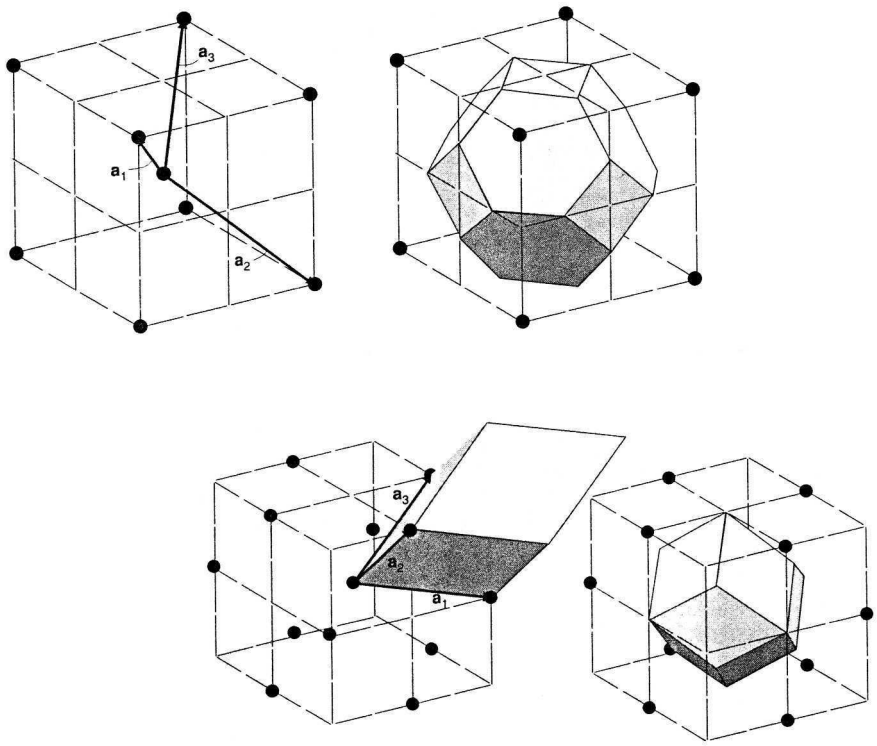


Figura 98: Acima: rede cúbica de corpo centrado (*body centered cubic* - bcc). Indicados três vetores primitivos. À direita, célula de Wigner-Seitz para esta rede, na qual há oito vizinhos mais próximos de um dado ponto. Abaixo: rede cúbica de face centrada (*face centered cubic* - fcc), com célula de Wigner-Seitz à direita e vetores primitivos delimitando uma célula primitiva em forma de paralelepípedo, a qual não possui simetria menor que a da rede [211].

O volume de qualquer célula primitiva é sempre o mesmo. Pode-se expressar o volume da célula primitiva definindo-o a partir dos vetores primitivos da rede de Bravais:

$$\Omega_{\mathrm{CP}} = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| \tag{A.198}$$

A base descreve as posições dos átomos dentro de cada célula unitária em relação à origem escolhida. Se existem S átomos por célula primitiva, então a base é especificada pelos vetores de posição atômica $\mathbf{b}_i$, com $i = 1, 2, \ldots, S$. NaCl e ZnS são dois exemplos de cristais com rede de Bravais fcc e uma base de dois átomos por célula. As magnitudes dos vetores de translação primitivos são funções da aresta da célula cúbica. Um segundo exemplo que podemos mencionar é a estrutura zincoblenda, que é a estrutura de muitos cristais do grupo III-V e II-VI tais como o GaAs e o ZnS. Esta rede também é fcc com dois átomos por célula unitária, mas não possui centro de inversão. Se os dois átomos numa estrutura zincoblenda são idênticos, obtém-se a rede cristalina do diamante. Outras estruturas muito comuns são a estrutura hexagonal e a perovskita.

Em cristais de empacotamento fechado (*close-packed*) os átomos ocupam a maior quantidade de espaço possível. A estrutura fcc é a estrutura de empacotamento fechado cúbica. Já a estrutura hexagonal de empacotamento fechado (*hexagonal close-packed* - hcp) consiste de planos de empacotamento empilhados em seqüência alternada. É uma rede de Bravais hexagonal com uma base de dois átomos que não são equivalentes via translação. A razão de empacotamento é $c/a = \sqrt{8/3}$, onde c é a altura do prisma hexagonal e a o apótema do hexágono. Existe uma infinidade de empilhamentos possíveis de planos formados com átomos em empacotamento fechado, o que dá origem a um número infinito de politipos, especialmente em cristais com ligações tetraédricas, como o ZnS. As estruturas mais simples são a já citada zincoblenda (simetria cúbica) e a wurtzita (simetria hexagonal), baseadas em redes fcc e hcp.

Consideremos qualquer função $f(\mathbf{r})$ definida para um cristal (a densidade eletrônica, por exemplo), que possui a mesma periodicidade da rede cristalina:

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)) = f(\mathbf{r}). \tag{A.199}$$

É possível escrever tal função através de transformadas de Fourier com componentes $\mathbf{q}$ definidas no espaço recíproco:

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_{\text{CRISTAL}}} \int\limits_{\Omega_{\text{CRISTAL}}} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{A.200}$$

Escrevendo a função periódica usando componentes discretas de Fourier para um cristal com $N_1 \times N_2 \times N_3$ células unitárias e condições de contorno de Born-Von Karman em cada dimensão, podemos restringir os vetores $\mathbf{q}$ ao conjunto de vetores que obedece à

seguinte expressão:

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \frac{n}{N_i}, \tag{A.201}$$

e a expansão de $f(\mathbf{r})$ pode ser escrita como:

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \sum_{n_3=1}^{N_3} \exp\left[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)\right] \frac{1}{\Omega_{\mathrm{CP}}} \int\limits_{\Omega_{\mathrm{CP}}} f(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \tag{A.202}$$

O conjunto de vetores que satisfazem a Eq. (A.201) forma uma base de vetores primitivos para a rede recíproca. Vetores da rede recíproca serão denotados por $\mathbf{b}_i$, e relacionam-se com os vetores primitivos da rede real através de:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{A.203}$$

Um sítio na rede recíproca será obtido através do vetor (G) dado por:

$$\mathbf{G}(n_1, n_2, n_3) = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3, \tag{A.204}$$

onde os n_i são números inteiros. É fácil mostrar que a rede recíproca de uma rede cúbica simples é também uma rede cúbica simples. As redes bcc e fcc são mutuamente recíprocas. Define-se a primeira zona de Brillouin (ou simplesmente zona de Brillouin, ZB) como sendo a célula de Wigner-Seitz da rede recíproca. Os planos bissetores usados na construção da ZB são os mesmos planos para os quais a condição de Bragg para espalhamento elástico é satisfeita. Para partículas incidentes com vetores de onda dentro da ZB não ocorre espalhamento de Bragg. A Fig. 99 ilustra algumas zonas de Brillouin com pontos de alta simetria para alguns cristais.

Existe uma importante relação entre os vetores da rede recíproca e os planos da rede cristalina real. Cada plano da rede cristalina contém um número infinito de sítios. Cada vetor $\mathbf{G}$ da rede recíproca é perpendicular a algum conjunto de planos na rede direta, e o comprimento de $\mathbf{G}$ é inversamente proporcional ao espaçamento entre os planos desse conjunto. Reduzindo os índices (n_1, n_2, n_3) a índices sem fatores comuns (h, k, l) é possível fazer uma associação entre conjuntos de planos cristalinos e tripletos inteiros (h, k, l) que representam vetores $\mathbf{G}$ no espaço recíproco. Tal método para designação de planos

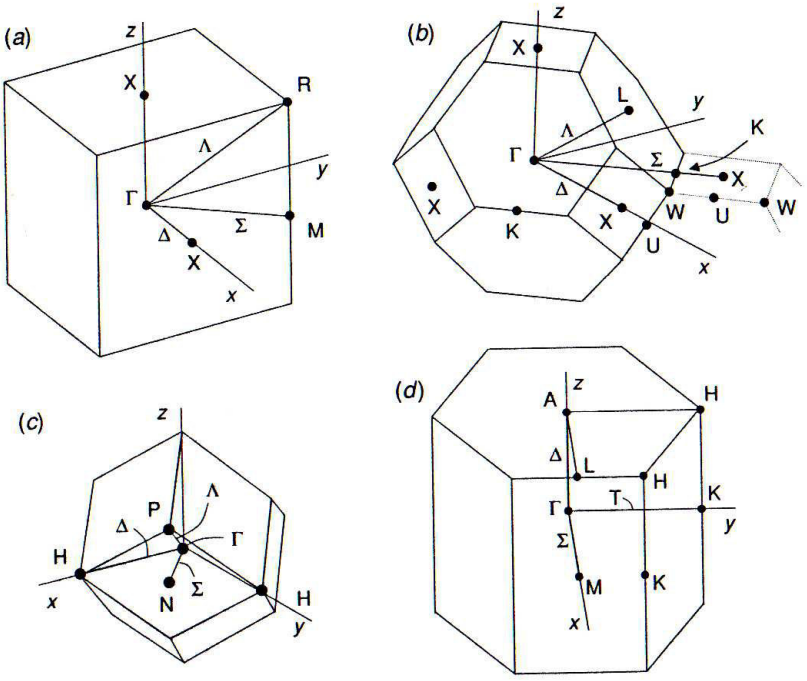


Figura 99: Zonas de Brillouin para várias redes comuns: (a) rede cúbica simples; (b) fcc; (c) bcc; (d) hexagonal. Pontos e direções de alta simetria apresentados. O centro da zona ($\mathbf{k} = 0$) é indicado pela letra grega Γ. Pontos no interior da ZB são indicados com letras gregas e pontos na sua superfície externa são indicados com letras do alfabeto latino. No caso da rede fcc, um pedaço de uma célula vizinha é representado por linhas pontilhadas, o que revela a orientação de células vizinhas. Por exemplo, a linha Σ que vai de Γ até K prolonga-se para fora da primeira ZB alcançando um ponto na célula vizinha que equivale ao ponto X [211].

equivale aos índices de Miller usados em cristalografia. A notação usada para vetores da rede recíproca e conjuntos de planos cristalinos específicos é (hkl). Se um plano não intercepta um vetor da rede direta, o índice de Miller correspondente é zero. Se um plano intercepta um vetor que aponta no sentido negativo, o índice de Miller correspondente tem uma linha desenhada sobre si. Para evitar confusão com planos na rede direta e direções na rede recíproca, colchetes $[hkl]$ são usados para direções na rede direta e planos na rede recíproca. Existe também uma notação específica para indicar famílias de planos ou de vetores na rede recíproca que são equivalentes por causa da simetria da rede. Por exemplo, $\{100\}$ indica os planos (100), (010) e (001). A notação equivalente para direções (incluindo sentidos negativos) é $\langle hkl \rangle$. Redes hexagonais usam quatro índices de Miller $(hklm)$: um para cada um dos três vetores coplanares, espaçados de 120^o entre si, e outro índice na direção normal a este plano.

Consideremos agora os autoestados de qualquer operador $\hat{O}$ definido para o cristal periódico. Qualquer operador desse tipo é invariante se submetido a translações $\mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)$. Podemos definir operadores de translação $\hat{\mathbf{T}}(n_1, n_2, n_3)$ que deslocam os

argumentos de uma função de $\mathbf{r}$:

$$\hat{\mathbf{T}}(n_1, n_2, n_3)\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)). \tag{A.205}$$

O hamiltoniano de um cristal periódico é invariante sob a aplicação do operador $\hat{\mathbf{T}}(n_1, n_2, n_3)$ e, portanto, comuta com este operador. Logo os autoestados $\hat{H}$ devem ser autoestados de todos os $\hat{\mathbf{T}}(n_1, n_2, n_3)$. O teorema de Bloch assegura que autoestados dos operadores de translação apenas mudam de fase quando se passa de uma célula para outra do cristal:

$$\hat{\mathbf{T}}(n_1, n_2, n_3)\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}(n_1, n_2, n_3))\psi(\mathbf{r}). \tag{A.206}$$

Os autoestados de qualquer operador periódico, como o hamiltoniano, podem ser escolhidos com valores definidos de $\mathbf{k}$ que podem ser usados para classificar qualquer excitação de um cristal periódico. Da Eq. (A.206) segue-se que as autofunções com um valor de $\mathbf{k}$ definido podem ser escritas também como:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{A.207}$$

onde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}(n_1, n_2, n_3)) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. No limite de um cristal macroscópico grande, o espaçamento entre os vetores $\mathbf{k}$ tende a zero e $\mathbf{k}$ pode ser considerada uma variável contínua. Os autoestados do hamiltoniano podem ser encontrados separadamente para cada $\mathbf{k}$ em uma célula primitiva da rede recíproca. Para cada $\mathbf{k}$ existe um conjunto discreto de autovalores que podem ser rotulados por um índice i, o que leva a bandas de autovalores $\varepsilon_{i\mathbf{k}}$ e a *gaps* de energia nos quais não podem existir autoestados para quaisquer valores de $\mathbf{k}$.

Em um cristal perfeito o vetor de onda $\mathbf{k}$ é conservado módulo qualquer vetor da rede recíproca $\mathbf{G}$, sendo tal vetor, portanto, análogo ao momento ordinário no espaço livre, com a restrição adicional de que ele é conservado somente dentro de uma célula primitiva, usualmente escolhida como sendo a zona de Brillouin. Logo, duas excitações com vetores $\mathbf{k}_1$ e $\mathbf{k}_2$ podem ter momentum total $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ fora da zona de Brillouin na origem, mas seu momentum cristalino deve ser reduzido a um ponto interno da zona de Brillouin através da adição de um vetor da rede recíproca. O processo físico de espalhamento de duas excitações por alguma perturbação é chamado de espalhamento "Umklapp".

Todos os autoestados possíveis são especificados por $\mathbf{k}$ dentro de qualquer célula pri-

mitiva da rede periódica no espaço recíproco, mas a ZB é a célula convencional de escolha para representar as excitações eletrônicas em cristais. Suas fronteiras são os planos bissetores onde ocorre, como já vimos, o espalhamento de Bragg. Logo, as bandas $\varepsilon_{i\mathbf{k}}$ devem ser funções analíticas de $\mathbf{k}$ dentro da ZB e só podem se tornar não-analíticas nas suas fronteiras.

Para muitas propriedades, tais como a população de elétrons nas bandas, energias totais, etc. é essencial efetuar uma soma sobre estados com número quântico $\mathbf{k}$. Se forem escolhidas autofunções que obedecem condições de contorno periódicas em um cristal macroscópico de volume Ω_{CRISTAL} composto de $N_1N_2N_3$ células, então existe exatamente um valor de $\mathbf{k}$ para cada célula. Logo, em uma soma sobre estados feita para determinar uma propriedade intrínseca de um cristal por célula unitária, basta fazer uma soma sobre os valores de $\mathbf{k}$ divididos por $N_1N_2N_3$. Para uma função geral $f_i(\mathbf{k})$, onde i denota qualquer um dos estados discretos em cada valor de $\mathbf{k}$, o valor médio por célula é:

$$\bar{f}_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_1N_2N_3}\sum_{\mathbf{k}} f_i(\mathbf{k}). \tag{A.208}$$

Se tomarmos o limite em que os $\mathbf{k}$ se tornam muito próximos (ou seja, se fizermos todas as dimensões do cristal tenderem a infinito), podemos converter o somatório em uma integral:

$$\bar{f}_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega_{\text{ZB}}}\int_{\text{ZB}} f_i(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \frac{\Omega_{\text{CP}}}{(2\pi)^3}\int_{\text{ZB}} f_i(\mathbf{k})d\mathbf{k}. \tag{A.209}$$

As funções periódicas de Bloch $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ obedecem à equação:

$$\hat{H}(\mathbf{k})u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})\right] u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\mathbf{k}}u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{A.210}$$

Em sistemas sem campos magnéticos, existe uma simetria adicional para os estados eletrônicos, que decorre da invariância da equação de Schrödinger sob reversões temporais, $\psi_{i,-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi^*_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Isto significa que não há necessidade de calcular os estados para $\mathbf{k}$ e $-\mathbf{k}$. Se o cristal também possui simetria de inversão, então a Eq. (A.210) é a mesma para $\mathbf{k}$ e $-\mathbf{k}$, de modo que a parte periódica da função de Bloch pode ser escolhida satisfazendo $u_{i,-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Logo é sempre possível escolher $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ real para todos os valores de $\mathbf{k}$ para cristais com simetria de inversão. A inclusão de efeitos do acoplamento *spin*-órbita implica na simetria $\psi^{\uparrow}_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi^{\downarrow *}_{i,-\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, a qual é um exemplo concreto do teorema de

Kramers da mecânica quântica: todos os estados devem ocorrer em pares degenerados num sistema com simetria de reversão temporal.

É possível definir ainda a zona de Brillouin irredutível (ZBI) como a menor fração da ZB que é suficiente para determinar toda a informação sobre as excitações do cristal. Em pontos $\mathbf{k}$ de alta simetria, os estados eletrônicos podem ser classificados de acordo com as representações de grupo pontual.

A.7.2 Integração sobre a zona de Brillouin

O cálculo de muitas quantidades, tais como a energia ou a densidade eletrônica, exige integração de funções no volume da ZB. Há dois aspectos distintos nesse problema:

– A integração deve ser acurada usando um conjunto discreto de pontos sobre a ZB. O método escolhido deve ser específico para o problema considerado e depende da existência de um número suficiente de pontos em regiões onde o integrando varia rapidamente. Neste aspecto, existe uma importante diferença entre metais e isolantes. Estes últimos possuem bandas preenchidas que podem ser integradas usando apenas um pequeno conjunto de pontos na ZB. Em contraste, os metais exigem uma integração cuidadosa para aquelas bandas que cruzam a superfície de Fermi, em cujas vizinhanças ocorrem rápidas variações.

– Pode-se usar a simetria da ZB para reduzir o número de cálculos. Toda a informação necessária pode ser obtida a partir de estados com $\mathbf{k}$ na zona de Brillouin irredutível. Isto é muito útil em sistemas de alta simetria, sejam metais ou isolantes.

Para materiais isolantes, as integrais necessárias possuem a forma da Eq. (A.208), onde a soma é efetuada sobre bandas preenchidas na zona de Brillouin completa. Como o integrando $f_i(\mathbf{k})$ é alguma função das autofunções $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ com autovalores $\varepsilon_{i\mathbf{k}}$, conclui-se que sua variação é suave e periódica em $\mathbf{k}$. Logo é possível expandir $f_i(\mathbf{k})$ em componentes de Fourier:

$$f_i(\mathbf{k}) = \sum_{n_1,n_2,n_3} f_i(\mathbf{T}(n_1,n_2,n_3)) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}(n_1,n_2,n_3)). \tag{A.211}$$

O fato mais importante é que a contribuição dos termos que variam rapidamente para $\mathbf{T}(n_1,n_2,n_3)$ grande decrescem exponencialmente, de modo que a soma infinita pode ser truncada. A prova disto está relacionada a transformações das expressões em traços sobre funções de Wannier e a observação de que o alcance de $f(\mathbf{T}(n_1,n_2,n_3))$ é determinado pelo alcance das funções de Wannier.

Pontos especiais são escolhidos para a integração eficiente de funções periódicas suaves. O método mais simples é o do ponto de Baldereschi [344], no qual apenas um ponto é usado para integração. A escolha é baseada no fato de que existe sempre um ponto de valor médio onde o integrando é igual à integral e no uso da simetria do cristal para determinar aproximadamente a localização deste ponto. Para redes cúbicas, as coordenadas do ponto de valor médio são:

– rede cúbica simples: $\mathbf{k} = (\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2)$;

– rede cúbica de corpo centrado: $\mathbf{k} = (2\pi/a)(1/6, 1/6, 1/2)$;

– rede cúbica de face centrada: $\mathbf{k} = (2\pi/a)(0.6223, 0.6223, 1/2)$.

O método geral proposto por Monkhorst e Pack [182] é atualmente muito utilizado porque usa um conjunto uniforme de pontos determinados por uma fórmula simples que vale para qualquer cristal:

$$\mathbf{k}_{n_1,n_2,n_3} \equiv \sum_{i=1}^{3} \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i}\mathbf{G}_i, \tag{A.212}$$

onde os $\mathbf{G}_i$ são vetores primitivos da rede recíproca. As principais características dos pontos de Monkhorst-Pack são:

– Uma soma sobre o conjunto uniforme de pontos na Eq. (A.212) com $n_i = 1, 2, \ldots, N_i$ integra exatamente uma função periódica com componentes de Fourier que se estendem somente até $N_i\mathbf{T}_i$ em cada direção.

– O conjunto de pontos definidos pela Eq. (A.212) é um *grid* uniforme em $\mathbf{k}$ que é uma versão escalonada da rede recíproca deslocada em relação a $\mathbf{k} = 0$. Para muitas redes, especialmente as cúbicas, é preferível escolher N_i par. Logo o conjunto não envolve os pontos de mais alta simetria, omitindo o ponto Γ e pontos sobre a fronteira da ZB.

– O conjunto $N_i = 2$ é o ponto de Baldereschi para um cristal cúbico simples (levando em conta a simetria). Os conjuntos para todas as redes cúbicas são os mesmos do *mesh* de Gilat-Raubenheimer [345].

Uma tabulação informativa sobre *grids* e suas eficiências, junto com descrições úteis, é apresentada por Moreno e Soler [346], que enfatizaram a geração de diferentes conjuntos de *grids* regulares usando uma combinação de deslocamentos e simetria.

Integrais sobre a zona de Brillouin podem ser substituídas por integrais somente sobre a zona de Brillouin irredutível. Operações de simetria podem ser usadas para reduzir o

número de cálculos. Exemplos excelentes são as redes de Monkhorst-Pack aplicadas a cristais cúbicos, onde existem 48 operações de simetria, de modo que a zona de Brillouin irredutível possui 1/48 do volume da zona de Brillouin total. O conjunto definido por $N_i = 2$ possui $2^3 = 8$ pontos na Zona de Brillouin, que se reduzem a um único ponto na zona de Brillouin irredutível. Similarmente, $N_i = 4$ produz 64 pontos na zona de Brillouin que são reduzidos a dois. $N_i = 6$ leva a 216 pontos, que na zona irredutível se convertem em 10 pontos. O conjunto de 10 pontos é suficiente para quase todos os cálculos feitos em materiais semicondutores.

No caso dos metais, existem questões importantes sobre a amostragem eficiente dos estados desejados na ZB. A superfície de Fermi desempenha papel especial em todas as propriedades e a integração sobre estados deve ter em conta a rápida variação da função de Fermi-Dirac de um a zero quando $\mathbf{k}$ muda. Esta variação desempenha papel decisivo em todos os cálculos de somatórios sobre estados ocupados para quantidades totais (por exemplo, densidade eletrônica total, energia, força, etc.), e somas sobre estados ocupados e vazios para funções resposta e funções espectrais.

O método do tetraedro [347, 348, 349, 350] é bastante usado para representar a superfície de Fermi. Se os autovalores e vetores são conhecidos em um conjunto de pontos de *grid*, a variação entre os pontos de *grid* pode ser sempre aproximada por uma interpolação usando tetraedros. Isto é particularmente útil porque podem ser usados tetraedros para preencher todo o espaço em qualquer *grid*. O procedimento mais simples é uma interpolação linear entre os valores conhecidos nos vértices, mas esquemas de ordem mais elevada podem ser usados para *grids* especiais. Métodos de tetraedro são muito importantes no cálculo de propriedades de metais de transição, terras raras, etc., para os quais as superfícies de Fermi são intrincadas.

A.7.3 Densidade de estados

Uma quantidade importante para muitos propósitos é a densidade de estados (*Density Of States* - DOS) por unidade de energia E (e por unidade de volume Ω em materiais *bulk*):

$$\rho(E) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{i,\mathbf{k}} \delta(\varepsilon_{i\mathbf{k}} - E) = \frac{\Omega_{\mathrm{CP}}}{(2\pi)^3} \int_{\mathrm{ZB}} \delta(\varepsilon_{i\mathbf{k}} - E) d\mathbf{k}. \tag{A.213}$$

No caso de estados de partículas independentes, onde $\varepsilon_{i\mathbf{k}}$ indica a energia de um

elétron (ou fônon), a Eq. (A.213) dá o número de estados de partícula independentes por unidade de energia. Quantidades como o calor específico envolvem excitações de elétrons que não mudam o número de partículas. Para suscetibilidades de partícula independente, a parte imaginária é dada por elementos de uma matriz vezes uma densidade de estados conjunta, ou seja, um somatório duplo sobre bandas i e j e uma soma simples sobre $\mathbf{k}$ por causa da conservação do momentum, em função da diferença de energias $E = \varepsilon_i - \varepsilon_j$.

É fácil mostrar que a DOS possui pontos críticos, ou singularidades de van Hove, onde $\rho(E)$ possui formas analíticas que dependem apenas da dimensão espacial. Em três dimensões, cada banda deve possuir singularidades do tipo inverso da raiz quadrada nos seus máximos, mínimos e pontos de sela.

A densidade de estados é um conceito matemático útil que permite substituir uma integração sobre a zona de Brillouin por uma integração na energia. Também serve para analisar visualmente a estrutura eletrônica. Características tais como a largura da banda de valência, o *gap* de energia em materiais isolantes e o número e intensidade das principais características são valiosos para a interpretação qualitativa de dados espectroscópicos. A análise da DOS pode ajudar também na compreensão das mudanças na estrutura eletrônica causadas, por exemplo, por uma pressão externa.

Existe uma variedade de técnicas numéricas para o cálculo da densidade de estados. A mais simples se baseia num alargamento gaussiano dos níveis de energia de cada banda, seguido por uma amostragem de histograma. Este método não reproduz traços característicos como singularidades de van-Hove, mas produz geralmente uma forma satisfatória para a densidade de estados mesmo quando são usados poucos pontos na ZB.

Métodos mais precisos são baseados em interpolações lineares ou quadráticas das bandas de energia entre os pontos de referência na zona de Brillouin. A técnica mais popular e confiável, baseada na interpolação do tetraedro, não é muito apropriada para o *grid* de Monkhorst-Pack. Um esquema de interpolação linear simplificado foi desenvolvido por Ackland [351], utilizando paralelepípedos formados pelos pontos do conjunto de Monkhorst-Pack, seguido pela amostragem de histograma do conjunto resultante de energias de banda.

Densidades de estado locais (*Local Density of States* - LDOS) e parciais (*Partial Density of States* - PDOS) podem fornecer dados qualitativos para a análise da estrutura eletrônica. A LDOS mostra quais átomos no sistema contribuem para os estados eletrônicos nas várias regiões do espectro de energia. A densidade de estados parcial, por sua vez, melhora mais ainda esses resultados separando essas contribuições de acordo

com o momento angular dos estados. É muitas vezes útil saber se os principais picos na densidade de estados possuem caráter s, p ou d. As análises LDOS e PDOS dão uma indicação da natureza da hibridização eletrônica do sistema, da origem das principais características nos espectros óptico e de fotoelétrons por raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS), etc.

Cálculos de densidade de estados parcial são baseados em análises populacionais de Mulliken, as quais permitem calcular a contribuição para cada banda de energia oriunda de um dado orbital atômico. A soma dessas contribuições sobre todas as bandas produz uma densidade parcial ponderada.

A.8 Pseudopotenciais

A.8.1 Ondas planas ortogonalizadas e pseudopotenciais

As propriedades de espalhamento de um potencial esférico localizado para qualquer energia ε podem ser formuladas em termos do desvio de fase da função de onda, $\eta_l(\varepsilon)$, o qual determina a seção de choque e todas as propriedades da função de onda fora da região de interação, as quais são invariantes sob desvios de fase que são múltiplos inteiros de 2π. A idéia básica dos pseudopotenciais é escolher um potencial simples que reproduza a interação de uma onda plana com um potencial produzindo desvios de fase desse tipo. Nos anos 50, Antoncik, Phillips e Kleinman [352, 353, 354] ressuscitaram a idéia de pseudopotencial lançada por Hellmann nos anos 30 [102, 103], mostrando que o método de ondas planas ortogonalizadas (*Orthogonalized Plane Wave* - OPW) pode ser posto na forma de equações somente para os estados de valência envolvendo um fraco potencial efetivo. Ao concluírem que as estruturas de bandas de metais e semicondutores com ligações *sp* pode ser descrita acuradamente por uns poucos coeficientes empíricos, Antoncik, Phillips e Kleinman abriram as portas para o entendimento básico de um enorme conjunto de propriedades de metais e semicondutores com esse tipo de ligação.

A maior parte dos cálculos de pseudopotenciais atualmente feitos baseia-se em potenciais *ab initio* de norma conservada (*Norm-Conserving*), que são, em larga medida, um retorno aos potenciais de Fermi e Hellmann com diferenças importantes. Exigir a conservação da norma é o passo chave para se construir bons pseudopotenciais, capazes de operar nos mais diversos ambientes (átomo, íon, molécula, cristais, etc.). Quando um pseudopotencial satisfaz esta condição, diz-se que o mesmo é transferível. Tal abordagem foi estendida por Blöchl [355] e Vanderbilt [356], que mostraram ser possível o uso de

funções auxiliares localizadas para definir pseudopotenciais ultramacios (*Ultrasoft Pseudopotentials*). Ao expressar a pseudofunção como a soma de uma parte suave com uma parte que varia rapidamente em torno do caroço, a precisão dos pseudopotenciais de norma conservada pode ser aumentada enquanto, ao mesmo tempo, os cálculos tornam-se menos onerosos (às custas de um aumento na complexidade computacional dos programas).

Em tempos recentes, surgiu o método da onda aumentada projetora (*Projector Augmented Wave* - PAW), que é uma reformulação do método da onda plana ortogonalizada (OPW) numa forma que é particularmente apropriada para cálculos DFT de energias totais e forças. As funções de onda de valência são escritas como uma soma de funções suaves mais funções de caroço, as quais levam a uma equação de autovalores generalizada como acontece na abordagem OPW. Diferente dos pseudopotenciais, no entanto, o método PAW retém o conjunto completo de funções de caroço eletrônicas juntamente com as partes suaves das funções de valência. Elementos de matriz envolvendo funções de caroço são tratados usando esferas *muffin-tin* como nos demais métodos de onda aumentada, mas sem a desvantagem no que se refere ao cálculo de forças.

O conceito de pseudopotencial não se limita a reproduzir cálculos considerando todos os elétrons dentro da aproximação de partículas independentes, como ocorre na aproximação DFT de Kohn-Sham. De fato, o problema original de substituir os efeitos dos elétrons de caroço por um potencial efetivo apresenta um desafio maior, pois não se vislumbra como tal aproximação pode ser feita numa verdadeira teoria de muitos corpos levando em conta o fato de que todos os elétrons são indistinguíveis. É necessário um novo *insight* para descrever os efeitos dos caroços além da aproximação dos elétrons independentes.

A formulação OPW original [100] é uma abordagem geral para a construção de funções de base para estados de valência com a forma:

$$\chi_{\mathbf{q}}^{\mathrm{OPW}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \left\{ \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) - \sum_c \left[\int [u_c(\mathbf{r}')]^* \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] u_c(\mathbf{r}) \right\}. \tag{A.214}$$

É fácil ver que $\chi_{\mathbf{q}}^{\mathrm{OPW}}$ é ortogonal a cada função u_c. As funções $u_c(\mathbf{r})$ (funções de caroço) não são especificadas aqui, mas devem ser localizadas em torno de cada núcleo atômico do sistema estudado. Escolhendo bem essas funções, a Eq. (A.214) divide a função em uma parte suave mais uma parte localizada. Em um cristal, uma função suave pode ser representada convenientemente através de ondas planas, o que sugere que pode ser prático tentar aproximar a autofunção em um sistema periódico através de uma

combinação linear de umas poucas ondas planas com uma combinação linear de poucas funções centradas em torno de cada núcleo e obedecendo a equações de onda do tipo:

$$-\frac{\nabla^2 u_c(\mathbf{r})}{2} + (V_c(r) - E_c)\, u_c(\mathbf{r}) = 0, \tag{A.215}$$

O potencial V_c e as funções u_c são escolhidos de modo a otimizar a resolução do problema. Com esta ampla definição presente em sua formulação original, a abordagem OPW é precursora de todos os métodos de pseudopotencial e PAW. Esses novos métodos envolvem novas idéias e escolhas adequadas para as funções e suas operações, o que produziu importantes avanços no estudo moderno de estruturas eletrônicas. É interessante considerar a forma ortogonalizada para os estados de valência em um átomo, onde o estado é indicado pelos números quânticos lm, bem como as funções que lhe são adicionadas:

$$\psi^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r}) = \bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r}) + \sum_{c(l,m)} B_{c(l,m)} u_{c(l,m)}(\mathbf{r}), \tag{A.216}$$

onde ψ^{V}_{lm} é a função de valência, $\bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}$ é a parte suave. O somatório sobre as funções de caroço inclui apenas funções com números quânticos lm (o que é denotado pelo índice $c(l,m)$). Todas essas quantidades podem ser escritas em termos das ondas planas ortogonalizadas através de transformadas de Fourier:

$$\psi^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r}) = \int c_{lm}(\mathbf{q}) \chi^{\mathrm{OPW}}_{\mathbf{q}} d\mathbf{q}, \tag{A.217}$$

$$\bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int c_{lm}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) d\mathbf{q}, \tag{A.218}$$

$$B_{c(l,m)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int c_{lm}(\mathbf{q}) \left\{ \int \left[u_{c(l,m)}(\mathbf{r}')\right]^* \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right\} d\mathbf{q}. \tag{A.219}$$

A forma mais simples de resolver o problema da escolha dos $u_{c(l,m)}$ é fazer estas funções coincidirem com os orbitais de caroço $u_{c(l,m)}(\mathbf{r}) = \psi_{c(l,m)}(\mathbf{r})$, de modo que os $\psi_{c(l,m)}(\mathbf{r})$ são os autoestados de mais baixa energia do hamiltoniano. Como os estados de valência $\psi^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r})$ devem ser ortogonais aos estados de caroço, $\psi^{\mathrm{C}}_{lm}(\mathbf{r})$, a parte radial da função $\psi^{\mathrm{V}}_{l}(r)$ deve possuir um número de nós igual ao número de orbitais de caroço com o mesmo momento angular. Pode-se mostrar que a escolha $u_{c(l,m)} = \psi^{\mathrm{C}}_{lm}$ leva a funções suaves $\bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r})$ que não possuem nós radiais, ou seja, são mais suaves ainda que $\psi^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r})$. Além disso, muitas

vezes os estados de caroço podem ser escolhidos de modo a serem os mesmos em átomos, moléculas e sólidos.

O conjunto de OPWs não é ortonormal e cada onda possui uma norma menor que a unidade, o que significa que as equações para os OPWs possuem a forma de um problema de autovalores generalizado com uma matriz de *overlap*.

A transformação de pseudopotencial de Phillips e Kleinman [354], e Antoncik (PKA) [352, 353] é obtida a partir da equação original para autofunções de valência:

$$\hat{H}\psi^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V(\mathbf{r})\right]\psi^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r}) = \varepsilon^{\mathrm{V}}_{l}\psi^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r}), \tag{A.220}$$

onde V é o potencial efetivo total, que leva a uma equação para as funções suaves $\bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r})$:

$$\hat{H}^{\mathrm{PKA}}\bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r}) \equiv \left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}^{\mathrm{PKA}}\right]\bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r}) = \varepsilon^{\mathrm{V}}_{l}\bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r}), \tag{A.221}$$

onde:

$$\hat{V}^{\mathrm{PKA}} = V(\mathbf{r}) + \hat{V}^{\mathrm{R}}. \tag{A.222}$$

$\hat{V}^{\mathrm{R}}$ é um operador não-local que atua sobre $\bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r})$:

$$\hat{V}^{\mathrm{R}}\bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r}) = \sum_{c(l,m)} \left(\varepsilon^{\mathrm{V}}_{l} - \varepsilon^{\mathrm{C}}_{c(l,m)}\right) \left\langle \psi^{\mathrm{C}}_{c(l,m)}(\mathbf{r}) \mid \bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r})\right\rangle \psi^{\mathrm{C}}_{c(l,m)}(\mathbf{r}). \tag{A.223}$$

$\hat{V}^{\mathrm{R}}$ é repulsivo, uma vez que a Eq. (A.223) é escrita em termos das energias $\varepsilon^{\mathrm{V}}_{l} - \varepsilon^{\mathrm{C}}_{c(l,m)}$, que são sempre positivas. Além disso, um potencial nuclear atrativo mais forte leva a estados de caroço mais profundos, de modo que a Eq. (A.223) se torna mais repulsiva. Esta tendência foi apontada por Phillips, Kleinman e Antoncik e derivada em uma forma muito geral como o teorema do cancelamento por Cohen e Heine [357]. Logo $\hat{V}^{\mathrm{PKA}}$ é muito mais fraco que o potencial original V, mas assume a forma de um complicado operador não-local. Além disso, as pseudofunções suaves $\bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r})$ não são ortonormais porque a função completa $\psi^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r})$ também inclui uma soma sobre orbitais de caroço. Logo a solução da equação para o pseudopotencial é um problema de autovalores generalizado. Mais ainda, como os estados de caroço ainda estão presentes na definição dada pela Eq. (A.223), esta transformação não produz um pseudopotencial suave.

Todas as vantagens da transformação de pseudopotencial são realizadas usando ao mesmo tempo as propriedades formais do pseudopotencial $\hat{V}^{\mathrm{PKA}}$ e o fato de que as mesmas propriedades de espalhamento podem ser obtidas com diferentes potenciais. Logo o pseudopotencial pode ser escolhido de modo a se tornar muito mais suave e fraco que o potencial original V tirando vantagem da não-unicidade dos pseudopotenciais.

Muito embora o operador de potencial seja um ente matemático mais complicado que um potencial local simples, o fato dele ser mais fraco e suave (o que significa que pode ser expandido em poucas componentes de Fourier) possui grandes vantagens, conceitual e computacionalmente. Em particular, este operador resolve a aparente contradição entre o fato de as bandas de valência $\varepsilon^{\mathrm{V}}_{n\mathbf{k}}$ possuírem uma variação com $\mathbf{k}$ parecida com a existente para elétrons livres e o fato das funções de onda $\psi^{\mathrm{V}}_{n\mathbf{k}}$ possuírem características bastante distintas das dos elétrons livres em virtude de sua ortogonalidade em relação aos estados de caroço. A solução do problema é que as bandas são determinadas pela equação secular para as funções $\bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{n\mathbf{k}}$ (suaves, quase de elétron livre) que envolvem o pseudopotencial fraco $\hat{V}^{\mathrm{PKA}}$.

Baseada na teoria do espalhamento, na transformação das equações OPW e no teorema do cancelamento, a teoria dos pseudopotenciais tornou-se um campo fértil para a criação de novos métodos e *insights* sobre a estrutura eletrônica de moléculas e sólidos. Existem duas abordagens principais no método: (1) definir pseudopotenciais iônicos, que levam a uma situação na qual apenas os elétrons de valência interagem; (2) definir um pseudopotencial total que inclui efeitos dos demais elétrons de valência. A primeira abordagem é a mais geral, uma vez que os pseudopotenciais iônicos são mais transferíveis. A segunda é muito útil para descrever acuradamente as bandas se estas são tratadas como potenciais empíricos ajustáveis; pseudopotenciais empíricos desempenharam um importante papel na compreensão das estruturas eletrônicas [358, 359] e são úteis para ajudar a compreender as bandas em uma base de ondas planas.

No caso de um potencial iônico, o núcleo e os elétrons de caroço são substituídos por um potencial esfericamente simétrico, e os momentos angulares l e m podem ser tratados separadamente, o que leva a pseudopotenciais modelo l-dependentes não locais $V_l(r)$. Fora da região de caroço, o potencial possui a forma $Z_{\mathrm{ÍON}}/r$, ou seja, o potencial de Coulomb resultante da superposição dos potenciais nuclear e eletrônico de caroço. Na região de caroço, o potencial deve ser repulsivo [357] em um grau que depende do momento angular l, como fica claro da Eq. (A.223). A dependência em l significa que, em geral, um pseudopotencial é um operador não-local que pode ser escrito numa forma "semilocal":

$$\hat{V}_{\mathrm{SL}} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \, V_l(r) \, \langle Y_{lm}|, \tag{A.224}$$

onde $Y_{lm} = P_{lm}(\cos\theta)\exp(im\varphi)$. Esse termo é chamado de semilocal (SL) por ser não-local nas variáveis angulares mas local na variável r. Quando atua sobre uma função $f(r, \theta', \varphi')$, o efeito de $\hat{V}_{\mathrm{SL}}$ é:

$$\hat{V}_{\mathrm{SL}} f(r, \theta', \varphi') = \sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) V_l(r) \int Y_{lm}(\theta', \varphi') f(r, \theta', \varphi') d(\cos\theta') d\varphi'. \tag{A.225}$$

Toda a informação se encontra nas funções radiais $V_l(r)$ ou em suas transformadas de Fourier. O cálculo de uma estrutura eletrônica envolve o cálculo dos elementos da matriz associada ao operador $\hat{V}_{\mathrm{SL}}$ entre os estados ψ_{lm} e $\psi_{l'm'}$:

$$\langle \psi_{lm}| \, \hat{V}_{\mathrm{SL}} \, |\psi_{l'm'}\rangle = \int \psi^*_{lm}(r, \theta, \varphi) \left[\hat{V}_{\mathrm{SL}} \psi_{l'm'}(r, \theta, \varphi) \right]_{r,\theta,\varphi} dr. \tag{A.226}$$

Há duas maneiras de definir os potenciais:

- Potenciais empíricos ajustados através de dados atômicos ou de estado sólido. As formas simples são os modelos de caroço vazio [360] e poço quadrado [361, 362, 363]. Neste último caso, os parâmetros são ajustados a dados atômicos para cada l e tabulados para vários elementos por Animalu e Heine [362, 363].

- Potenciais *ab initio* construídos para ajustar as propriedades de valência calculadas para o átomo. O surgimento dos pseudopotenciais de norma conservada forneceu uma maneira direta de criar tais potenciais transferíveis para cálculos em moléculas e sólidos.

A.8.2 Pseudopotenciais de norma conservada

Pseudopotenciais gerados através de cálculos atômicos são chamados de *ab initio* por não serem obtidos a partir de ajuste experimental. O conceito de conservação de norma tem lugar especial no desenvolvimento de pseudopotenciais *ab initio*. De uma vez só ele simplifica a aplicação dos pseudopotenciais e os torna mais acurados e transferíveis. Em contraste com a aproximação PKA (onde as equações foram formuladas em termos da parte suave da função de valência $\bar{\psi}^{\mathrm{V}}_{lm}(\mathbf{r})$, a qual deve receber a adição de uma outra função, ver Eq. (A.222)), pseudofunções norma conservada $\psi^{\mathrm{PS}}(\mathbf{r})$ são normalizadas e são soluções de um potencial modelo escolhido para reproduzir as propriedades de valência

de um cálculo para todos os elétrons do sistema. Para aplicações de pseudopotenciais a sistemas complexos, como moléculas, *clusters*, sólidos, etc., as pseudofunções de valência devem satisfazer as condições de ortonormalidade:

$$\left\langle \psi_{lm}^{\sigma,\mathrm{PS}} \,\middle|\, \psi_{l'm'}^{\sigma',\mathrm{PS}} \right\rangle = \delta_{ll'}\delta_{mm'}\delta_{\sigma\sigma'}, \tag{A.227}$$

de modo que a equação de Kohn-Sham conserva sua forma:

$$(\hat{H}_{\mathrm{KS}}^{\sigma,\mathrm{PS}} - \varepsilon_l^{\sigma})\psi_{lm}^{\sigma,\mathrm{PS}}(\mathbf{r}) = 0, \tag{A.228}$$

onde:

$$\hat{H}_{\mathrm{KS}}^{\sigma,\mathrm{PS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{\mathrm{EXT}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho^{e,\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + V_{\mathrm{XC}}^{\sigma}(\mathbf{r}), \tag{A.229}$$

com V_{XC}^{σ} dado pelas Eqs. (A.189). $\hat{V}_{\mathrm{EXT}}$ é dado pelo pseudopotencial.

Existe uma divisão tradicional de pseudopotenciais entre pseudopotenciais de forma consistente [364, 365] e pseudopotenciais de norma conservada [185]. O ponto de partida para definir pseudopotenciais de norma conservada é a lista de exigências para um bom pseudopotencial *ab initio*, dada por Hamann, Schluter e Chiang (HSC) [185]:

1. Os autovalores de energia determinados a partir de pseudopotenciais e a partir de um cálculo para todos os elétrons (doravante cálculo exato. As funções de onda obtidas desta forma também serão chamadas aqui de funções de onda exatas) devem ser os mesmos para uma dada configuração atômica de referência.

2. Funções de onda determinadas a partir de pseudopotenciais e a partir de cálculos exatos devem ser praticamente iguais para raios maiores que um certo raio de caroço R_c.

3. As derivadas logarítmicas das pseudofunções e das funções de onda calculadas de modo exato devem ser (por construção) iguais para um raio maior que R_c.

4. A carga integrada de $r = 0$ até $r = R_c$ deve ser a mesma tanto para funções de onda exatas como para pseudofunções (conservação da norma).

5. As derivadas primeiras em relação à energia das derivadas logarítmicas das funções de onda exatas e das pseudofunções devem ser praticamente iguais para $r = R_c$.

De 1 e 2 segue-se que os pseudopotenciais de norma conservada reproduzem o potencial atômico fora da região de caroço de raio R_c. Isto porque o potencial é determinado

de modo único (exceto por uma constante que é determinada se o potencial é zero no infinito) pela função de onda e pela energia ϵ, que não precisa ser uma autoenergia. O ponto 3 é necessário uma vez que a função de onda $\psi_l(r)$ e sua derivada radial $\psi_l'(r)$ são contínuas em R_c para qualquer potencial suave, e se deseja reproduzir do modo mais fiel possível as condições de contorno da função de onda exata sobre a esfera de raio R_c, assegurando a semelhança entre a pseudofunção de onda e a função de onda exata. A derivada logarítmica adimensional D_l é definida por:

$$D_l(\varepsilon, r) \equiv r\psi_l'(\varepsilon, r)/\psi_l(\varepsilon, r) = r\frac{d}{dr}\ln\psi_l(\varepsilon, r). \tag{A.230}$$

Dentro da esfera de raio R_c o pseudopotencial e o pseudo-orbital radial $\psi_l^{\sigma,\mathrm{PS}}(r)$ diferem de seus contrapartes obtidos através de cálculos para todos os elétrons. No entanto, o ponto 4 impõe a restrição:

$$Q_l = \int_0^{R_c} |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{R_c} \left|\psi_l^{\mathrm{PS}}(r)\right|^2 r^2 dr. \tag{A.231}$$

A conservação de Q_l assegura que: (a) a carga total na região de caroço está correta e (b) o pseudo-orbital normalizado é igual ao verdadeiro orbital para $r > R_c$ (em contraste com o orbital suave $\bar{\psi}_l^{\mathrm{V}}(r)$) que é igual ao verdadeiro orbital para $r > R_c$ somente se não for normalizado). Aplicadas a uma molécula ou a um sólido, essas condições garantem que o pseudo-orbital é correto na região $r > R_c$ entre os átomos, onde ocorrem as ligações, e também que o potencial para $r > R_c$ é igual ao obtido via cálculo para todos os elétrons, uma vez que o potencial fora de uma distribuição de carga esfericamente simétrica depende somente da carga total no interior da esfera.

O ponto 5 é uma etapa crucial na direção de construir um bom pseudopotencial, ou seja, um pseudopotencial que possa ser gerado em um ambiente simples como o de um átomo esférico e usado em um outro ambiente mais complicado. Em uma molécula ou sólido, as funções de onda e autovalores mudam e um pseudopotencial satisfazendo o ponto 5 reproduzirá as alterações nos autovalores até termos de primeira ordem (lineares) na mudança do potencial autoconsistente. À primeira vista, porém, não é óbvio como satisfazer a condição que as primeiras derivadas em relação à energia das derivadas logarítmicas, $dD_l(\varepsilon, r)/d\varepsilon$, sejam iguais para as funções e pseudofunções de onda eletrônicas para $r = R_c$ e para a energia ε_l escolhida para a construção do pseudopotencial de momento angular l.

O avanço devido a HSC [185] e outros [364, 365] foi mostrar que o ponto 5 está implícito no ponto 4. Esta condição de conservação de norma pode ser derivada de modo direto. A equação radial para um átomo esférico ou íon pode ser escrita como:

$$-\frac{1}{2r}\frac{d^2(r\psi_l(\varepsilon,r))}{dr^2}+\left[\frac{l(l+1)}{2r^3}+\frac{V_{\rm ef}(r)-\varepsilon}{r}\right]\psi_l(\varepsilon,r)=0. \tag{A.232}$$

Definindo a variável $x_l(\varepsilon,r)$:

$$x_l(\varepsilon,r)\equiv\frac{d}{dr}\ln\left[r\psi_l(\varepsilon,r)\right]=\frac{1}{r}\left[D_l(\varepsilon,r)+1\right], \tag{A.233}$$

pode-se mostrar, a partir da Eq. (A.232), que, para um dado raio R:

$$\frac{\partial}{\partial\varepsilon}x_l(\varepsilon,R)=-\frac{1}{\left[R\psi_l(\varepsilon,R)\right]^2}Q_l(R), \tag{A.234}$$

ou:

$$\frac{\partial}{\partial\varepsilon}D_l(\varepsilon,R)=-\frac{R}{\left[R\psi_l(\varepsilon,R)\right]^2}Q_l(R). \tag{A.235}$$

Isto prova imediatamente que se $r\psi_l(\varepsilon,r)$ possui a mesma magnitude que a função de onda para um cálculo incluindo todos os elétrons em $r=R_c$ e obedece à conservação da norma (mesmo Q_l), então a primeira derivada em relação à energia da derivada logarítmica $D_l(\varepsilon,R)$ é igual tanto para a pseudofunção como para a função de onda verdadeira. Isto também significa que o pseudopotencial que conserva a norma possui o mesmo desvio de fase para espalhamento que a função de onda calculada para todos os elétrons possui até termos de primeira ordem na energia. Logo, as propriedades de espalhamento do pseudopotencial e do potencial real possuem a mesma variação até termos lineares na energia quando transferidos para outro sistema.

A geração de um pseudopotencial se inicia com o cálculo usual para todos os elétrons em um átomo. Cada estado lm é tratado independentemente exceto pelo fato de o potencial total ser calculado de modo autoconsistente para uma certa aproximação de troca e correlação e para a configuração atômica considerada. O próximo passo é identificar os estados de valência e gerar os pseudopotenciais $V_l(r)$ e os pseudo-orbitais $\psi_l^{\rm PS}(\varepsilon,r)$. O procedimento varia conforme a abordagem, mas em cada caso a primeira coisa feita é determinar um pseudopotencial total blindado atuando sobre os elétrons de valência no átomo. A blindagem deste pseudopotencial é então removida subtraindo do potencial

total a soma dos potenciais de troca e correlação e de Hartree (este último definido como $\int \frac{\rho^{e,\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$).

É útil separar os pseudopotenciais iônicos em uma parte local (independente de l) mais termos não locais:

$$V_l(r) = V_{\mathrm{LOCAL}}(r) + \delta V_l(r). \tag{A.236}$$

Como os autovalores e os orbitais são os mesmos para os "pseudo-elétrons" e para os elétrons reais quando $r > R_c$, cada potencial $V_l(r)$ iguala (se $r > R_c$) o potencial local (independente de l) calculado incluindo todos os elétrons explicitamente, sendo que $V_l(r) \to -Z_{\mathrm{ION}}/r$ para $r \to \infty$. Logo, $\delta V_l(r) = 0$ para $r > R_c$ e todos os efeitos de longo alcance do potencial coulombiano são incluídos no potencial local $V_{\mathrm{LOCAL}}(r)$. Finalmente, o operador semilocal (Eq. (A.224)) pode ser escrito como:

$$\hat{V}_{\mathrm{SL}} = V_{\mathrm{LOCAL}}(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \, \delta V_l(r) \, \langle Y_{lm}|. \tag{A.237}$$

Mesmo satisfazendo a exigência da conservação da norma, ainda há liberdade de escolha na forma de $V_l(r)$ para a construção de pseudopotenciais. Não existe um pseudopotencial mais apropriado para qualquer elemento dado, mas podem haver muitas escolhas mais adequadas conforme o uso particular do pseudopotencial. Em geral, existem dois fatores a se levar em conta:

– Se o interesse é acurácia e capacidade de transferência, devem ser preferidos pequenos raios de corte R_c e potenciais "duros", uma vez que se quer descrever a função de onda tão bem quanto possível nas vizinhanças do átomo.

– Quando se quer descrever a função de onda com o menor número possível de funções de base (por exemplo, ondas planas), a suavidade dos pseudopotenciais é prioridade, o que implica em escolher um raio de corte R_c maior, e potenciais mais "macios".

Existem dois significados para a palavra "dureza". Um é a medida da variação no espaço real, que é quantificada pela extensão do potencial no espaço de Fourier. Em geral, potenciais "duros" descrevem as propriedades dos íons rígidos e localizados, e são mais transferíveis de um material para outro. Tentativas de tornar o potencial "macio" tendem a deixar o pseudopotencial menos transferível. No entanto, existe um esforço considerável para criar pseudopotenciais acurados e transferíveis com pouca extensão no espaço de Fourier [366].

O segundo significado é uma medida da capacidade dos pseudoelétrons descreverem a resposta do sistema a uma mudança do meio [367, 368, 369]. A conservação da norma garante que os estados eletrônicos do átomo possuem a primeira derivada com respeito à mudanças na energia correta. Este significado de "dureza" é uma medida da fidelidade da resposta a uma mudança no potencial. Potenciais podem ser testados usando perturbações esféricas (mudança de carga, estado, potencial radial). Goedecker e Maschke [367] realizaram uma análise interessante em termos da resposta da densidade de carga na região de caroço, o que é relevante para cálculos DFT e para a condição de conservação da norma. Também foram feitos testes com perturbações não-esféricas (como a polarizabilidade em um campo elétrico, cfr. [369]).

Após a escolha do tipo de pseudopotencial que será utilizado, devem ser ajustados os parâmetros de raio de corte (R_c) para cada orbital de valência do elemento estudado, o que irá depender da aplicação que se tem em vista. Por exemplo, se o objetivo for realizar um cálculo para o cristal de Si puro, é mais adequado escolher um valor relativamente grande para R_c. Quanto maior for R_c, menor será o número de ondas planas necessárias para representar a pseudofunção de onda no cálculo autoconsistente. Se o objetivo for misturar Si com outro tipo de átomo, como o oxigênio (o oxigênio possui um potencial que varia rapidamente perto do seu caroço atômico, o que torna mais apropriado usar em sua descrição funções reais gaussianas do que conjuntos de ondas planas), é recomendável adotar um pseudopotencial mais "duro", ou com valor menor de R_c. Dessa forma, o pseudopotencial se aproximará mais do potencial real. O fato de ser necessária uma expansão com um número maior de ondas planas não é problema, uma vez que o oxigênio já exige, normalmente, um número grande de ondas planas para ser bem descrito.

Exemplos de pseudopotenciais [185] para o átomo de Mo são mostrados na Fig. 100. Uma abordagem similar foi adotada por Bachelet, Hamann e Schlüter [370] (BHS) para construir pseudopotenciais para todos os elementos do H ao Po na forma de uma expansão de gaussianas com coeficientes tabulados. Esses potenciais foram calculados a partir de uma forma inicial do potencial e variando vários parâmetros até que a função de onda apresentasse as propriedades desejadas, uma abordagem também seguida por Vanderbilt [371]. Um procedimento mais simples foi desenvolvido por Christiansen *et al.* [364] e Kerker [372], os quais definem uma pseudo-função de onda com as propriedades desejadas para cada l e invertem numericamente a equação de Schrödinger para encontrar o potencial $V_l(r)$.

Uma das considerações importantes para várias circunstâncias é fazer a função de

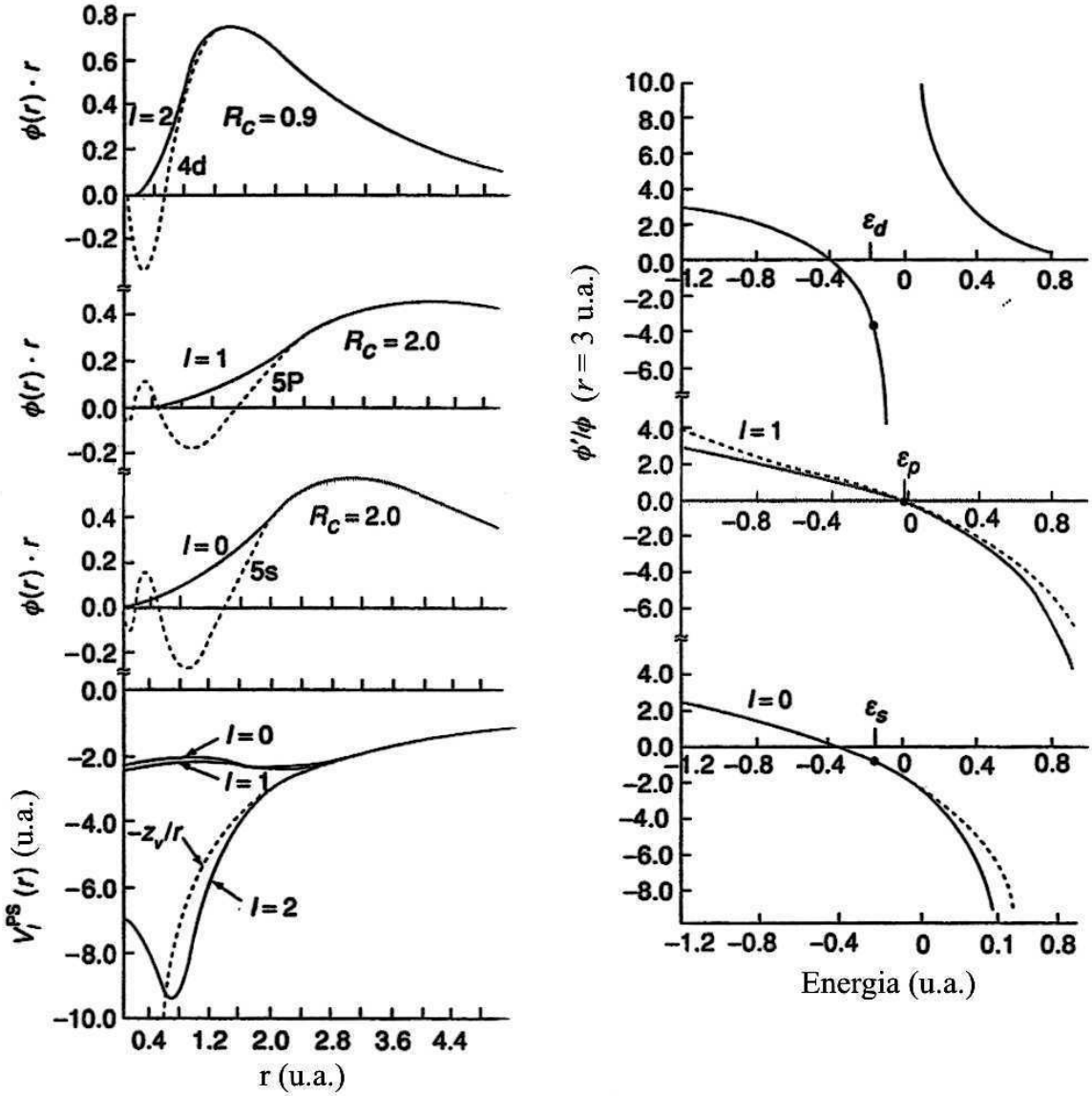


Figura 100: Exemplos de pseudopotenciais de norma conservada, pseudofunções e derivadas logarítimicas para o Mo. À esquerda, embaixo: $V_l(r)$ em Rydbergs para $l = 0, 1, 2$ em comparação com Z_{fON}/r (tracejado). Acima, à esquerda: funções de onda radiais para estados de valência resultantes de um cálculo incluindo explicitamente todos os elétrons, $\phi_l(r) = r\psi_l(r)$, e pseudofunções de norma conservada. Lado direito: derivada logarítmica do pseudopotencial em comparação com o cálculo atômico *full*; os pontos indicam as energias, ε, para as quais é feito ajuste. A derivada com respeito à energia também é correta por causa da condição de conservação da norma [185].

onda tão suave quanto possível, o que permite reduzir o número de funções de base (por exemplo, o número de componentes de Fourier). Os potenciais BHS [370] geralmente são usados como padrão comparativo, mas infelizmente são "duros", exigindo mais componentes de Fourier que outros potenciais. Troullier e Martins [373] estenderam o método de Kerker usando um polinômio de ordem elevada e ajustando mais derivadas da função de onda, tornando os pseudopotenciais mais suaves. A Fig. 101 mostra uma comparação de diferentes pseudopotenciais para o carbono, com as formas tanto no espaço real como no espaço recíproco. Os fatores de forma $V_l(q)$ entram diretamente nos cálculos de ondas planas e sua extensão no espaço de Fourier determina o número de ondas planas necessárias para que haja convergência. Alguns autores propuseram formas de tornar os potenciais mais suaves para reduzir o tempo de cálculo. Uma das abordagens [366, 374] é minimizar a energia cinética da pseudofunção explicitamente para o raio de caroço escolhido.

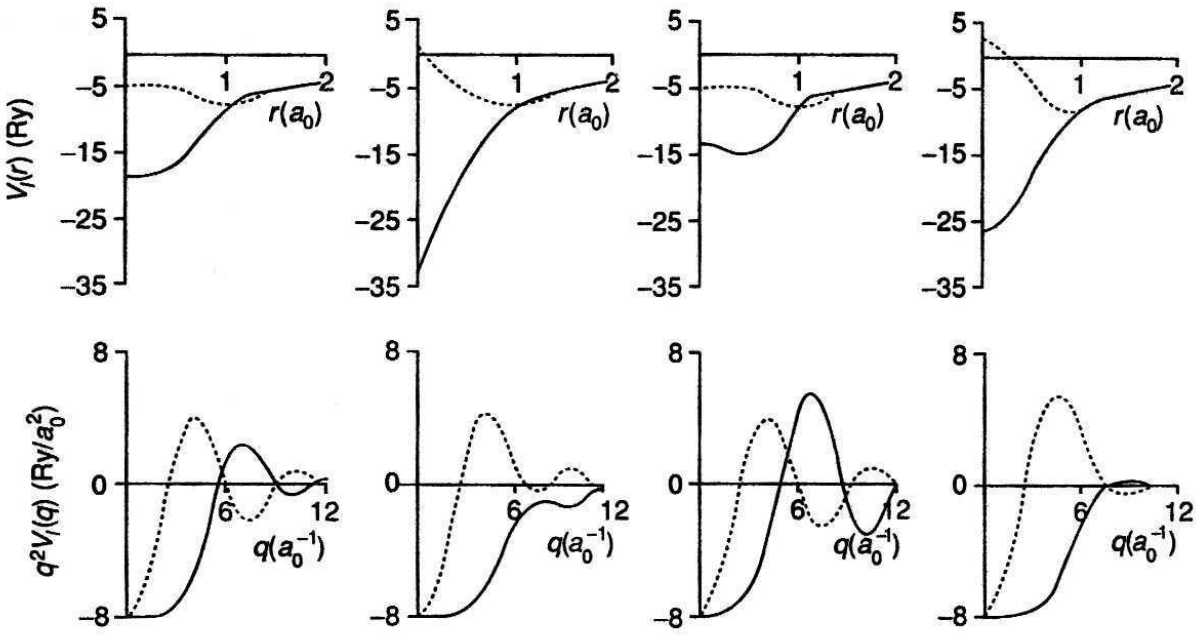


Figura 101: Comparação de pseudopotenciais para o carbono (linha pontilhada para orbital s e linha sólida para orbital p) no espaço real e no espaço recíproco, ilustrando as grandes variações nos potenciais de norma conservada que possuem os mesmos desvios de fase para as energias escolhidas. Da esquerda para a direita, pseudopotenciais gerados usando os procedimentos de: Troullier e Martins [373]; Kerker [372]; Hamann, Schlüter e Chiang [185]; Vanderbilt [371]. Retirado de Troullier e Martins [373].

Efeitos relativísticos importantes nas regiões mais profundas no interior do átomo, perto do núcleo, podem ser incorporados aos pseudopotenciais. As conseqüências desses efeitos (desvios por causa de efeitos relativísticos escalares, interações *spin*-órbita) para os elétrons de valência podem ser facilmente incorporadas aos cálculos moleculares ou de estado sólido. O primeiro passo é a geração de um pseudopotencial a partir de um cálculo

relativístico para todos os elétrons do átomo tanto para $j = l+1/2$ como para $j = l-1/2$. A partir dos dois potenciais pode-se definir [370, 375]:

$$\begin{aligned} V_l &= \frac{l}{2l+1}\left[(l+1)V_{l+1/2} + lV_{l-1/2}\right], \\ \delta V_l^{\mathrm{SO}} &= \frac{2}{2l+1}\left[V_{l+1/2} + V_{l-1/2}\right]. \end{aligned} \tag{A.238}$$

Efeitos relativísticos escalares são incluíndos no primeiro termo e efeitos de *spin*-órbita são incluídos em um termo não-local de curto alcance [376, 377]:

$$\delta\hat{V}_{\mathrm{SL}}^{\mathrm{SO}} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle\, \delta V_l^{\mathrm{SO}}(r)\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}\, \langle Y_{lm}|. \tag{A.239}$$

Na construção de pseudopotenciais *ab initio* existe uma relação unívoca entre a pseudofunção de valência e o pseudopotencial total. É necessário remover a blindagem para derivar o pseudopotencial do íon a fim de garantir a transferibilidade. Infelizmente o processo de remoção da blindagem não é fácil por causa da não-linearidade do funcional de troca e correlação. Correções de caroço neste funcional podem aumentar significativamente a capacidade de transferência do pseudopotencial, mas ao preço de maior tempo de processamento. A complicação aumenta mais ainda no caso em que o funcional de troca e correlação não é local, como acontece no método de Hartree-Fock a no método EXX. Em geral, não é possível construir um potencial que mantenha a função de onda fora do raio de caroço igual à função de onda verdadeira porque efeitos não-locais se estendem para $r > R_c$ [378].

Kleinman e Bylander [379] (KB) mostraram que é possível construir um operador pseudopotencial separável, ou seja:

$$\delta\hat{V}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \sum_i \hat{f}_i(\mathbf{r})\hat{g}_i(\mathbf{r}). \tag{A.240}$$

O efeito do potencial semilocal $\delta V_l(r)$ pode ser substituído na Eq. (A.236), numa boa aproximação, por um operador separável $\delta\hat{V}_{\mathrm{NL}}$, de modo que o pseudopotencial total fica na forma:

$$\hat{V}_{\mathrm{NL}} = V_{\mathrm{LOCAL}}(r) + \sum_{lm} \frac{\left|\psi_{lm}^{\mathrm{PS}}\delta V_l(r)\right\rangle \left\langle \delta V_l(r)\psi_{lm}^{\mathrm{PS}}\right|}{\langle\psi_{lm}^{\mathrm{PS}}|\, \delta V_l(r)\, |\psi_{lm}^{\mathrm{PS}}\rangle}, \tag{A.241}$$

onde o segundo termo escrito explicitamente nas coordenadas é $\delta\hat{V}_{\mathrm{NL}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$, que está na

forma separável desejada. Quando opera sobre os estados atômicos de referência ψ_{lm}^{PS}, $\delta\hat{V}_{\mathrm{NL}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ atua da mesma forma que $\delta V_l(r)$ e pode ser considerado uma excelente aproximação do pseudopotencial sobre os estados de valência em uma molécula ou sólido.

As funções $\left\langle \delta V_l(r)\psi_{lm}^{\mathrm{PS}}\right|$ são operadores de projeção (projetores) que atuam sobre a função de onda:

$$\left\langle \delta V_l(r)\psi_{lm}^{\mathrm{PS}} \mid \psi \right\rangle = \int \left[\delta V_l(r)\psi_{lm}^{\mathrm{PS}}(\mathbf{r})\right]^* \psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \tag{A.242}$$

Os operadores de projeção são localizados no espaço, uma vez que cada operador é diferente de zero somente dentro do raio de corte R_c, onde $\delta V_l(r)$ não se anula. Isto independe da extensão da função de onda $\psi_{lm}^{\mathrm{PS}}(\mathbf{r}) = \psi_l(r)P_{lm}(\cos\theta)\exp(im\varphi)$, que possui o tamanho dos orbitais de valência ou pode mesmo representar estados não-ligados. A vantagem da forma separável é que elementos da matriz associada a $\delta V_l(r)$ utilizam apenas produtos de projetores dados pela Eq. (A.242):

$$\left\langle \psi_{lm}\right| \delta\hat{V}_{\mathrm{NL}} \left|\psi_{l'm'}\right\rangle = \sum_{l''m''} \frac{\left\langle \psi_{lm} \mid \psi_{l''m''}^{\mathrm{PS}}\delta V_{l''}(r)\right\rangle \left\langle \delta V_{l''}(r)\psi_{l''m''}^{\mathrm{PS}} \mid \psi_{l'm'}\right\rangle}{\left\langle \psi_{l''m''}^{\mathrm{PS}}\right| \delta V_{l''}(r) \left|\psi_{l''m''}^{\mathrm{PS}}\right\rangle} \tag{A.243}$$

Pode-se contrastar esta equação com a Eq. (A.226), que envolve uma integral radial para cada par de funções ψ_{lm} e $\psi_{l'm'}$. O que se consegue, portanto, é uma economia computacional que pode ser importante para sistemas com muitos elétrons. O preço que se paga é o acréscimo de um passo que pode aumentar o erro dos cálculos. Embora a operação sobre o estado atômico não seja modificada, as operações sobre outros estados com energias diferentes pode, e deve-se tomar cuidado para assegurar que não sejam introduzidos estados fantasma [380].

Tais estados fantasma surgem quando existem soluções inesperadas e indesejadas da equação pseudosecular. Usualmente, os autovalores fantasmas possuem baixas energias (entre -30 e -2 Ry), de modo que o estado fundamental resultante é, na verdade, o primeiro estado excitado. Há duas formas de checagem para estados fantasma. A primeira é analizar o gráfico do logaritmo da derivada cuidadosamente, pois um estado indesejável pode ser revelado com uma ressonância estreita nas derivadas logarítmicas para o valor da energia fantasma. Há sempre o risco, contudo, de não ser possível observar tal ressonância se a mesma ocorrer em uma escala de energia pequena em comparação com o ΔE usado para desenhar o gráfico, ou mesmo se a energia de ressonância estiver fora de escala.

O segundo método é bem mais robusto, e consiste em analisar a solução na base de Bessel. O pseudo-Hamiltoniano é diagonalizado em uma base de funções de Bessel esféricas de um modo que imita a solução que seria encontrada caso se empregassem ondas planas. Comparando as energias obtidas com os valores esperados em um cálculo exato, qualquer autovalor de energia extra corresponderá a um estado fantasma.

A remoção desses estados indesejáveis pode ser bem difícil. Por exemplo, o caso mais comum e problemático é quando existe um estado de semicaroço raso que não está sendo incluído na camada de valência. Em tal caso, escolher um único operador de projeção pode não resultar em boas propriedades de espalhamento, e a escolha de dois projetores pode produzir estados fantasmas (de fato, o estado fantasma usualmente se encontra bem perto da energia do estado de semicaroço). A melhor solução é, portanto, incluir o estado de semicaroço entre os estados de valência, o que infelizmente aumenta o custo de processamento e memória em cálculos de estado sólido.

Duas abordagens gerais foram propostas para estender o intervalo de energias sobre os quais os desvios de fase do potencial eletrônico original são descritos. Shirley e colaboradores [381] obtiveram expressões gerais que devem ser satisfeitas para que os desvios de fase estejam corretos até uma ordem arbitrária em uma expansão em potências de $(\varepsilon - \varepsilon_0)^N$ em torno da energia escolhida ε_0.

A segunda abordagem é mais fácil de implementar e é a base para posteriores generalizações que são consideradas uma promessa para trabalhos futuros sobre estrutura eletrônica. A construção dos projetores pode ser feita para qualquer energia ε_s e o procedimento pode ser generalizado de modo a satisfazer a equação de Schrödinger para mais de uma energia dados l, m [355, 356]. Se pseudofunções ψ_s são construídas a partir de cálculos para todos os elétrons com diferentes energias ε_s, pode-se formar a matriz $B_{ss'} = \left\langle \psi_s^{\mathrm{PS}} \,\middle|\, \chi_{s'}^{\mathrm{PS}} \right\rangle$, onde:

$$\chi_s^{\mathrm{PS}}(\mathbf{r}) = \left\{ \varepsilon_s - \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\mathrm{LOCAL}}(r) \right] \psi_s^{\mathrm{PS}}(\mathbf{r}) \right\}. \tag{A.244}$$

Em termos das funções:

$$\beta_s^{\mathrm{PS}} = \sum_{s'} \left[B_{ss'} \right]^{-1} \chi_{s'}^{\mathrm{PS}} \tag{A.245}$$

o operador potencial não-local generalizado pode ser escrito como:

$$\delta\hat{V}_{\mathrm{NL}} = \sum_{lm} \left[\sum_{s} \sum_{s'} B_{ss'} \left|\beta_s^{\mathrm{PS}}\right\rangle \left\langle\beta_{s'}^{\mathrm{PS}}\right| \right]_{lm} . \tag{A.246}$$

É fácil mostrar que cada ψ_s é uma solução de $\hat{H}\psi_s = \varepsilon_s\psi_s$. Com esta modificação, o pseudopotencial não-local separável pode ser generalizado de modo a concordar com o cálculo feito considerando todos os elétrons dentro de uma acurácia arbitrária sobre um intervalo de energia desejado.

A.8.3 Pseudopotenciais ultramacios

Um dos objetivos dos pseudopotenciais é criar pseudofunções tão suaves quanto possível sem perder muita acurácia. Por exemplo, em cálculos de ondas planas as funções de valência são expandidas em componentes de Fourier, e o custo do cálculo aumenta conforme uma potência do número de componentes necessárias. Logo, uma definição adequada de maximização da suavidade é minimizar no espaço de Fourier o intervalo necessário para descrever as propriedades de valência dentro de certa precisão. Pseudopotenciais de norma conservada alcançam o objetivo de acurácia, mas às custas de alguma suavidade.

Uma abordagem diferente conhecida como "pseudopotenciais ultramacios" atinge o objetivo de cálculos acurados por meio de uma transformação que reformula o problema em termos de uma função suave e uma função auxiliar que varia rapidamente em volta de cada caroço iônico. Embora as equações sejam formalmente relacionadas com as equações OPW e a construção de Phillips-Kleinman-Antoncik da subseção A.8.1, pseudopotenciais ultramacios são uma abordagem prática para resolver equações além da aplicabilidade dessas metodologias. Daremos ênfase aqui em exemplos de estados que apresentam os maiores desafios para a criação de pseudofunções acuradas e suaves: trata-se dos estados de valência no início de uma camada atômica, $1s$, $2p$, $3d$, etc. Para esses estados, a aproximação OPW não possui efeito algum, uma vez que não existem estados de caroço com o mesmo momento angular. Logo as funções de onda não possuem nós e se estendem para dentro da região de caroço. A representação acurada por pseudofunções de norma conservada requer que elas sejam pelo menos moderadamente mais suaves que as funções exatas.

A transformação proposta por Blöchl [355] e Vanderbilt [356] reescreve o potencial não local dado pela Eq. (A.246) em uma forma que envolve uma função suave $\bar{\phi} = r\bar{\psi}$ que não possui norma conservada (por simplicidade, serão omitidos aqui os rótulos PS, l, m e

σ). A diferença na equação de norma (A.231) em relação à função de norma conservada $\phi = r\psi$ é dada por:

$$\Delta Q_{s,s'} = \int_0^{R_c} \Delta Q_{s,s'}(r) dr, \tag{A.247}$$

onde:

$$\Delta Q_{s,s'}(r) = \phi_s^*(r)\phi_{s'}(r) - \bar{\phi}_s^*(r)\bar{\phi}_{s'}(r). \tag{A.248}$$

Um novo potencial não-local que atua sobre $\bar{\psi}_{s'}$ pode ser agora definido como:

$$\delta\hat{V}_{\mathrm{NL}}^{\mathrm{UM}} = \sum_{s,s'} D_{s,s'} \left|\beta_s\right\rangle \left\langle\beta_{s'}\right|, \tag{A.249}$$

onde:

$$D_{s,s'} = B_{s,s'} + \varepsilon_{s'} \Delta Q_{s,s'}. \tag{A.250}$$

Para cada estado atômico de referência s, é fácil mostrar que as funções suaves $\bar{\psi}_{s'}$ são soluções do problema de autovalor generalizado:

$$\left[\hat{H} - \varepsilon_s \hat{S}\right] \bar{\psi}_s = 0, \tag{A.251}$$

com:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\mathrm{LOCAL}} + \delta\hat{V}_{\mathrm{NL}}^{\mathrm{UM}}, \tag{A.252}$$

definindo o operador de *overlap* $\hat{S}$:

$$\hat{S} = \hat{1} + \sum_{s,s'} \Delta Q_{s,s'} \left|\beta_s\right\rangle \left\langle\beta_{s'}\right|, \tag{A.253}$$

o qual é diferente de um somente dentro do raio de caroço. Os autovalores ε_s são iguais aos obtidos de modo exato para tantos valores de s quanto se queira. A densidade completa pode ser construída a partir das funções $\Delta Q_{s,s'}(r)$, que podem ser substituídas por uma versão suave da densidade exata.

A vantagem em se relaxar a condição de conservação da norma $\Delta Q_{s,s'} = 0$ é que cada pseudofunção suave $\bar{\psi}_{s'}$ pode ser formada de modo independente, com o único vínculo de ajustar-se ao valor da função $\psi_{s'}$ para $r = R_c$. Logo, torna-se possível escolher R_c muito maior do que valores usuais para pseudopotenciais de norma conservada, mantendo ao mesmo tempo a acurácia desejada ao acrescentar a função auxiliar $\Delta Q_{s,s'}(r)$ e o operador de *overlap* $\hat{S}$.

Em um cálculo que emprega um pseudopotencial ultramacio, as soluções para as funções suaves $\bar{\psi}_i(\mathbf{r})$ são ortonormalizadas de acordo com:

$$\left\langle \bar{\psi}_i \right| \hat{S} \left| \bar{\psi}_j \right\rangle = \delta_{i,j}, \tag{A.254}$$

e a densidade de valência é definida por:

$$\rho^e_{\mathrm{V}}(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{ocup.}} \bar{\psi}^*_i(\mathbf{r}) \bar{\psi}_i(\mathbf{r}) + \sum_{s,s'} \rho^e_{s,s'} \Delta Q_{s,s'}(\mathbf{r}), \tag{A.255}$$

onde:

$$\rho^e_{s,s'} = \sum_i^{\text{ocup.}} \left\langle \bar{\psi}_i \mid \beta_{s'} \right\rangle \left\langle \beta_s \mid \bar{\psi}_i \right\rangle. \tag{A.256}$$

A solução é encontrada minimizando a energia total:

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{TOT}} = \sum_i^{\text{ocup.}} \left\langle \bar{\psi}_i \right| \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\text{Í ON}}_{\mathrm{LOCAL}} + \sum_{s,s'} D^{\text{Í ON}}_{s,s'} \left| \beta_s \right\rangle \left\langle \beta_{s'} \right| \right\} \left| \bar{\psi}_i \right\rangle + \\ + E_{\mathrm{HARTREE}}[\rho^e_{\mathrm{V}}(\mathbf{r})] + E_{n-n} + E_{\mathrm{XC}}[\rho^e_{\mathrm{V}}(\mathbf{r})], \end{aligned} \tag{A.257}$$

Se definirmos o pseudopotencial iônico sem blindagem através de:

$$V^{\text{Í ON}}_{\mathrm{LOCAL}} \equiv V_{\mathrm{LOCAL}} - V_{\mathrm{HXC}}, \tag{A.258}$$

onde:

$$V_{\mathrm{HXC}} = V_{\mathrm{HARTREE}} + V_{\mathrm{XC}}, \tag{A.259}$$

e:

$$D_{s,s'}^{\acute{\mathrm{I}}\,\mathrm{ON}} \equiv D_{s,s'} - D_{s,s'}^{\mathrm{HXC}}, \tag{A.260}$$

além de:

$$D_{s,s'}^{\mathrm{HXC}} = \int V_{\mathrm{HXC}}(\mathbf{r}) \Delta Q_{s,s'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \tag{A.261}$$

somos levados ao problema de autovalor generalizado:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\mathrm{LOCAL}} + \delta\hat{V}_{\mathrm{NL}}^{\mathrm{UM}} - \varepsilon_i \hat{S} \right] \bar{\psi}_i = 0. \tag{A.262}$$

Aqui, $\delta\hat{V}_{\mathrm{NL}}^{\mathrm{UM}}$ é dado através da soma sobre íons da Eq. (A.249). Felizmente, tal problema de autovalor generalizado não é muito complicado de se resolver com métodos iterativos.

A.8.4 Ondas aumentadas projetoras

O método de onda plana aumentada projetora [382, 383, 384] (*Projector Augmented Wave* - PAW) é uma abordagem geral para a solução do problema da estrutura eletrônica que reformula o método OPW, adaptando-o a técnicas modernas para cálculos de energia total, forças e *stresses*. Como o método do pseudopotencial ultramacio, introduz operadores de projeção (projetores) e funções auxiliares. A abordagem PAW também define um funcional para a energia total que envolve funções auxiliares e usa avanços em algoritmos para a solução eficiente do problema de autovalor generalizado (Eq. (A.262)). A diferença do método PAW é que este conserva a função de onda para todos os elétrons de uma forma parecida com a expressão geral OPW dada pela Eq. (A.214). Como a função de onda exata varia rapidamente perto do núcleo, todas as integrais são calculadas como uma combinação de integrais de funções suaves que se espalham pelo espaço mais contribuições localizadas obtidas via integração radial sobre esferas *muffin-tin*, como na abordagem de onda plana aumentada (*Augmented Plane Wave* - APW).

Assim como acontece na formulação OPW, pode-se definir uma parte suave da função de onda de valência $\bar{\psi}_i^{\mathrm{V}}(\mathbf{r})$ (uma onda plana ou orbital atômico) e uma transformação linear $\psi^{\mathrm{V}} = \mathcal{T}\bar{\psi}^{\mathrm{V}}$ que relaciona o conjunto de funções de valência exato $\psi_i^{\mathrm{V}}(\mathbf{r})$ com as funções suaves $\bar{\psi}_i^{\mathrm{V}}(\mathbf{r})$. Supõe-se que a transformação seja uma identidade exceto para

uma esfera centrada no núcleo, $\mathcal{T} = 1 + \mathcal{T}_0$. Para efeito de simplificação, o índice V será omitido (as funções ψ representam estados de valência), bem como os índices i, j. Seguindo a notação de Dirac, cada função suave $\left|\bar{\psi}\right\rangle$ pode ser expandida em ondas parciais m dentro das esferas em torno de cada núcleo de acordo com:

$$\left|\bar{\psi}\right\rangle = \sum_m c_m \left|\bar{\psi}_m\right\rangle, \tag{A.263}$$

com a função exata correspondente:

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}\left|\bar{\psi}\right\rangle = \sum_m c_m |\psi_m\rangle. \tag{A.264}$$

Logo, a função de onda exata em todo o espaço é dada por:

$$|\psi\rangle = \left|\bar{\psi}\right\rangle + \sum_m c_m \left\{|\psi_m\rangle - \left|\bar{\psi}_m\right\rangle\right\}, \tag{A.265}$$

que possui a mesma forma das Eq. (A.216). Se se impõe que a transformação $\mathcal{T}$ é linear, então os coeficientes devem ser dados por uma projeção em cada esfera:

$$c_m = \left\langle \bar{p}_m \mid \bar{\psi} \right\rangle, \tag{A.266}$$

para algum conjunto de operadores de projeção $\bar{p}$. Se os operadores de projeção satisfazem a condição de dupla ortogonalidade:

$$\left\langle \bar{p}_m \mid \bar{\psi}_{m'} \right\rangle = \delta_{m,m'} \tag{A.267}$$

então a expansão em torno de um centro $\sum_m \left|\bar{\psi}_m\right\rangle \left\langle \bar{p}_m \mid \bar{\psi} \right\rangle$ da função suave $\bar{\psi}$ é igual à própria função $\bar{\psi}$.

A similaridade entre os operadores de projeção para a forma separável dos operadores de pseudopotencial é evidente. Assim como acontece com os pseudopotenciais, existem muitas escolhas possíveis para os projetores com exemplos dados em [382] de funções suaves para $\bar{p}(\mathbf{r})$ intimamente relacionadas com os operadores de projeção dos pseudopotenciais. A diferença em relação aos pseudopotenciais, no entanto, é que a transformação $\mathcal{T}$ ainda envolve a função de onda incluindo todos os elétrons:

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_m \left\{ |\psi_m\rangle - \left|\bar{\psi}_m\right\rangle \right\} \langle \bar{p}_m| \,. \tag{A.268}$$

Além disso, as expressões se aplicam igualmente bem aos estados de valência e de caroço, de modo que é possível derivar resultados exatos aplicando as expressões para todos os estados eletrônicos.

A forma geral das equações PAW pode ser posta em termos da transformação dada pela Eq. (A.268). Para qualquer operador $\hat{A}$ no problema exato, é possível introduzir um operador transformado $\bar{A}$ que atua sobre a parte suave das funções de onda:

$$\bar{A} = \mathcal{T}^\dagger \hat{A} \mathcal{T} = \hat{A} + \sum_{mm'} |\bar{p}_m\rangle \left\{ \langle \psi_m | \hat{A} | \psi_{m'} \rangle - \left\langle \bar{\psi}_m \right| \hat{A} \left| \bar{\psi}_{m'} \right\rangle \right\} \langle \bar{p}_{m'}|, \tag{A.269}$$

que é muito similar ao operador de pseudopotencial dado pela Eq. (A.241). É possível também adicionar ao lado direito da Eq. (A.269) qualquer operador da forma:

$$\hat{B} - \sum_{mm'} |\bar{p}_m\rangle \left\langle \bar{\psi}_m \right| \hat{B} \left| \bar{\psi}_{m'} \right\rangle \langle \bar{p}_{m'}|, \tag{A.270}$$

sem mudança nos valores esperados. Por exemplo, pode-se remover a singularidade coulombiana nuclear das equações para a função suave, deixando um termo que pode ser considerado nas equações radiais em torno de cada núcleo.

As expressões para quantidades físicas na abordagem PAW seguem das Eqs. (A.268) e (A.269). Por exemplo, a densidade eletrônica é dada por:

$$\rho^e(\mathbf{r}) = \bar{\rho}^e(\mathbf{r}) + \rho^{e,1}(\mathbf{r}) - \bar{\rho}^{e,1}(\mathbf{r}), \tag{A.271}$$

que pode ser escrita em termos de autoestados i com ocupações f_i:

$$\bar{\rho}^e(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \left| \bar{\psi}_i(\mathbf{r}) \right|^2, \tag{A.272}$$

$$\rho^{e,1}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \sum_{mm'} \left\langle \bar{\psi}_i \mid \bar{\psi}_m \right\rangle \psi^*_m(\mathbf{r}) \psi_{m'}(\mathbf{r}) \left\langle \bar{\psi}_{m'} \mid \bar{\psi}_i \right\rangle, \tag{A.273}$$

$$\bar{\rho}^{e,1}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \sum_{mm'} \left\langle \bar{\psi}_i \mid \bar{\psi}_m \right\rangle \bar{\psi}^*_m(\mathbf{r}) \bar{\psi}_{m'}(\mathbf{r}) \left\langle \bar{\psi}_{m'} \mid \bar{\psi}_i \right\rangle. \tag{A.274}$$

As duas últimas expressões são localizadas em torno de cada átomo e as integrais podem ser resolvidas em coordenadas esféricas.

Em um cálculo de pseudopotencial, somente a pseudofunção de onda é determinada diretamente. Entretanto, a função de onda completa é necessária para descrever muitas propriedades físicas importantes, por exemplo o desvio de Knight e o desvio químico medido em experimentos de ressonância nuclear [385, 386]. Esses exemplos fornecem dados relevantes do ambiente nuclear e dos estados de valência, mas a informação depende de modo crítico das perturbações sobre estados de caroço. Outros experimentos, tais como fotoemissão e absorção de níveis de caroço, envolvem diretamente esses estados.

Os métodos OPW e PAW fornecem as funções de onda de caroço. É possível também reconstruir a função de onda de caroço a partir de um cálculo de pseudopotencial, ainda que de modo aproximado. Para cada esquema de geração de pseudopotenciais *ab initio*, é possível formular uma maneira explícita de reconstruir as funções de onda completas dadas a pseudofunção suave calculada na molécula ou sólido [386, 387].

Indo além dos pseudopotenciais, é possível definir pseudohamiltonianos, nos quais a massa varia de modo a se alcançarem as propriedades desejadas para os estados de valência. Como o pseudohamiltoniano é escolhido de modo a representar um caroço esférico, o operador de pseudo-energia cinética pode admitir massas radiais e tangenciais variáveis com o raio [388]. Os pseudohamiltonianos usados até agora supõem um potencial local [388, 389, 390], e não foi possível derivar pseudohamiltonianos para aplicações gerais.

É possível também definir pseudopotenciais que descrevem os efeitos de caroço além da aproximação de elétrons independentes [364, 391, 392, 393]. Em um primeiro momento, parece impossível definir um hamiltoniano somente para elétrons de valência, omitindo os caroços, quando todos os elétrons são idênticos. No entanto, uma teoria apropriada pode ser construída baseada no fato de que todas as excitações de baixa energia podem ser mapeadas de modo únivoco em um problema de valência simples. Em essência, os elétrons de valência externos podem ser vistos como quase-partículas que são renormalizadas pela presença dos elétrons de caroço [391, 392].

A.8.5 Algumas diretrizes para a geração de pseudopotenciais

Na geração de um pseudopotencial para um dado átomo, a lista de passos a seguir é:

1. Escolher um funcional da densidade adequado.

2. Escolher quais serão os estados de valência e de caroço.
3. Escolher uma configuração atômica de referência.
4. Gerar as funções de onda usando um cálculo exato (incluindo todos os elétrons).
5. Escolher R_c.
6. Decidir se devem ou não ser incluídas correções de caroço.
7. Gerar o pseudopotencial.
8. Verificar se o pseudopotencial é transferível.
9. Obter a energia de corte que o pseudopotencial impõe para as ondas planas.
10. Verificar a forma separável do pseudopotencial.

Para o ponto 1, existe um grande número de funcionais da densidade implementados. Muitos foram intensivamente testados, mas é necessário ter alguns cuidados, pois alguns funcionais da densidade que nunca foram usados podem apresentar erros. Os pseudopotenciais devem ser gerados com o mesmo funcional que será usado posteriormente nos cálculos. O uso, por exemplo, de funcionais GGA com funcionais LDA pode apresentar problemas numéricos quando a densidade de carga vai para zero. A correção GGA de Becke para o funcional de troca pode divergir quando a densidade eletrônica tende a zero, o que não acontece em um átomo livre no qual a densidade se comporta como deveria. Num pseudoátomo, porém, comportamentos estranhos podem surgir em torno da região de caroço por conta da pequena quantidade de pseudocarga naquela região (por vezes nula, caso não existam estados s não-preenchidos). Como resultados, picos espúrios aparecem no pseudopotencial não-blindado perto do núcleo. Isto não é bom, mas usualmente não causa problemas, porque a região afetada é bem pequena. No entanto, em alguns raros casos podem aparecer problemas de convergência. Para evitar tais picos, podem ser usadas correções GGA mais bem comportadas, como PBE, e também correções de caroço (de modo a garantir que exista carga suficiente perto do núcleo), e também a remoção da correção pelo gradiente para pequenos valores de r.

A escolha dos estados de valência e de caroço (ponto 2) parece trivial, e na maioria das vezes é o que ocorre: os estados de valência são aqueles que contribuem para a ligação, e os estados de caroço são os que não contribuem. Há exceções à regra, contudo. Por exemplo, em metais de transição, cuja configuração eletrônica externa típica é $nd^i(n+1)s^j(n+1)p^k$, não fica sempre claro que os estados ns e np podem ser postos no caroço. O problema é que os estados nd se localizam na mesma região que os estados ns e np, a uma profundidade

maior que a atingida pelos estados $(n+1)s$ e $(n+1)p$, o que pode tornar o pseudopotencial intransferível.

Metais alcalinos pesados (Rb, Cs, e talvez K) possuem um caroço bastante polarizável. Pseudopotenciais com apenas um elétron podem não funcionar apropriadamente (mesmo com correção de caroço). Estados $3d$ no GaAs podem ser postos com segurança no caroço (talvez com uma correção de caroço para o Ga), mas a mesma coisa não pode ser feita com o GaN. Para o ZnSe e outros compostos II-VI o estado d do cátion dá uma contribuição significativa para a ligação. Em todos esses casos, promover os estados de caroço ns e np mais elevados, ou nd (estados de semicaroço) para estados de valência pode ser algo computacionalmente oneroso, mas necessário para garantir a transferibilidade dos pseudopotenciais.

Pode acontecer também de o mesmo átomo funcionar de modo ótimo sob condições de valência natural em um sólido com ligações fracas ou metálicas, e funcionar mal com um tipo diferente de ligação. Isto ocorre para muitos metais de transição e muitos metais nobres.

Note-se que incluindo estados de semicaroço entre os estados de valência pode deixar o pseudopotencial mais "duro", aumentando o número de elétrons e deixando o pseudopotencial um pouco pior para situações em que esta inclusão não é necessária.

A escolha de uma configuração de referência (ponto 3) pode envolver qualquer configuração razoável que não seja muito diferente da configuração esperada em sólidos ou moléculas. É recomendável usar o estado fundamental se não existir uma boa razão para proceder de outro modo. Uma lista ilustrativa dessas boas razões é feita a seguir:

– Usar uma única configuração para todos os momentos angulares. Muitas vezes estados com momento angular elevado l não são ligados no átomo (por exemplo, o estado $3d$ no Si não é ligado no estado fundamental $3s^2 3p^2$, pelo menos na aproximação LDA). Em tal caso pode-se escolher entre usar duas configurações diferentes [370] ou escolher uma configuração simples, mais iônica.

– Os resultados são sensíveis à configuração escolhida. Em semicondutores III-V zincoblenda, o parâmetro de rede de equilíbrio é bastante sensível à forma do potencial d do cátion (por causa da presença de acoplamento $p-d$ entre estados aniônicos p e estados d do cátion [394]). Variando a configuração de referência pode-se mudar o parâmetro de rede entre 1 e 2%, o que não seria um problema (encontra-se ainda dentro da margem de erro típica para o método LDA com ondas planas e pseudopotenciais). Infelizmente,

para propriedades de ligas GaAs/AlAs e super-redes, é necessário forçar o parâmetro de rede do GaAs a se ajustar de modo praticamente exato ao parâmetro de rede do AlAs (como acontece na realidade), o que causa sérios problemas. A correção de caroço reduz parcialmente a dificuldade.

– A configuração esperada é conhecida para o sistema de interesse e é necessário ser fiel a ela. Em metais de transição, com estados de semicaroço, é provavelmente melhor escolher uma configuração razoável para os estados d e não usá-la para sistemas com configurações d muito diferentes.

É possível calcular pseudopotenciais para valores de l tão grandes quanto se queira, mas não é necessário sempre. A regra geral é que se o átomo possui estados até $l = l_c$ no caroço, é necessário um pseudopotencial com momentos angulares até $l = l_c + 1$. Momentos angulares $l > l_c + 1$ sentirão o mesmo potencial da escolha $l = l_c + 1$ porque para todos eles não existe ortogonalização de estados de caroço. Como conseqüência, um pseudopotencial deve ter projetores sobre momentos angulares até l_c e $l = l_c + 1$ deve ser o estado local de referência para cálculos de ondas planas. Esta regra não é rígida e pode ser relaxada: momentos angulares altos são raramente importantes. Além disso, pseudopotenciais separáveis colocam sérias restrições sobre o valor de referência local de l e a escolha é algumas vezes compulsória. Note-se também que quanto maior o l no pseudopotencial, mais oneroso será o cálculo de ondas planas.

Uma configuração completamente vazia ($s^0p^0d^0$) ou uma configuração com números de ocupação fracionários é algo perfeitamente aceitável, porquanto apesar de ocupação fracionários não correspondem a um estado físico, são um objeto matemático perfeitamente definido e podem ajudar no refinamento dos cálculos.

Na abordagem de Troullier-Martins [373], um pseudopotencial é gerado para cada l sobre o estado de valência com número quântico principal mais baixo. Se existirem estados com o mesmo l e número n maior, eles devem estar vazios.

Pseudopotenciais podem em princípio ser gerados em uma configuração com polarização de *spin*, mas o uso comum é uma configuração sem polarização. Como os pseudopotenciais são construídos de modo a serem transferíveis, eles podem descrever configurações com polarização de *spin* tendo o cuidado de lembrar que em tais circunstâncias correções de caroço são quase sempre necessárias. Aplicam-se pseudopotenciais desse tipo a sistemas magnéticos. O cálculo da energia pode ser perturbativo: orbitais espaciais *up* e *down* idênticos, com a energia total calculada usando um funcional com polarização de *spin*, assumindo a regra de Hund para as ocupações. A energia calculada desta forma é

em geral uma boa aproximação.

A geração de resultados exatos (cálculo incluindo todos os elétrons, ponto 4) exige a especificação do átomo, funcional da densidade e configuração eletrônica de referência. Para átomos pesados, pode ser necessário especificar um *grid* mais denso no espaço real. É possível fazer comparações com bases de dados de referência (por exemplo, no endereço eletrônico indicado em [395] há dados obtidos usando o funcional de Vosko-Wilk-Nusair [289]).

A escolha do raio R_c (ponto 5) é muito importante e deve ser guiada pelos seguintes critérios:

– R_c deve ser maior que o raio do nó mais externo da função de onda para qualquer l dado

– Um valor de R_c típico é o do pico mais externo, ou mais além, se necessário.

– Quanto maior R_c, mais macio é o potencial, mas também menos transferível.

– Muitas vezes existe um valor de l mais difícil que os demais (em metais de transição, o estado d, e em elementos da segunda linha, N, O, F, o estado p). Tal estado deve ser focalizado e forçado ao valor máximo aceitável para R_c.

– Este ponto não é muito importante, e muitas vezes impossível de respeitar: deve-se evitar usar valores de R_c muito diferentes para valores distintos de momento angular.

Um valor típico de máximo de função de onda para átomos "duros" é 0.7 ou 0.8 bohrs (em geral, o pico mais externo, mas átomos duros são aqueles com estados de valência $2p$, $3d$, $4f$ sem ortogonalização para estados de caroço com mesmo l e sem nós). $R_c = 0.8$ bohr produzirá pseudopotenciais extremamente "duros". Com algum esforço e experiência, pode-se dizer que os elementos da segunda linha, $2p$, $R_c = 1.1 - 1.2$ bohr produzirá resultados bons para ondas planas com energia de corte entre 50-70 Rydbergs. Para metais de transição $3d$, o mesmo R_c irá exigir energias de corte superiores a 80 Rydbergs. É o átomo mais "duro" que determina a energia de corte das ondas planas em um sólido ou molécula.

A correção de caroço (ponto 6) leva em conta, ao menos parcialmente, a não-linearidade no potencial de troca e correlação. Na geração de um pseudopotencial primeiramente é produzido um potencial com as pseudofunções de onda e pseudo-energias desejadas. Para separar um pseudopotencial "nu" da parte de blindagem, é necessário remover o potencial de blindagem gerado apenas pelas cargas de valência, o que produz um erro porque

o potencial de troca e correlação não é linear com a densidade de carga. Com a correção de caroço, é mantida uma carga de caroço suavizada que é adicionada à carga de valência tanto no passo de remoção da blindagem como no momento em que se usa o pseudopotencial. A correção de caroço é necessária para haletos alcalinos e para pseudopotenciais usados em sistemas magnéticos (com polarização de *spin*). Recomenda-se a correção de caroço onde quer que exista um grande overlap entre as cargas de valência e caroço (metais de transição se estados de semicaroço são mantidos no caroço).

O passo de geração do pseudopotencial (7) é feito em um programa que exige, tipicamente, a função de onda exata, o número de elétrons de valência, se se deseja correção de caroço, o número de estados de valência que devem ser usados na geração (apenas um para cada momento angular) e o rótulo para cada estado de momento angular ($s, p, d, f, \ldots$). Por vezes o programa sugere um valor para R_c, o qual pode ser modificado. Se existe mais de um estado com o mesmo valor de l na camada de valência, o pseudopotencial deve ser construído sobre o estado de menor energia, deixando o de maior energia vazio.

Para checar se o pseudopotencial é transferível não há um critério único. Uma maneira óbvia de averiguar a correção do pseudopotencial é comparar com resultados exatos para configurações atômicas distintas da configuração inicial. Uma diferença de energias da ordem de 0.001 Rydberg é muito boa, e algo da ordem de 0.01 Rydberg pode ser aceitável. É fundamental checar se a pseudofunção de onda coincide com a função de onda atômica tão acuradamente quanto possível para $r > R_c$. Outra forma de checagem é comparar as derivadas logarítmicas das pseudofunções e das funções exatas em relação à energia (o intervalo de energia deve cobrir o intervalo de variação típico das energias dos elétrons de valência nas circunstâncias em que o pseudopotencial será utilizado) para um raio r da ordem do raio iônico ou covalente, e maior que qualquer um dos valores de R_c adotados.

A checagem da energia de corte para as ondas planas leva em conta o valor de R_c e a forma da transformada de Fourier $V_l(q)$. Um cálculo atômico usando um conjunto de base de funções de Bessel esféricas $j_l(qr)$ (o que equivale a projetar as ondas planas sobre estados com um dado valor de l) pode ser útil.

A forma separável dos pseudopotenciais (10) é bastante conveniente em cálculos de estrutura eletrônica, a não ser que sejam estudados sistemas extremamente simples (silício cristalino, por exemplo). No formalismo KB [379], os pseudopotenciais BHS [370] são reescritos como projetores. Uma função arbitrária pode ser adicionada à parte local (independente de l) do pseudopotencial e subtraída para todas as componentes de l. Geralmente se explora esta arbitrariedade para remover uma componente l usando-a como

parte local. Infelizmente a projeção KB pode levar a perda de capacidade de transferência (na maior parte das vezes pequena) ou mesmo ao aparecimento de estados fantasma - estados com o número errado de nós que estão ausentes no átomo exato - que tornam o pseudopotencial completamente inútil. Na prática, é necessário explorar a liberdade na escolha da parte local para evitar estados fantasma. Para cálculos de onda plana é conveniente escolher como parte local o valor de l mais alto, pois com isto são removidos mais projetores ($2l + 1$ por átomo) em comparação com um valor de l reduzido.

A.9 Cálculos ab initio em sistemas periódicos

Existem basicamente três abordagens para o cálculo de estados eletrônicos de partícula independente:

1. Métodos de ondas planas e *grids*. Como ondas planas são autofunções da equação de Schrödinger com potencial constante, elas se tornam uma escolha natural para a descrição de bandas na aproximação do elétron quase livre. Pseudopotenciais são usados em métodos de ondas planas porque permitem cálculos com número reduzido de componentes de Fourier. *Grids* no espaço real fornecem uma forma alternativa de resolver as equações em sistemas finitos.

2. Orbitais atômicos localizados. Pode-se usar uma base que captura a essência das características atômicas em sólidos e moléculas.

3. Métodos de esfera atômica. São os métodos mais gerais para solução precisa da equação de Kohn-Sham. A idéia básica é dividir o problema de estrutura eletrônica, com uma representação eficiente das características atômicas que variam rapidamente perto de cada núcleo, e do comportamento suave das funções de onda entre os átomos. As funções de onda podem ser aumentadas perto de cada núcleo resolvendo a equação de Schrödinger na esfera para cada energia e ajustando a função de onda externa. Os métodos APW (*Augmented Planewave*) e KKR [396, 397] (Korringa-Kohn-Rostocker) são muito poderosos, mas exigem a solução de equações não-lineares. Os métodos L (*Linearized Augmented Planewave* - LAPW, *Linearized Muffin Tin Orbital* - LMTO) fazem uso da linearização das equações em torno de energias de referência, o que permite a escrita dos métodos aumentados na forma de uma equação secular linear na energia envolvendo um hamiltoniano e uma matriz de *overlap*. Esta simplificação levou a novos avanços, por exemplo, o desenvolvimento de métodos de potencial completos, fazendo do método LAPW o mais preciso atualmente para a obtenção de soluções da equação de Kohn-Sham.

A equação de Schrödinger para um elétron que se move sob a ação de um potencial efetivo $V_{\text{ef}}(\mathbf{r})$ é:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ef}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i\right]\psi_i(\mathbf{r}) = 0. \tag{A.275}$$

Para um sólido (ou qualquer estado de matéria condensada), é conveniente impor que os estados sejam normalizados e obedeçam condições de contorno periódicas dentro de um volume grande Ω o qual pode tender a infinito. Como funções periódicas podem ser expandidas em componentes de Fourier, temos:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \left|\mathbf{q}\right\rangle, \tag{A.276}$$

onde os $c_{i,\mathbf{q}}$ são coeficientes de expansão da função de onda na base ortonormal de ondas planas:

$$\left\langle \mathbf{q}' \mid \mathbf{q}\right\rangle \equiv \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} \exp\left[i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}\right] d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}. \tag{A.277}$$

Substituindo (A.276) na Eq. (A.275), multiplicando à esquerda por $\langle\mathbf{q}'|$ e integrando como na Eq. (A.277), temos:

$$\begin{aligned}
&\left\langle\mathbf{q}'\right| \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ef}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i\right] \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \left|\mathbf{q}\right\rangle = \\
&= \sum_{\mathbf{q}} \left\langle\mathbf{q}'\right| \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ef}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i\right] c_{i,\mathbf{q}} \left|\mathbf{q}\right\rangle = \\
&= \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \left[-\frac{1}{2}\left\langle\mathbf{q}'\right| \nabla^2 \left|\mathbf{q}\right\rangle\right] + \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \left\langle\mathbf{q}'\right| V_{\text{ef}}(\mathbf{r}) \left|\mathbf{q}\right\rangle - \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}}\varepsilon_i \underbrace{\left\langle\mathbf{q}' \mid \mathbf{q}\right\rangle}_{\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}} = 0.
\end{aligned} \tag{A.278}$$

Mas:

$$\left\langle\mathbf{q}'\right| \nabla^2 \left|\mathbf{q}\right\rangle = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} \exp\left[-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}\right] \nabla^2 \exp\left[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\right] d\mathbf{r}, \tag{A.279}$$

e:

$$\nabla^2 \exp\left[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\right] = \nabla\cdot\nabla\exp\left[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\right] = \nabla\cdot i\mathbf{q}\exp\left[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\right] = i\mathbf{q}\cdot\nabla\exp\left[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\right] = \\ = i\mathbf{q}\cdot i\mathbf{q}\exp\left[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\right] = -q^2\exp\left[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}\right]. \tag{A.280}$$

Logo:

$$\langle\mathbf{q}'|\,\nabla^2\,|\mathbf{q}\rangle = -q^2\,\langle\mathbf{q}'\mid\mathbf{q}\rangle = -q^2\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}. \tag{A.281}$$

Donde:

$$\sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}}\left\{\left[\frac{q^2}{2}-\varepsilon_i\right]\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} + \langle\mathbf{q}'|\,V_{\text{ef}}(\mathbf{r})\,|\mathbf{q}\rangle\right\} = 0. \tag{A.282}$$

Para um cristal, o potencial $V_{\text{ef}}(\mathbf{r})$ é periódico e pode ser expresso como uma soma de componentes de Fourier:

$$V_{\text{ef}}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{\text{ef}}(\mathbf{G}_m)\exp\left[i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}\right], \tag{A.283}$$

onde os $\mathbf{G}_m$ são vetores da rede recíproca. $V_{\text{ef}}(\mathbf{G})$ é dado por:

$$V_{\text{ef}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{\text{CP}}}\int\limits_{\Omega_{\text{CP}}} V_{\text{ef}}(\mathbf{r})\exp\left[-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}\right]d\mathbf{r}. \tag{A.284}$$

Temos, então:

$$\langle\mathbf{q}'|\,V_{\text{ef}}(\mathbf{r})\,|\mathbf{q}\rangle = \langle\mathbf{q}'|\sum_m V_{\text{ef}}(\mathbf{G}_m)\exp\left[i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}\right]|\mathbf{q}\rangle = \\ = \sum_m V_{\text{ef}}(\mathbf{G}_m)\,\langle\mathbf{q}'|\exp\left[i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}\right]|\mathbf{q}\rangle. \tag{A.285}$$

Mas:

$$\langle\mathbf{q}'|\exp\left[i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}\right]|\mathbf{q}\rangle = \frac{1}{\Omega}\int\limits_{\Omega}\exp\left[i(\mathbf{G}_m+\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}\right]d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{G}_m,\mathbf{q}'-\mathbf{q}}. \tag{A.286}$$

E:

$$\langle \mathbf{q}' | \, V_{\text{ef}}(\mathbf{r}) \, | \mathbf{q} \rangle = \sum_m V_{\text{ef}}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{G}_m, \mathbf{q}' - \mathbf{q}}. \tag{A.287}$$

Por fim, a equação de Schrödinger se transforma em:

$$\sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \left\{ \left[\frac{q^2}{2} - \varepsilon_i \right] \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} + \sum_m V_{\text{ef}}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{G}_m, \mathbf{q}' - \mathbf{q}} \right\} = 0. \tag{A.288}$$

Se definirmos $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m, \mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$ (os quais diferem por um vetor da rede recíproca), teremos:

$$\sum_{\mathbf{k},m} c_{i\mathbf{k},m} \left\{ \left[\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)^2}{2} - \varepsilon_i \right] \delta_{\mathbf{G}_m, \mathbf{G}_{m'}} + \sum_{m''} V_{\text{ef}}(\mathbf{G}_{m''}) \delta_{\mathbf{G}_{m''}, \mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m} \right\} = 0. \tag{A.289}$$

Simplificando e separando os somatórios:

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_m c_{i\mathbf{k},m} \left\{ \left[\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m)^2}{2} - \varepsilon_i \right] \delta_{\mathbf{G}_m, \mathbf{G}_{m'}} + V_{\text{ef}}(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \right\} = 0. \tag{A.290}$$

A Eq. (A.290) é verdadeira se, considerando um valor fixo de $mathbfk$, tivermos:

$$\sum_{m'} c_{i\mathbf{k},m'} \left\{ \left[\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'})^2}{2} - \varepsilon_i \right] \delta_{m,m'} + V_{\text{ef}}(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \right\} = 0. \tag{A.291}$$

Ou ainda, lançando o termo na energia para o segundo membro:

$$\sum_{m'} c_{i\mathbf{k},m'} \left\{ \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'})^2}{2} \delta_{m,m'} + V_{\text{ef}}(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \right\} = c_{i\mathbf{k},m} \varepsilon_i(\mathbf{k}). \tag{A.292}$$

Definindo a matriz $H_{m',m}(\mathbf{k})$:

$$H_{m',m}(\mathbf{k}) \equiv \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} | \, \hat{H}_{\text{ef}} \, | \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \rangle = \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'})^2}{2} \delta_{m,m'} + V_{\text{ef}}(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m), \tag{A.293}$$

temos a equação de Schrödinger no espaço recíproco:

$$\sum_{m'} c_{i\mathbf{k},m'} H_{m',m}(\mathbf{k}) = c_{i\mathbf{k},m} \varepsilon_i(\mathbf{k}). \tag{A.294}$$

Os autovalores e autofunções são indicados pelos índices de banda i e pelo vetor $\mathbf{k}$. Resolvendo a Eq. (A.294) e usando o teorema de Bloch (subseção A.7.1), a estrutura eletrônica do cristal pode ser calculada.

Um conceito importante na análise de Fourier de cristais é a divisão em fatores de estrutura e fatores de forma. Para manter a generalidade, consideremos um cristal composto de diferentes tipos de átomos indicados por $\kappa = 1, 2, \ldots, n_t$, e para cada κ existem n^κ átomos idênticos nas posições dadas pelos vetores $\mathbf{t}_{\kappa,j}$, com $j = 1, 2, \ldots, n^\kappa$ na célula unitária. Qualquer propriedade do cristal como, por exemplo, o potencial, pode ser escrita como:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa=1}^{n_t} \sum_{j=1}^{n_\kappa} \sum_{\mathbf{T}} V^\kappa(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\kappa,j} - \mathbf{T}), \tag{A.295}$$

onde $\mathbf{T}$ indica o conjunto de vetores de translação. É fácil mostrar que a transformada de Fourier do potencial pode ser escrita como:

$$V(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{\mathrm{CP}}} \int_{\Omega_{\mathrm{CP}}} V(\mathbf{r}) \exp\left[i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}\right] d\mathbf{r} = \sum_{\kappa=1}^{n_t} \frac{\Omega^\kappa}{\Omega_{\mathrm{CP}}} S^\kappa(\mathbf{G}) V^\kappa(\mathbf{G}), \tag{A.296}$$

onde o fator de estrutura para cada tipo de átomo κ é dado por:

$$S^\kappa(\mathbf{G}) = \sum_{j=1}^{n_\kappa} \exp\left[i\mathbf{G}\cdot\mathbf{t}_{\kappa,j}\right], \tag{A.297}$$

e o fator de forma:

$$V^\kappa(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega^\kappa} \int_{\substack{\text{TODO O}\\ \text{ESPAÇO}}} V^\kappa(\mathbf{r}) \exp\left[i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}\right] d\mathbf{r}. \tag{A.298}$$

Os fatores nas Eqs. (A.296) a (A.297) foram escolhidos de modo que $V^\kappa(|\mathbf{G}|)$ é definido em termos de um volume típico Ω^κ para cada espécie de átomo κ, de modo que $V^\kappa(|\mathbf{G}|)$ é independente do cristal. Além disso, o fator de estrutura é definido de modo que $S^\kappa(\mathbf{G} = 0) = n^\kappa$. Todas estas escolhas são arbitrárias mas convenientes. A Eq. (A.296) é particularmente útil em casos onde o potencial é uma soma de potenciais

esféricos no espaço real:

$$V^{\kappa}(\mathbf{r}-\mathbf{t}_{\kappa,j}-\mathbf{T}) = V^{\kappa}\left(|\mathbf{r}-\mathbf{t}_{\kappa,j}-\mathbf{T}|\right). \tag{A.299}$$

Isto sempre se aplica a potenciais nucleares e pseudopotenciais iônicos sem blindagem. Muitas vezes também é razoável considerar que o potencial total do cristal é uma soma de potenciais esféricos em torno de cada núcleo. Usando a expansão de ondas planas em harmônicos esféricos, a Eq. (A.298) pode ser escrita como [398, 399, 400]:

$$V^{\kappa}(\mathbf{G}) = V^{\kappa}\left(|\mathbf{G}|\right) = \frac{4\pi}{\Omega^{\kappa}}\int_{0}^{\infty} r^2 j_0\left(|\mathbf{G}|\, r\right) V^{\kappa}(r) dr. \tag{A.300}$$

Para um potencial nuclear, temos:

$$\begin{aligned} V^{\kappa}_{\text{NÚCLEO}}\left(|\mathbf{G}|\right) &= \frac{4\pi}{\Omega^{\kappa}}\frac{-Z^{\kappa}_{\text{NÚCLEO}}}{|\mathbf{G}|^2},\ \mathbf{G}\neq 0, \\ &= 0,\ \mathbf{G}=0. \end{aligned} \tag{A.301}$$

onde o termo divergente $\mathbf{G}=0$ é tratado separadamente. Para um pseudopotencial sem blindagem, o fator de forma do potencial (Eq. (A.300)) é a transformada do pseudopotencial $V_l(\mathbf{r})$, e novamente o termo $\mathbf{G}=0$ precisa ser considerado com cuidado. Um procedimento é calcular o potencial e a energia total de íons pontuais de carga Z^{κ} em um fundo de carga para balanceamento que representa a componente $\mathbf{G}=0$ da densidade eletrônica. Neste caso, existe uma contribuição adicional que surge do fato de que o íon não é uma carga puntiforme [401]:

$$\alpha^{\kappa} = \int 4\pi r^2 \left[V^{\kappa}_{\text{LOCAL}}(r) - \left(-\frac{Z^{\kappa}}{r}\right)\right] dr. \tag{A.302}$$

Cada íon contribui com um termo constante na energia total que é igual a $(N_e/\Omega)\alpha^{\kappa}$, onde N_e/Ω é a densidade eletrônica média.

A generalização da Eq. (A.296) para pseudopotenciais não locais $V^{\kappa}_{\text{NL}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ é obtida de modo direto. Para cada $\mathbf{k}$ e vetores de base $\mathbf{G}_m$ e $\mathbf{G}_{m'}$ é conveniente definir $\mathbf{K}_m = \mathbf{k}+\mathbf{G}_m$ e $\mathbf{K}_{m'} = \mathbf{k}+\mathbf{G}_{m'}$. O fator de estrutura $S(\mathbf{G})$ ainda depende apenas de $\mathbf{G} = \mathbf{K}_m - \mathbf{K}_{m'} = \mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}$, mas os elementos da matriz do fator de forma semilocal são mais complicados, uma vez que dependem de dois argumentos. Usando o fato de que o operador de simetria

não-local possui simetria esférica, é possível escrevê-lo em termos dos módulos $|\mathbf{K}_m|, |\mathbf{K}_{m'}|$ e do ângulo θ entre $\mathbf{K}_m$ e $\mathbf{K}_{m'}$:

$$\delta V_{\mathrm{NL}}^{\kappa}(\mathbf{K}_m, \mathbf{K}_{m'}) = \frac{4\pi}{\Omega^{\kappa}} \sum_{l} (2l+1) P_l(\cos\theta) \int_0^{\infty} r^2 j_l(|\mathbf{K}_m| r)\, j_l(|\mathbf{K}_{m'}| r)\, \delta V_l^{\kappa}(r) dr. \quad \text{(A.303)}$$

Esta fórmula tem a desvantagem de precisar ser calculada para cada combinação de $|\mathbf{K}_m|, |\mathbf{K}_{m'}|$ e θ. Para resolver computacionalmente o problema, é necessário discretizar esta função em um *grid* e interpolar.

A forma separável de Kleinman-Bylander (ver Eq. (A.241)) é mais simples porque é uma soma de produtos de transformadas de Fourier. Cada transformada de Fourier é uma função unidimensional de $|\mathbf{K}_m|$ (e a mesma função de $|\mathbf{K}_{m'}|$), o que torna o processamento mais rápido. A forma no espaço recíproco é semelhante à forma no espaço real [379, 399](aqui usamos a notação m_l para indicar o número quântico azimutal, evitando confusão com o índice m das funções de base $\mathbf{G}_m$):

$$\delta V_{\mathrm{NL}}^{\kappa}(\mathbf{K}_m, \mathbf{K}_{m'}) = \sum_{lm_l} \frac{Y_{lm_l}^*(\hat{\mathbf{K}}_m) T_l^*(|\mathbf{K}_m|) \times T_l(|\mathbf{K}_{m'}|)\, Y_{lm_l}(\hat{\mathbf{K}}_{m'})}{\left\langle \psi_{lm_l}^{\mathrm{PS}} \right| \delta V_l \left| \psi_{lm_l}^{\mathrm{PS}} \right\rangle}, \quad \text{(A.304)}$$

onde $T_l(q)$ é a transformada de Fourier da função radial $\psi_l^{\mathrm{PS}}(r)\delta V_l(r)$. A simplicidade desta forma tornou-a amplamente usada em cálculos reais e facilita a extensão para potenciais ultramacios que envolvem projetores adicionais.

Fundamental para a aplicação da teoria do funcional da densidade a sistemas periódicos é a densidade eletrônica por célula unitária, dada por:

$$\rho^e(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{\mathbf{k},i} f(\varepsilon_i(\mathbf{k})) \rho_{i,\mathbf{k}}^e(\mathbf{r}), \quad \text{(A.305)}$$

que é uma média tomada sobre os pontos $\mathbf{k}$. i indica a banda para cada valor de $\mathbf{k}$ e $f(\varepsilon)$ é a função de Fermi:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}\right] + 1}, \quad \text{(A.306)}$$

e:

$$\rho^e_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = |\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 . \tag{A.307}$$

Para uma base de ondas planas, usando o teorema de Bloch, temos:

$$\rho^e_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \exp\left[i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}\right], \tag{A.308}$$

e:

$$\rho^e_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{m} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) c_{i,m''}(\mathbf{k}), \tag{A.309}$$

onde m'' indica o vetor $\mathbf{G}$ para o qual:

$$\mathbf{G}_{m''} = \mathbf{G}_m + \mathbf{G}. \tag{A.310}$$

As N_g operações de simetria (denotadas por R_n) do cristal podem ser usadas para encontrar a densidade tomando pontos $\mathbf{k}$ apenas na zona de Brillouin irredutível (ZBI):

$$\rho^e(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{\mathbf{k},i} f(\varepsilon_i(\mathbf{k})) \rho^e_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_g} \sum_{R_n} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{ZBI}} w_{\mathbf{k}} \sum_i f(\varepsilon_i(\mathbf{k})) \rho^e_{i,\mathbf{k}}(R_n\mathbf{r} + \mathbf{t}_n), \tag{A.311}$$

e:

$$\rho^e(\mathbf{G}) = \frac{1}{N_g} \sum_{R_n} \exp\left[iR_n\mathbf{G} \cdot \mathbf{t}_n\right] \sum_{\mathbf{k}}^{\text{ZBI}} w_{\mathbf{k}} \sum_i f(\varepsilon_i(\mathbf{k})) \rho^e_{i,\mathbf{k}}(R_n\mathbf{G}). \tag{A.312}$$

O fator de fase devido ao movimento de translação, $\exp\left[iR_n\mathbf{G} \cdot \mathbf{t}_n\right]$, decorre da Eq. (A.308).

Apesar de simples, a Eq. (A.309) não é a forma mais eficiente de calcular a densidade eletrônica $\rho^e(\mathbf{r})$ ou $\rho^e(\mathbf{G})$. Encontrar todas as componentes de Fourier usando a Eq. (A.309) envolve um duplo somatório, ou seja, uma convolução no espaço de Fourier que requer N_G^2 operações, onde N_G é o número de vetores $\mathbf{G}$ necessários para descrever a densidade. Para sistemas grandes, o custo computacional é elevado. Por outro lado, se os estados de Bloch são conhecidos em um *grid* de N_R pontos no espaço real, a densidade

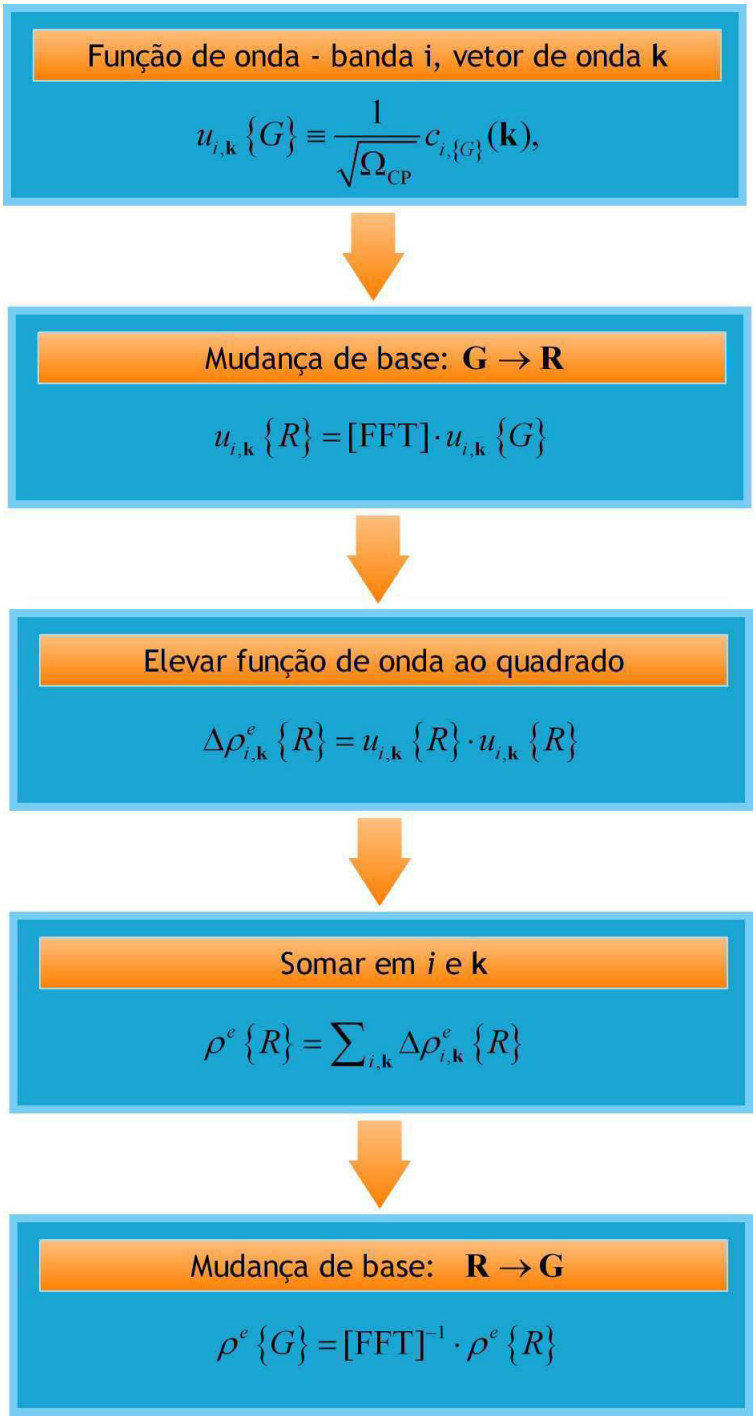


Figura 102: Cálculo da densidade eletrônica usando transformadas de Fourier e *grids*. A notação $\{G\}$ e $\{R\}$ denota os conjuntos de N **G** vetores e N **R** pontos de *grid*. Como o custo computacional da transformada de Fourier rápida (FFT) cresce com $NlogN$, o algoritmo é mais rápido que o duplo somatório necessário para calcular $\rho^{e}\{G\}$ (o qual aumenta com N^2). Como vantagem adicional, o resultado é obtido tanto no espaço real como no recíproco, o que é importante para o cálculo dos termos de Hartree e de troca e correlação.

pode ser determinada simplesmente tomando os quadrados das amplitudes de cada ponto, em N_R operações. O truque é usar uma transformada de Fourier rápida (*Fast Fourier Transform* - FFT) que permite mudar de espaço em $NlogN$ operações, onde $N = N_R = N_G$. O diagrama (Fig. 102) ilustra o algoritmo. Uma vantagem é que $\rho^e(\mathbf{r})$ é necessário para encontrar a energia e o potencial de troca e correlação. A transformada inversa pode ser usada para calcular $\rho^e(\mathbf{G})$, que pode ser usada para resolver a equação de Poisson no espaço de Fourier.

É importante notar que a densidade ρ^e requer componentes de Fourier que se estendem por uma distância duas vezes maior que a necessária para a função de onda ψ porque $\rho^e \propto |\psi|^2$. A transformada de Fourier rápida precisa de um grid regular na forma de um paralelepípedo, enquanto a energia de corte para a função de onda é geralmente uma esfera com $(1/2)(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 < E_{\text{CORTE}}$. Logo, o número de pontos no *grid* FFT para a densidade $N = N_R = N_G$ é aproximadamente uma ordem de magnitude maior que o número N_G^{FO} de vetores $\mathbf{G}$ na base para as funções de onda. Apesar disso, a abordagem FFT é muito mais eficiente para sistemas grandes uma vez que o número de operações cresce com $NlogN$.

Como as equações de Kohn-Sham são um conjunto de equações diferenciais de segunda ordem acopladas, é natural procurar usar métodos como diferenças finitas, elementos finitos, *multigrids*, ondeletas ou outras abordagens comuns para problemas similares. De fato, tais métodos são usados para o estudo de pontos quânticos em semicondutores e estão sendo desenvolvidos para outras áreas de estrutura eletrônica. Em um recente artigo de revisão [402], Becke analisa várias dessas opções.

A expressão variacional para a energia de Kohn-Sham em termos de funções de onda e densidade eletrônica é dada por [398, 399, 401, 403]:

$$E_{\text{TOT}}[\rho^e(\mathbf{r})] = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{\mathbf{k},i} w_{\mathbf{k},i} \left\{ \sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k}) \left[\frac{1}{2} |\mathbf{K}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{\text{EXT}}(\mathbf{K}_m, \mathbf{K}_{m'}) \right] c_{i,m'}(\mathbf{k}) \right\} +$$
$$+ \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_{\text{XC}}(\mathbf{G}) \rho^e(\mathbf{G}) + 2\pi \sum_{\mathbf{G}\neq 0} \frac{[\rho^e(\mathbf{G})]^2}{G^2} + \gamma_{\text{EWALD}} + \left(\sum_{\kappa} \alpha_\kappa \right) \frac{N_e}{\Omega}. \tag{A.313}$$

Como E_{TOT} é a energia total por célula, a média sobre $\mathbf{k}$ e sobre as bandas é a mesma usada para a densidade na Eq. (A.305). As somas também podem ser restringidas à zona de Brilloin irredutível. Os termos de potencial envolvem $\mathbf{K}_m \equiv \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$. O termo em ε_{XC}

é a energia de troca e correlação total. Os três últimos termos serão considerados logo adiante.

O tratamento correto dos termos coulombianos é obtido separando de modo consistente as componentes em $\mathbf{G} = 0$ no potencial e na energia total. O termo de Hartree na Eq. (A.313) é a interação coulombiana dos elétrons consigo mesmos excluindo o termo divergente devido à densidade média eletrônica. Similarmente, a componente de Fourier $\mathbf{G} = 0$ do potencial local é definida como sendo igual a zero em (A.313). Ambos os termos são incluídos no termo de Ewald, γ_{EWALD}, que é a energia dos íons puntiformes em um fundo compensador, ou seja, este termo inclui os termos de interação íon-íon bem como as interações da densidade média eletrônica com os íons e consigo mesma. Somente combinando os termos juntos a expressão é bem definida. O termo final é uma contribuição que vem da parte não-coulombiana do pseudopotencial local, e N_e/Ω é a densidade eletrônica média.

Pode-se definir um funcional:

$$\begin{aligned}\bar{E}_{\mathrm{TOT}}[\rho^e(\mathbf{r})] = \frac{1}{N_1 N_2 N_3}\sum_{\mathbf{k},i} w_{\mathbf{k},i}\varepsilon_i(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G}}\left[\varepsilon_{\mathrm{XC}}(\mathbf{G}) - V_{\mathrm{XC}}(\mathbf{G})\right]\rho^e(\mathbf{G}) + \\ \left[\gamma_{\mathrm{EWALD}} - 2\pi\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{\left[\rho^e(\mathbf{G})\right]^2}{G^2}\right] + \left(\sum_{\kappa}\alpha_\kappa\right)\frac{N_e}{\Omega},\end{aligned} \tag{A.314}$$

onde todos os termos envolvem a densidade eletrônica de entrada ρ^e_{in}. Esta expressão não é variacional mas sim um ponto de sela em torno da solução consistente $\rho^e_{\mathrm{in}} = \rho^e_{\mathrm{out}}$. Ela é muito útil porque muitas vezes converge mais rápido para a energia consistente final de modo que se torna bastante útil a cada passo do cálculo autoconsistente. Além disso, é o ponto de partida para aproximações úteis [404, 405, 406, 407, 408].

A força sobre qualquer átomo $\mathbf{F}^\kappa_j$ pode ser obtida pelo teorema de Hellmann-Feynman usando componentes de Fourier:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}^\kappa_j = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{t}_{\kappa,j}} = -\frac{\partial \gamma_{\mathrm{EWALD}}}{\partial \mathbf{t}_{\kappa,j}} - i\sum_m \mathbf{G}_m \exp\left[i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{t}_{\kappa,j}\right] V^\kappa_{\mathrm{LOCAL}}\left(\mathbf{G}_m\right)\rho^e(\mathbf{G}_m) + \\ -\frac{i}{N_1 N_2 N_3}\sum_{\mathbf{k},i} w_{\mathbf{k},i}\varepsilon_i(\mathbf{k})\sum_{m,m'} c^*_{i,m}(\mathbf{k})\left[\mathbf{K}_{m,m'}\exp\left[i\mathbf{K}_{m,m'}\cdot\mathbf{t}_{\kappa,j}\right]\delta V^\kappa_{NL}\left(\mathbf{K}_m,\mathbf{K}_{m'}\right)\right]c_{i,m'}(\mathbf{k}).\end{aligned} \tag{A.315}$$

Aqui o pseudopotencial externo foi separado na parte local, que contém os termos de

longo alcançe, e no operador não-local de curto alcance $\delta V_{\mathrm{EXT}}^{\kappa}\left(\mathbf{K}_m, \mathbf{K}_{m'}\right)$, com $\mathbf{K}_{m,m'} \equiv \mathbf{K}_m - \mathbf{K}_{m'}$.

A.10 Cálculo de propriedades ópticas em cristais

Em geral, a diferença na propagação de uma onda eletromagnética através do vácuo e através de um meio material pode ser descrita por um índice de refração complexo N:

$$N = n + ik. \tag{A.316}$$

No vácuo, N é real e igual a 1. Para materiais transparentes tal índice é real, sendo a parte imaginária relacionada ao coeficiente de absorção através de:

$$\alpha(\omega) = 2k\omega/c. \tag{A.317}$$

O coeficiente de absorção indica a fração de energia perdida pela onda quando esta passa através de uma unidade de espessura do material. Ela é derivada levando em conta a taxa de produção de calor na amostra.

O coeficiente de reflexão pode ser obtido para o caso simples de incidência normal sobre uma superfície plana igualando os campos elétrico e magnético na superfície:

$$R = \left|\frac{1-N}{1+N}\right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \tag{A.318}$$

No entanto, ao se efetuar cálculos de propriedades ópticas é comum calcular a constante dielétrica complexa e expressar outras propriedades em termos desta constante. A constante dielétrica complexa $\varepsilon(\omega)$ é dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2. \tag{A.319}$$

Logo, a relação entre as partes real e imaginária do índice de refração com a constante dielétrica é:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \varepsilon_2 = 2nk. \tag{A.320}$$

Outra quantidade usada muitas vezes para expressar as propriedades ópticas é a condutividade óptica, $\sigma(\omega)$, dada por:

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i\frac{\omega}{4\pi}(\varepsilon - 1). \tag{A.321}$$

A condutividade óptica é usualmente empregada na caracterização de metais. A principal diferença entre a condutividade de metais e a condutividade de isolantes e semicondutores é que transições intrabanda desempenham um papel importante na região infravermelha do espectro óptico de metais (tais transições não são consideradas pelo pacote CASTEP, usado na presente tese para efetuar tais cálculos).

Uma propriedade adicional que pode ser obtida a partir da constante dielétrica complexa é a função perda de energia. Tal função descreve a energia perdida por um elétron que passa através de um meio dielétrico homogêneo, e é dada por:

$$L(\omega) = \mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right). \tag{A.322}$$

Experimentalmente, os parâmetros ópticos mais acessíveis são os coeficientes de absorção, $\alpha(\omega)$, e reflexão, $R(\omega)$. Em princípio, dado o conhecimento de ambos, as partes real e imaginária de N podem ser determinadas. No entanto, na prática, os experimentos são mais complicados que a situação de incidência normal subjacente a todas as equações apresentadas até aqui. Efeitos de polarização devem ser incluídos, e a geometria da amostra pode se tornar bastante complicada (por exemplo, a transmissão através de filmes de várias camadas com incidência num ângulo arbitrário).

A interação de um fóton com os elétrons no sistema é descrita através de perturbações dependentes do tempo do estado fundamental eletrônico. Transições entre estados ocupados e virtuais são causadas pelo campo elétrico do fóton (o efeito do campo magnético é menor por um fator v/c). Quando essas excitações são coletivas, são conhecidas como plasmons (os quais são mais facilmente observados quando da passagem de um elétron rápido através do sistema ao invés de um fóton, técnica conhecida como espectroscopia de perda de energia eletrônica, *Electron Energy Loss Spectroscopy* - EELS), uma vez que fótons transversais não são capazes de excitar plasmons longitudinais). Quando as transições são independentes, são conhecidas como excitações de partícula simples. Os espectros resultantes dessas excitações podem ser vistos como uma espécie de densidade de estados entre as bandas de valência e condução, ponderado pelos elementos de matriz apropriados (introduzindo regras de seleção).

A parte imaginária da constante dielétrica é dada por:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k},v,c} |\langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \, \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{r} \, | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle|^2 \, \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - \omega), \tag{A.323}$$

onde Ω é o volume da célula unitária, $\hat{\mathbf{u}}$ é o vetor que define a polarização do campo elétrico incidente, e os índices v e c denotam estados de valência e condução, respectivamente. Tal expressão é parecida com a regra de ouro de Fermi para perturbações dependentes do tempo, e $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ pode ser interpretado como um detalhamento das transições entre estados ocupados e virtuais. Uma vez que a constante dielétrica descreve uma resposta causal, as partes real e imaginária estão conectadas através de uma transformação de Kramers-Kronig:

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'. \tag{A.324}$$

Tal equação permite obter a parte real da função dielétrica a partir da parte imaginária.

Os elementos da matriz envolvendo o operador posição que aparece na Eq. (A.323) podem normalmente ser escritos como elementos de uma matriz associada ao operador momentum, permitindo o cálculo direto no espaço recíproco. No entanto, isto depende do uso de potenciais locais [409] (o que é um problema para o *software* CASTEP, que emprega potenciais não locais na maior parte dos casos). A forma corrigida para o elemento da matriz é dada por:

$$\langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \, \mathbf{r} \, | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle = \frac{1}{i\omega} \langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \, \mathbf{p} \, | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle + \frac{1}{\omega} \langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \, V_{\mathrm{NL}} \mathbf{r} \, | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle \, . \tag{A.325}$$

Pseudopotenciais ultramacios produzem uma contribuição adicional aos elementos da matriz óptica.

A contribuição intrabanda para as propriedades ópticas afeta principalmente a parte infravermelha do espectro. Ela pode ser descrita de modo suficientemente acurado através de um termo de Drude empírico incluído na condutividade óptica:

$$\sigma_{\mathrm{D}}(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\frac{\omega}{\tau_{\mathrm{D}}}}, \tag{A.326}$$

onde a condutividade DC σ_0 e o amortecimento de Drude τ_{D} dependem de muitos detalhes do material e são usualmente obtidos experimentalmente. Combinando as Eqs. (4.12) e (4.7), é possível derivar a contribuição de Drude para a função dielétrica e conseqüentemente todas as demais constantes ópticas. O amortecimento de Drude descreve o alargamento do espectro devido a efeitos não incluídos nos cálculos. Exemplos de processos que contribuem para esse alargamento são espalhamentos elétron-elétron (incluindo processos de Auger), espalhamento elétron-fônon e espalhamento elétrons por defeitos. Esta última contribuição é usualmente a mais relevante. Conseqüentemente, uma determinação a priori do alargamento exige conhecimento das concentrações e tipos de defeitos presentes na amostra estudada.

Para materiais que não apresentam simetria cúbica completa, as propriedades ópticas apresentarão alguma anisotropia, a qual pode ser incluída nos cálculos levando em consideração a polarização da radiação eletromagnética. Como já foi mencionado, o vetor unitário $\hat{\mathbf{u}}$ define a direção de polarização do campo elétrico. Ao calcular a constante dielétrica, podem ser consideradas três opções:

1. Radiação incidente polarizada: requer um vetor para definir a direção do campo elétrico para a luz incidindo perpendicularmente ao cristal.

2. Radiação não polarizada: requer um vetor para definir a direção de propagação da luz incidente em relação à normal da superfície cristalina. O vetor campo elétrico é tomado como uma média sobre o plano perpendicular a esta direção.

3. Amostra policristalina (policristal): nenhuma direção precisa ser especificada. O campo elétrico é tomado como uma média totalmente isotrópica.

O nível de aproximação utilizado aqui não leva em conta quaisquer efeitos de campo local. Estes efeitos resultam do fato de o campo elétrico sentido em um dado ponto do sistema estudado ser parcialmente blindado pela polarizabilidade do próprio sistema. Logo, o campo local é diferente do campo externo aplicado (ou seja, o campo elétrico fotônico). Isto pode afetar de modo significativo os espectros calculados, mas exige um custo computacional muito alto para a maioria dos sistemas no presente.

Para calcular quaisquer propriedades espectrais, é necessário identificar os autovalores de Kohn-Sham com as energias de quase-partículas. Embora não exista nenhuma conexão formal entre as duas coisas, as semelhanças entre a equação do tipo Schrödinger para as quase-partículas e as equações de Kohn-Sham permitem que as duas sejam identificadas. Para semicondutores, foi demonstrado computacionalmente (comparando estruturas de

banda DFT e GW) que a maior parte da diferença entre os autovalores de Kohn-Sham e as verdadeiras energias de excitação pode ser corrigida através de um deslocamento rígido da banda de condução para cima em relação à banda de valência [410]. Isto é atribuído à descontinuidade do potencial de troca e correlação quando o sistema passa de N_e para $N_e + 1$ elétrons durante o processo de excitação. É possível ocorrer, em alguns sistemas, significativa dispersão desse desvio ao longo da zona de Brillouin, e o deslocamento rígido pode ser insuficiente.

Juntamente com a ausência de efeitos de campo local, efeitos excitônicos não são tratados pelo programa CASTEP, o que é de particular importância em cristais iônicos (como o cloreto de sódio, por exemplo), nos quais tais efeitos são bem conhecidos.

Outras limitações do pacote são:

– A natureza não-local dos funcionais de troca e correlação GGA não é levada em conta no cálculo dos elementos de matriz, mas espera-se que isto tenha um pequeno efeito sobre os espectros calculados.

– Fônons e seus efeitos ópticos são negligenciados.

– Existe um erro intrínseco nos elementos de matriz para transição óptica devida ao fato de pseudofunções de onda serem utilizadas (ou seja, elas se desviam do comportamento da verdadeira função de onda no caroço). No entanto, as regras de seleção não serão modificadas na transição entre pseudofunções e funções reais.

A.11 Sumário

No presente anexo foram apresentados os fundamentos teóricos para o estudo de sistemas com muitos elétrons (moléculas, cristais) na aproximação de elétrons independentes. Primeiramente foi vista a aproximação de Hartree-Fock para o cálculo da energia total em moléculas usando funções de base gaussianas e com ênfase em sistemas de camada fechada. Várias definições básicas de química quântica foram apresentadas (orbitais moleculares, hibridização de orbitais, orbitais HOMO e LUMO, análises populacionais), bem como breves resumos sobre o cálculo de propriedades vibracionais e termodinâmicas, fluorescência, fosforescência e espectros Raman e infravermelho. Extensões do método de Hartree-Fock visando a inclusão de efeitos de correlação eletrônica (interação de configuração, teoria da perturbação, métodos *coupled-cluster*) foram sucintamente expostas.

Prosseguindo, foi efetuada uma apresentação da teoria do funcional da densidade,

precedida de uma demonstração simples do teorema de Hellmann-Feynman. Os teoremas de Hohenberg-Kohn foram provados e o método de Kohn-Sham para a realização de cálculos DFT introduzido. Várias aproximações para o funcional de troca e correlação foram vistas: a aproximação de densidade local, LDA, a aproximação de densidade de *spin* local (LSDA), funcionais corrigidos pelo gradiente (GGA) e funcionais híbridos. Teceram-se comentários sobre a inclusão de efeitos relativísticos em moléculas e efeitos de solvatação na abordagem de Onsager.

Seguiu-se uma breve revisão de conceitos básicos sobre estruturas cristalinas e o teorema de Bloch, métodos de integração sobre a zona de Brillouin e a definição e o cálculo da densidade de estados (DOS). Uma introdução aos pseudopotenciais e suas normas de geração e uso também foi realizada. Por fim, uma síntese sobre como são feitos cálculos *ab initio* em sistemas periódicos encerra o anexo.

ANEXO B – Artigos publicados ou submetidos

É apresentada a seguir uma lista de todos os artigos publicados pelo autor, com ou sem relação com a presente tese de doutoramento.

1. V. N. Freire, E. W. S. Caetano, M. Z. S. Flores, G. A. Farias, J. R. Fernandez, J. R. Leite, M. C. F. de Oliveira, B. S. Cavada, J. L. de Lima Filho, H. W. L. Alves, *A molecular signature in the photoluminescence of alpha-glycine crystals* (submetido). Journal of Chemical Physics, 2004.

2. T. A. S. Pereira, E. W. S. Caetano, J. A. K. Freire, V. N. Freire, *Contribution of the charge image potential to carrier confinement in graded Si-based quantum wells* (aceito). Brazilian Journal of Physics, 2004.

3. E. W. S. Caetano, V. N. Freire, G. A. Farias, E. F. da Silva Jr., *Exciton confinement in InGaN/GaN cylindrical quantum wires* (aceito). Brazilian Journal of Physics, 2004.

4. E. W. S. Caetano, V. N. Freire, G. A. Farias, Optical *Properties of zincblende GaN/BN cylindrical nanowires* (aceito). Applied Surface Science, 2004.

5. V. N. Freire, J. R. Pinheiro, J. R. L. Fernandez, J. R. Leite, M. C. F. de Oliveira, E. W. S. Caetano, G. A. Farias, B. S. Cavada, J. L. de Lima Filho, H. W. L. Alves, *Photoluminescence, absorption/transmission measurements, and ab initio band structure calculations of L-alanine crystals* (submetido). Physical Review Letters, 2004.

6. E. W. S. Caetano, M. V. M. Sousa, V. N. Freire, G. A. Farias, *Strong graded interface related exciton energy blue shift in* $In_xGa_{1-x}N/GaN$ *quantum dots*. Physica E, **17**, 22 (2003).

7. E. F. Bezerra, E. W. S. Caetano, V. N. Freire, J. A. P. da Costa, E. F. da Silva Jr., *AC hot carrier transport in 3C- and 6H-SiC in the terahertz frequency and high lattice temperature regime*. Brazilian Journal of Physics **32**, 442 (2002).

8. V. N. Freire, T. F. Vasconcelos, F. F. Maia Jr., E. W. S. Caetano, J. A. P. da Costa, E. F. da Silva Jr., *Band structure effects on the transient electron transport in wurtzite InN*. Journal of Crystal Growth **246**, 320 (2002).

9. E. W. S. Caetano, V. N. Freire, G. A. Farias, *Exciton confinement in GaN/AlGaN quantum wells enhanced by non-abrupt interfaces.* Physica Status Solidi B **234**, 730 (2002).

10. V. N. Freire, E. W. S. Caetano, G. A. Farias, *Strong exciton energy blue shift in graded wurtzite and zincblende* $GaN/Al_{0.2}Ga_{0.8}N$ *single quantum wells.* Journal of Crystal Growth, **246**, 341 (2002).

11. E. W. S. Caetano, V. N. Freire, G. A. Farias, E. F. da Silva Jr., *Strong graded interface related piezoelectric polarization weakening effects on exciton confinement in single* $In_xGa_{1-x}N/GaN$ *quantum wells.* Physica E **13**, 1106 (2002).

12. E. F. Bezerra, E. W. S. Caetano, V. N. Freire, J. A. P. da Costa, E. F. da Silva Jr., *Terahertz complex mobility of hot electrons in 3C- and 6H-SiC at high temperature.* Journal of Applied Physics **91**, 5208 (2002).

13. J. S. de Sousa, E. W. S. Caetano, J. R. Gonçalves, V. N. Freire, G. A. Farias, E. F. da Silva Jr., *The influence of graded interfaces in the electronic spectrum of nanometer silicon dots.* Applied Surface Science **190**, 166 (2002).

14. T. F. Vasconcelos, F. F. Maia Jr., E. W. S. Caetano, V. N. Freire, G. A. Farias, J. A. P. da Costa and E. F. da Silva Jr., *Transport transient of electrons in wurtzite InN depending on the direction of the applied electric field*, Physica Status Solidi C 1, 368 (2002).

15. E. W. S. Caetano, E. F. Bezerra, V. Lemos, V. N. Freire, E. F. da Silva Jr., J. A. P. da Costa, *High temperature effects on the terahertz mobility of hot electrons in 3C-SiC and 6H-SiC*, Materials Science Forum **338**, 773 (2000).

16. E. W. S. Caetano, E. F. Bezerra, V. N. Freire, E. F. da Silva Jr., J. A. P. da Costa, *Ultrafast electron drift velocity in 3C-SiC.* Solid State Communications **113**, 539 (2000).

17. E. W. S. Caetano, V. N. Freire, E. F. Bezerra, E. F. da Silva Jr., J. A. P. Costa, *High temperature behavior of subpicosecond electron transport transient in 3C- and 6H-SiC.* Brazilian Journal of Physics 29, 785 (1999).

18. E. F. Bezerra, E. W. S. Caetano, V. N. Freire, E. F. da Silva Jr., J. A. P. Costa, *High temperature effects on the velocity overshoot of hot electrons in 6H- and 3C-SiC.* Semiconductor Science and Technology **14**, 1007 (1999).

19. E. W. S. Caetano, J. A. P. Costa, V. N. Freire. *High-frequency hot electron*

mobility in GaN. Physica Status Solidi B **216**, 737 (1999).

20. E. W. S. Caetano, E. A. Mendes, V. N. Freire, E. F. da Silva Jr., *The effect of high Landau subbands filling on the hot-electron transport transient in InSb*. Physica B **269**, 28 (1999).

21. E. W. S. Caetano, R. N. Costa Filho, V. N. Freire, J. A. P. Costa, *Velocity overshoot in zincblende and wurtzite GaN*. Solid State Communications **110**, 469 (1999).

22. E. W. S. Caetano, H. Wang, V. N. Freire, J. A. P. Costa, *Doping effects on the high-frequency mobility of minority carriers in p-GaAs*. Journal of Applied Physics **84**, 1405 (1998).

23. E. W. S. Caetano, E. A. Mendes, V. N. Freire, J. A. P. Costa, X. L. Lei, *High magnetic field effects on the terahertz mobility of hot-electrons in n-Type InSb*. Physical Review B **57**, 11872 (1998).

24. E. A. Mendes, E. W. S. Caetano, V. N. Freire, J. A. P. Costa, *High magnetic field effects on the ultrafast transport transient of hot electrons in InSb*. Applied Physics Letters **70**, 1879 (1997).

25. E. W. S. Caetano, E. A. Mendes, J. A. P. Costa, V. N. Freire, *The role of doping on the ultrafast transport transient in p-GaAs and n-GaAs*. Brazilian Journal of Physics **27/A**, 227 (1997).

Lista de Figuras

1 Padrões de ligações de hidrogênio nos pares de base do ADN e tamanhos característicos [3]. . . . . p. 18

2 Os 20 aminoácidos que formam os blocos de construção da maior parte das proteínas podem ser classificados como (a) apolares, (b) polares ou neutros, (c) básicos e (d) ácidos. Destaque para as cadeias laterais [3]. . p. 20

3 Estrutura geral de um α-aminoácido. Esta estrutura é comum a todos os aminoácidos comumente encontrados nos seres vivos, excetuando-se a prolina. O grupo R ou cadeia lateral (em vermelho) ligado ao carbono α (em azul) é diferente para cada aminoácido. . . . . p. 21

4 Representação da lectina extraída de sementes de Canavalia brasiliensis complexada com Mn (esferas rosadas) e cálcio [31]. Da esquerda para a direita: *Ribbons* do tetrâmero da lectina com indicação dos sítios de Mn; ampliação do sítio de ligação ao Mn em uma das cadeias da lectina; ligação dos aminoácidos glutamato-8, aspartato-10, aspartato-19 e histidina-24 ao manganês. . . . . p. 24

5 Esquerda: Medidas de luminescência normalizada para cristais de de L-alanina dopados com 1% de Fe, obtidas a 77 K e 295 K [41]. Direita: Espectro Raman na configuração $a(b,b)\bar{a}$ para um cristal de L-alanina não-irradiado a temperatura ambiente [41]. Modos em torno de 2900 cm^{-1} originam-se do estiramento intra-molecular dos átomos de hidrogênio do grupo metila. Já os modos em torno de 100 cm^{-1} são oriundos das vibrações da rede devido a ligações de hidrogênio entre moléculas através do grupo amônia. . . . . p. 26

6 Sensibilidade e multiplicidade de cores no uso de pontos quânticos para obtenção de imagens *in vivo*. (a,b): sensibilidade e comparação espectral entre células cancerosas marcadas com pontos quânticos e células marcadas com proteínas fluorescentes (a), e obtenção simultânea de imagem *in vivo* de microcontas codificadas com pontos quânticos (b). As imagens do lado direito em (a) mostram células cancerosas marcadas com pontos quânticos (laranja, acima) e células marcadas com proteínas fluorescentes (verde, embaixo). Aproximadamente mil das células marcadas com pontos quânticos foram injetadas no flanco direito de um rato, enquanto o mesmo número de células marcadas com proteína fluorescente foram injetadas no flanco esquerdo (círculo) no mesmo animal. Similarmente, as imagens do lado direito em (b) mostram microcontas codificadas com pontos quânticos (0.5 μm) emitindo nas cores verde, amarela ou vermelha. Aproximadamente um ou dois milhões de contas de cada cor foram injetadas sob a pele do animal em três pontos adjacentes [44]. . . . . p. 29

7 Uso de peptídeos para fabricação de uma nanoestrutura. A: peptídeo. B: nanotubo formado a partir do peptídeo. C: imagem real da estrutura formada pelo peptídeo [67]. . . . . p. 32

8 Ilustração esquemática dos níveis de energia eletrônicos, indicando a evolução dos níveis eletrônicos discretos dos átomos isolados para as bandas eletrônicas que se formam quando os átomos se aproximam. Os preenchimento das bandas e os *gaps* proibidos determinam se o material é isolante, semicondutor ou metálico. Figura retirada de [91] . . . . . p. 36

9 Bandas de "quase-partícula" no germânio calculadas através da aproximação GW com pseudopotenciais e uma base gaussiana [120] comparadas com resultados experimentais (lado direito) obtidos por fotoemissão [121] e fotoemissão inversa [122], e um resultado teórico usando a aproximação LDA (*Local Density Approximation*), indicado pelas linhas tracejadas na figura da esquerda. As bandas LDA ilustram o conhecido problema do *band-gap* que produz *gap* zero para o germânio. Este problema praticamente desaparece quando são usados métodos de muitos corpos ou quando se emprega o funcional de troca exato (EXX). . . . . p. 41

10 *Gaps* de energia para diferentes semicondutores usando os funcionais da densidade LDA e EXX. Os resultados usando o funcional LDA subestimam os *gaps* na maioria dos cálculos DFT. A teoria do potencial de troca exato exige maior trabalho computacional, mas fornece *gaps* bem próximos dos resultados experimentais. Figura retirada de [124]. . . . . p. 42

11 Na parte superior, formas enantiomórficas da alanina, juntamente com (abaixo) duas perspectivas diferentes da molécula de L-alanina (zwitteríon neutro). Os átomos cinzentos são de carbono, os azuis, nitrogênio, os vermelhos, oxigênio e os brancos, hidrogênio. . . . . p. 44

12 Célula unitária da L-alanina. Os parâmetros de rede são a=6.023 Å, b=12.343 Å e c=5.784 Å, de acordo com experimentos de difração de raios X e difração de nêutrons [134, 135]. . . . . p. 46

13 Hábitos do cristal de L-alanina pura, com indicação das faces. . . . . p. 47

14 Pontes de hidrogênio formadas pelos átomos de oxigênio no cristal de L-alanina [135]. . . . . p. 48

15 Vão na estrutura tridimensional do cristal de L-alanina ocupado por grupos metila. O eixo c aponta para fora da página. . . . . p. 49

16 Imagens de microscopia de força atômica revelando a topografia da superfície da face (120) de um cristal de L-alanina crescido a 3 ^{o}C: (a) submetido a um campo magnético de 5 T, (b) submetido a um campo magnético de 0 T; crescido a 7 ^{o}C: (c) submetido a um campo magnético de 5 T, e (d) submetido a um campo magnético de 0 T [141]. . . . . p. 51

17 Convenção para identificar os átomos da molécula de L-alanina: (a) L-alanina na conformação neutra I, (b) conformação neutra II, e (c) forma zwitteriônica. . . . . p. 57

18 Convergência da energia e da força média quadrática no cálculo RHF para a L-alanina na conformação I usando três métodos distintos. . . . p. 63

19 Espectros Raman e infravermelho (IR) para a L-alanina neutra na conformação I. . . . . p. 92

20 Depolarizações Raman para radiação plano-polarizada (P) e não-polarizada (N) no caso da L-alanina neutra na conformação I. . . . . p. 94

21 Espectro VCD calculado para a L-alanina neutra na conformação I. . . p. 96

22 Isosuperfícies de amplitude máxima para os orbitais HOMO (todos os que ficam à esquerda) e LUMO (à direita) da molécula de L-Alanina na conformação I. . . . . p. 102

23 Convergência da energia e da força média quadrática no cálculo RHF para a L-alanina na conformação II usando três métodos distintos. . . . p. 104

24 Espectros Raman e infravermelho (IR) para a L-alanina neutra na conformação II. . . . . p. 131

25 Depolarizações Raman para radiação plano-polarizada (P) e não-polarizada (N) no caso da L-alanina neutra na conformação II. . . . . p. 132

26 Espectro VCD calculado para a L-alanina neutra na conformação II. . . p. 133

27 Isosuperfícies de amplitude máxima para os orbitais HOMO (todos os que ficam à esquerda) e LUMO (à direita) da molécula de L-Alanina na conformação II. . . . . p. 138

28 Convergência da energia e da força média quadrática no cálculo Hartree-Fock para a L-alanina na conformação zwitteríon usando três métodos distintos. . . . . p. 140

29 Espectros Raman e infravermelho (IR) para a L-alanina na conformação zwitteríon. . . . . p. 168

30 Depolarizações Raman para radiação plano-polarizada (P) e não-polarizada (N) no caso da L-alanina na conformação zwitteríon. . . . . p. 169

31 Espectro VCD calculado para a L-alanina na conformação zwitteríon. . p. 170

32 Espectros Raman e VCD calculados usando DFT em comparação com resultados experimentais (*insets*) obtidos em [23]. . . . . p. 171

33 Isosuperfícies de máxima amplitude para os orbitais HOMO (todos os que ficam à esquerda) e LUMO (à direita) da molécula de L-Alanina na conformação zwitteríon. . . . . p. 176

34 Orbital HOMO da L-alanina zwitteríon sob outra perspectiva. Na parte superior são indicadas uma isosuperfície simples (lado esquerdo) e a superposição de várias isosuperfícies (lado direito). Na parte inferior, à esquerda, a densidade eletrônica é mapeada no orbital (quanto mais azul, maior a densidade), enquanto do lado direito é mapeado o potencial eletrostático (quanto mais azul, mais positivo o potencial, quanto mais vermelho, mais negativo). Resultados obtidos empregando o método RHF de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . p. 177

35 Orbital LUMO da L-alanina zwitteríon sob outra perspectiva. Na parte superior são indicadas uma isosuperfície simples (lado esquerdo) e a superposição de várias isosuperfícies (lado direito). Na parte inferior, à esquerda, a densidade eletrônica é mapeada no orbital (quanto mais azul, maior a densidade), enquanto do lado direito é mapeado o potencial eletrostático (quanto mais azul, mais positivo o potencial, quanto mais vermelho, mais negativo). Resultados obtidos empregando o método RHF de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . p. 178

36 Diferentes perspectivas para a densidade eletrônica da molécula de L-alanina zwitteríon. Resultados obtidos empregando o método RHF de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 179

37 Convenção para numeração dos átomos na célula unitária do cristal de L-alanina. . . . . p. 194

38 Acima: perspectivas da célula unitária do cristal de L-alanina. Abaixo: zona de Brillouin para o cristal de L-alanina. . . . . p. 194

39 Mais perspectivas do cristal de L-alanina. De cima para baixo, vistas ao longo das direções definidas pelos eixos *a*, *b* e *c*, nesta ordem. . . . . p. 195

40 Acima: convergência na energia para o cálculo LDA. Abaixo: convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, em azul), deslocamento atômico máximo (Å, em laranja), força máxima (eV/Å, em violeta) e tensão máxima (GPa, em verde). . . . . p. 200

41 Acima: convergência na energia para o cálculo GGA. Abaixo: convergências logarítmicas na variação da energia (eV/átomo, em azul), deslocamento atômico máximo (Å, em laranja), força máxima (eV/Å, em violeta) e tensão máxima (GPa, em verde). . . . . p. 201

42 Variação das coordenadas fracionárias calculadas x, y e z dos átomos da molécula de L-alanina no cristal em comparação com resultados experimentais [135]. . . . . p. 202

43 Estrutura de bandas e densidade de estados total para a L-alanina: cálculo ABINIT-LDA. . . . . p. 206

44 Absorbância e transmissão obtidas experimentalmente para o cristal de L-alanina a 300 K. A reta pontilhada no gráfico superior intercepta o eixo horizontal no valor de energia que corresponde ao *band gap* estimado para o cristal. . . . . p. 207

45 Planos de corte de densidade eletrônica. . . . . p. 208

46 Isosuperfícies de densidade eletrônica. . . . . p. 209

47 Estrutura de bandas e densidade de estados total. . . . . p. 210

48 Estrutura de bandas - banda de valência e DOS total. . . . . p. 211

49 Estrutura de bandas - banda de condução e DOS total. . . . . p. 212

50 Estrutura de bandas - bandas de valência e condução. . . . . p. 213

51 Densidade de estados parcial para átomos de hidrogênio e carbono da L-alanina. . . . . p. 216

52 Densidade de estados parcial para nitrogênios e oxigênios da molécula de L-alanina. . . . . p. 217

53 Densidade de estados parcial e total no cristal de L-alanina. . . . . p. 218

54 Densidade de estados parcial para átomos de carbono individuais. . . . p. 219

55 Densidade de estados parcial para átomos de oxigênio individuais. . . . p. 220

56 Propriedades ópticas: função dielétrica. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina. . . . . p. 222

57 Propriedades ópticas: índice de refração. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina. . . . . p. 223

58 Propriedades ópticas: absorção. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina. . p. 224

59 Propriedades ópticas: refletividade. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina. . . . p. 225

60 Propriedades ópticas: condutividade óptica. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina. . . . . p. 226

61 Propriedades ópticas: função perda. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina. . . . p. 227

62 Planos de corte de densidade eletrônica. . . . . p. 229

63 Isosuperfícies de densidade eletrônica. . . . . p. 230

64 Estrutura de bandas e densidade de estados total. . . . . p. 231

65 Estrutura de bandas - banda de valência e DOS total. . . . . p. 232

66 Estrutura de bandas - banda de condução e DOS total. . . . . p. 233

67 Estrutura de bandas - bandas de valência e condução. . . . . p. 234

68 Densidade de estados parcial para átomos de hidrogênio e carbono da L-alanina. . . . . p. 236

69 Densidade de estados parcial para nitrogênios e oxigênios da molécula de L-alanina. . . . . p. 237

70 Densidade de estados parcial e total no cristal de L-alanina. . . . . p. 238

71 Densidade de estados parcial para átomos de carbono individuais. . . . p. 239

72 Densidade de estados parcial para átomos de oxigênio individuais. . . . p. 240

73 Propriedades ópticas: função dielétrica. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina. . . . . p. 243

74 Propriedades ópticas: índice de refração. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina. . . . . p. 244

75 Propriedades ópticas: absorção. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina. . . . . p. 245

76 Propriedades ópticas: refletividade. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina. . . . p. 246

77 Propriedades ópticas: condutividade óptica. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina de L-alanina. . . . . p. 247

78 Propriedades ópticas: função perda. No canto superior direito de cada gráfico acha-se indicada a direção de polarização da radiação incidente em termos das direções da célula unitária. No gráfico do canto inferior direito é apresentado o resultado para uma amostra policristalina. . . . p. 248

79 Fotoluminescência do cristal de L-alanina ortorrômbico medida a 4 K, 20 K, 90 K, 180 K e 300 K. O *inset* mostra a dependência com a temperatura do pico máximo de fotoluminescência (normalizado), que se localiza em 3.1 eV. . . . . p. 252

80 Isosuperfícies de amplitude máxima dos orbitais HOMO (acima) e LUMO (abaixo) para uma e duas moléculas de L-alanina em série. . . . . p. 253

81 Três e quatro moléculas de L-alanina em série com respectivos orbitais HOMO e LUMO (de cima para baixo, a seqüência é HOMO-LUMO, HOMO-LUMO). . . . . p. 254

82 Acima: fotoluminescência do cristal de L-alanina ortorrômbico medida a 300 K sem dopagem (linha sólida), e com dopagens de Mn com percentuais de 1% (linha tracejada), 2% (linha pontilhada), 3% (linha tracejada-pontilhada), 5% (linha com traços pequenos), 7% (linha com pontos bem próximos) e 10% (tracejado pequeno-pontilhado). Abaixo: dependência da fotoluminescência integra-da (círculos) e da fotoluminescência integrada acumulada (quadrados) a 300 K em função da concentração de $MnCl_2$ na solução-mãe aquosa. As curvas sólidas suaves são apenas linhas de referência. As linhas tracejada e pontilhada indicam os dois regimes do *quenching* da luminescência. . . . . p. 260

83 Supercélula de L-alanina com um átomo de Mn inserido. As duas retas indicam a camada da supercélula que será analisada. . . . . p. 261

84 Agrupamento de quatro moléculas de L-alanina em camada da supercélula, com os orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) desenhados. . p. 262

85 Agrupamento de quatro moléculas de L-alanina em camada da supercélula com átomo de Mn inserido com os orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) desenhados. . . . . p. 263

86 Acima: isosuperfície de densidade eletrônica com mapeamento da densidade de *spin*. Quanto mais vermelho, maior a densidade de *spin*. Abaixo: projeção da densidade eletrônica sobre o orbital HOMO. Quanto mais vermelho, maior a densidade eletrônica. . . . . p. 264

87 Diagrama representando a ocupação de orbitais nos métodos de Hartree-Fock restrito (esquerda) e irrestrito (direita). Note-se que no modelo irrestrito as camadas são naturalmente abertas, ou seja, há no máximo um elétron por orbital espacial. . . . . p. 299

88 Energia potencial para a molécula de H_2 usando dois conjuntos de base (ver a subseção A.2.7 mais adiante): STO-3G (esquerda), 6-31G** (direita), segundo os métodos de Hartree-Fock restrito (RHF) e irrestrito (UHF). Diagrama representando a ocupação de orbitais nos métodos de Hartree-Fock restrito (esquerda) e irrestrito (direita). O resultado exato foi obtido por Kolos e Wolniewicz [215]. Unidades atômicas são utilizadas. Figura retirada de [214]. . . . . p. 301

89 Fluxograma do método autoconsistente de Hartree-Fock restrito . . . . p. 306

90 Orbitais do tipo d e um orbital f. . . . . p. 308

91 Comparação da qualidade do ajuste de um orbital de Slater 1s usando combinações lineares de uma, duas e três gaussianas. Unidades atômicas são utilizadas. Figura retirada de [214]. . . . . p. 309

92 Hibridização de orbitais s e p [207]. . . . . p. 323

93 Orbitais HOMO (esquerda) e LUMO (direita) para uma molécula de butano. . . . . p. 324

94 Princípio de Franck-Condon quântico. A transição mais provável ocorre partindo do estado quântico fundamental de vibração para o estado vibracional excitado * mais semelhante dentre os vários possíveis dentro da configuração eletrônica de maior energia [207]. . . . . p. 327

95 Esquerda: mecanismo da fluorescência. A transição de excitação acontece entre estados com mesma multiplicidade e obedece ao princípio de Franck-Condon. O estado vibracional excitado perde energia para o meio e efetua uma transição radiativa de volta para o estado eletrônico fundamental. A figura menor mostra a simetria de reflexão entre os espectros de fluorescência e absorção. Direita: mecanismo da fosforescência. A absorção de radiação excita a molécula para um estado de singleto. À medida que a energia vibracional é transferida para o meio, ocorre a passagem para um estado tripleto (*intersystem crossing*). A relaxação vibracional não-radiativa prossegue, deixando a molécula aprisionada no estado tripleto. Pode ocorrer uma transição radiativa fraca para o estado fundamental de singleto por causa da quebra das regras de seleção promovida pela interação *spin*-órbita [207] (a qual também é responsável pelo *intersystem crossing*). . . . . p. 328

96 Diagramas de Feynman para o espalhamento Raman. (1) Processo que produz linhas de Stokes. (2) Processo de espalhamento que produz linhas anti-Stokes [207]. . . . . p. 332

97 Representação esquemática do algoritmo autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham. Em geral é necessário fazer duas iterações simultaneamente, uma para cada spin. f_i^σ é a função que define a probabilidade de ocupação de um estado na estatística de Fermi-Dirac. . . p. 368

98 Acima: rede cúbica de corpo centrado (*body centered cubic* - bcc). Indicados três vetores primitivos. À direita, célula de Wigner-Seitz para esta rede, na qual há oito vizinhos mais próximos de um dado ponto. Abaixo: rede cúbica de face centrada (*face centered cubic* - fcc), com célula de Wigner-Seitz à direita e vetores primitivos delimitando uma célula primitiva em forma de paralelepípedo, a qual não possui simetria menor que a da rede [211]. . . . . p. 381

99 Zonas de Brillouin para várias redes comuns: (a) rede cúbica simples; (b) fcc; (c) bcc; (d) hexagonal. Pontos e direções de alta simetria apresentados. O centro da zona ($\mathbf{k} = 0$) é indicado pela letra grega Γ. Pontos no interior da ZB são indicados com letras gregas e pontos na sua superfície externa são indicados com letras do alfabeto latino. No caso da rede fcc, um pedaço de uma célula vizinha é representado por linhas pontilhadas, o que revela a orientação de células vizinhas. Por exemplo, a linha Σ que vai de Γ até K prolonga-se para fora da primeira ZB alcançando um ponto na célula vizinha que equivale ao ponto X [211]. . . . . p. 384

100 Exemplos de pseudopotenciais de norma conservada, pseudofunções e derivadas logarítimicas para o Mo. À esquerda, embaixo: $V_l(r)$ em Rydbergs para $l = 0, 1, 2$ em comparação com $Z_{\text{ÍON}}/r$ (tracejado). Acima, à esquerda: funções de onda radiais para estados de valência resultantes de um cálculo incluindo explicitamente todos os elétrons, $\phi_l(r) = r\psi_l(r)$, e pseudofunções de norma conservada. Lado direito: derivada logarítmica do pseudopotencial em comparação com o cálculo atômico *full*; os pontos indicam as energias, ε, para as quais é feito ajuste. A derivada com respeito à energia também é correta por causa da condição de conservação da norma [185]. . . . . p. 402

101 Comparação de pseudopotenciais para o carbono (linha pontilhada para orbital s e linha sólida para orbital p) no espaço real e no espaço recíproco, ilustrando as grandes variações nos potenciais de norma conservada que possuem os mesmos desvios de fase para as energias escolhidas. Da esquerda para a direita, pseudopotenciais gerados usando os procedimentos de: Troullier e Martins [373]; Kerker [372]; Hamann, Schlüter e Chiang [185]; Vanderbilt [371]. Retirado de Troullier e Martins [373]. . . . . p. 403

102 Cálculo da densidade eletrônica usando transformadas de Fourier e *grids*. A notação $\{G\}$ e $\{R\}$ denota os conjuntos de N $\mathbf{G}$ vetores e N $\mathbf{R}$ pontos de *grid*. Como o custo computacional da transformada de Fourier rápida (FFT) cresce com $NlogN$, o algoritmo é mais rápido que o duplo somatório necessário para calcular $\rho^e\{G\}$ (o qual aumenta com N^2). Como vantagem adicional, o resultado é obtido tanto no espaço real como no recíproco, o que é importante para o cálculo dos termos de Hartree e de troca e correlação. . . . . p. 427

Lista de Tabelas

1 Coordenadas iniciais (cartesianas) para os átomos em diferentes conformações da molécula de L-alanina. . . . . p. 58

2 Distâncias (em Å) entre os átomos em diferentes conformações da molécula de L-alanina. . . . . p. 59

3 Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina em diferentes conformações. . p. 60

4 Forças sobre cada átomo após convergência. . . . . p. 64

5 Coordenadas finais (cartesianas) para os átomos da molécula de L-alanina na conformação I. . . . . p. 68

6 Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina I após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p). . . . . p. 69

7 Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina I após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p). . . . . p. 70

8 Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina I após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p). . . . . p. 71

9 Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina I na configuração após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p). . . . . p. 72

10 Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina I na configuração após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p). . . . . p. 73

11 Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina I na configuração após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p). . . . . p. 74

12 Comprimentos de ligação R (em Å) e ângulos θ entre átomos selecionados da molécula de L-alanina I na configuração após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p). Os resultados são comparados com cálculos publicados na literatura usando a aproximação de Hartree-Fock (HF) e teoria da perturbação MP2 [153]. . . . . p. 75

13 Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p). . . . . p. 78

14 Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p). . . . . p. 79

15 Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p). . . . . p. 80

16 Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(d,p). . . . . p. 82

17 Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3d,3p). . . . . p. 83

18 Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 84

19 Freqüências dos modos normais de vibração (calculadas e corrigidas) e atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base de funções 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 86

20 Freqüências dos modos normais de vibração (calculadas e corrigidas) e atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 87

21 Freqüências dos modos normais de vibração e atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 88

22 Quadro comparativo entre freqüências dos modos normais de vibração e atribuições - primeira parte. Os cálculos de Hartree-Fock e DFT usam a base 6-31++G(*d*,*p*). A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. . . . . p. 89

23 Quadro comparativo entre freqüências dos modos normais de vibração e atribuições - segunda parte. Os cálculos de Hartree-Fock e DFT usam a base 6-31++G(*d*,*p*). A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. . . . . p. 90

24 Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina na conformação I. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 99

25 Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina na conformação I. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . p. 100

26 Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina na conformação I. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . p. 101

27 Forças sobre cada átomo após convergência. . . . . p. 105

28 Coordenadas finais (cartesianas) para os átomos da molécula de L-alanina na conformação II. . . . . p. 108

29 Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina II após convergência usando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 109

30 Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina II após convergência usando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 110

31 Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina II após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 111

32 Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina II na configuração após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 112

33 Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina II na configuração após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 113

34 Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina II na configuração após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 114

35 Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 117

36 Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 118

37 Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 119

38 Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 122

39 Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 123

40 Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 124

41 Freqüências dos modos normais de vibração (calculadas e corrigidas) e respectivas atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 126

42 Freqüências dos modos normais de vibração (calculadas e corrigidas) e respectivas atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 127

43 Freqüências dos modos normais de vibração e atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 128

44 Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina na conformação II. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 135

45 Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina na conformação II. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . p. 136

46 Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina na conformação II. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . p. 137

47 Forças sobre cada átomo após convergência. . . . . p. 141

48 Coordenadas finais (cartesianas) para os átomos da molécula de L-alanina na conformação zwitteríon. . . . . p. 144

49 Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina na conformação zwitteríon após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 145

50 Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina na conformação zwitteríon após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 146

51 Distâncias finais (em Å) entre os átomos da molécula de L-alanina na conformação zwitteríon após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 147

52 Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina zwitteríon na configuração após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 148

53 Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina zwitteríon na configuração após convergência empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 149

54 Comprimentos de ligação R (em Å), ângulos θ e ângulos de diedro τ entre os átomos da molécula de L-alanina zwitteríon na configuração após convergência empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 150

55 Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 153

56 Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 154

57 Energia final, energias de interação núcleo-núcleo, elétron-núcleo e cinética, constantes rotacionais, momento de dipolo e momento de quadrupolo, polarizabilidades e propriedades termodinâmicas. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 155

58 Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 157

59 Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 158

60 Análises populacionais de Mulliken e APT. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 159

61 Freqüências dos modos normais de vibração (calculadas e corrigidas) e respectivas atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 162

62 Freqüências dos modos normais de vibração (calculadas e corrigidas) e atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 163

63 Freqüências dos modos normais de vibração e atribuições. A notação para os vários movimentos de átomos nos modos normais é definida do seguinte modo: t - torção, tw - *twisting*, s - *scissors*, w - *wagging*, r - *rocking*; st - *stretching*; índices: s - simétrico, as - assimétrico. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 164

64 Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina zwitteríon. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 173

65 Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina zwitteríon. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método de Hartree-Fock restrito (RHF) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-311++G(3*d*,3*p*). . . . . p. 174

66 Energias dos orbitais moleculares da L-Alanina zwitteríon. Estados ocupados em verde, com destaque para os orbitais HOMO e LUMO. Resultados obtidos empregando o método do funcional da densidade (DFT) de camada fechada (*spin* igual a zero) na base 6-31++G(*d*,*p*). . . . . p. 175

67 Coordenadas fracionárias dos átomos na célula unitária da L-alanina obtidas através de difração de nêutrons [135]. . . . . p. 193

68 Comparação entre coordenadas convergidas nas três otimizações e resultados experimentais [135]. . . . . p. 199

69 Comparação entre comprimentos de ligação e ângulos convergidos nas três otimizações e resultados experimentais [135]. . . . . p. 203

70 Deformação percentual no volume da célula unitária ε provocada pela dopagem da L-alanina com Mn em função da concentração percentual de $MnCl_2$ na solução-mãe. . . . . p. 257

71 Alguns conjuntos de base recomendados [206]. . . . . p. 313

72 Número máximo de átomos da primeira linha da tabela periódica suportados por uma *workstation* para diferentes métodos *ab initio*. Hidrogênios excluídos. Ano de referência: 1996. FCI - *Full Configuration Interaction*; CCSD(T) - forma aproximada do método *Coupled Cluster Singles, Doubles and Triples*; CCSD - *Coupled Cluster Singles and Doubles*; MP2 - Møller-Plesset *Second Order Perturbation Theory*; HF - Hartree Fock; KS-DFT - Kohn-Sham *Density Functional Theory*. . . . p. 372

73 Conversão de unidades atômicas para o SI. . . . . p. 481

74 Fatores de conversão para energia. . . . . p. 482

Referências

[1] http://www.ornl.gov/sci/techresources/Human_Genome/home.shtml (2004).

[2] Nature **409** (2001), Science **291** (2001), Nature **422** (2003), Science **300** (2003).

[3] David L. Nelson, Michael M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, Fourth Edition, W. H. Freeman, New York, 2004.

[4] http://www.hupo.org/index.htm (2004).

[5] K. T. No, K. H. Cho, O. Y. Kwon, M. S. Jhon, H. A. Scheraga, J. Phys. Chem. **98**, 10742 (1994).

[6] A. G. Császár, A. Perczel, Prog. Biophys. Mol. Biol. **71**, 243 (1999).

[7] R. D. Brown, P. D. Godfrey, J. W. V. Storey, M. P. Bassez, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **547** (1978).

[8] R. D. Suenram, F.J. Lovas, J. Mol. Spectrosc. **72**, 372 (1978).

[9] P. D. Godfrey, S. Firth, L. D. Hatherley, R. D. Brown, A. P. Pierlot, J. Am. Chem. Soc. **115**, 9687 (1993).

[10] H. L. Sellers, L. Schäfer, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7728 (1978).

[11] L. Schäfer, H. L. Sellers, F. J. Lovas, R. D. Suenram, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6566 (1989).

[12] K. Siam, V. J. Klimkowski, J. D. Ewbank, C. Van Alsenoy, L.Schäfer, J. Mol. Struct. (Theochem) **110**, 171 (1984).

[13] A. G. Csfiszfir, J. Am. Chem. Soc. **114**, 9569 (1992).

[14] C.-H. Hu, M. Shen, H. F. Schaefer, III, J. Am. Chem. Soc. **115**, 2923 (1993).

[15] S. Vishveshwara, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2422 (1977).

[16] R. D. Suenram, F. J. Lovas, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7180 (1980).

[17] S. Takagi, H. Chihara, S. Seki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **32**, 84 (1959).

[18] G. Junk, H. Sevec, J. Am. Chem. Soc. **85**, 839 (1963).

[19] J. Voogd, J. L. Derissen, F. B. van Duijneveldt, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7701 (1981).

[20] R. D. Brown, P. D. Godfrey, J. W. V. Storey, M.- P. Bassez, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 547-548 (1978)

[21] O. Y. Kwon, S. Y. Kim, K. T. No, Y. K. Kang, M. S. Jhon, H. A. Scheraga, J. Phys. Chem. **100**, 17670 (1996).

[22] J. Bernstein, M. C. Etter, L. Leiserowitz, *Structure Correlation*; Bürgi, H.-B., Dunitz, J. D., Ed.; VCH: Weinheim, Vol. 2, pp 431-507 (1994).

[23] K. J. Jalkanen, R. M. Mieminen, K. Frimand, J. Bohr, H. Bohr, R. C. Wade, E. Tajkhorshid, S. Suhai, Chem. Phys. **265**, 125 (2001).

[24] K. Frimand, H. Bohr, K. J. Jalkanen, S. Suhai, Chem. Phys. **255**, 165 (2000).

[25] E. Tajkhorshid, K. J. Jalkanen, S. Suhai, J. Phys. Chem. B **102**, 5899 (1998).

[26] A. M. Micu, D. Durand, M. Quilichini, M. J. Field, J. C. Smith, J. Phys. Chem. **99**, 5645 (1995).

[27] C. Valder, D. Merrifield, Smith-Kline Beecham R$D News **32**, 1 (1996).

[28] V. Bisker-Leib, M. F. Doherty, Crystal Growth & Design **3**, 221-237.

[29] D. Radisky, J. Kaplan, The Journal of Biological Chemistry **274**, 4481 (1999).

[30] M. Hiromura, H. Sakurai, RIKEN Review **35**, 23 (2001).

[31] J. Sanz-Aparicio, J. Hermoso, T. B. Grangeiro, J. J. Calvete, B. S. Cavada. Febs Letters **405**, 114-118 (1997).

[32] R. H. Garrett, C. M. Grisham, Biochemistry, Second Edition, Saunders College Publishing, New York, 1999.

[33] P. Manikandan, R. Carmieli, T. Shane, A. J. Kalb, D. Goldfarb, J. Am. Chem. Soc. **122**, 3488 (2000).

[34] T. Dudev, C. Lim, Chem. Rev. **103**, 773 (2002).

[35] T. Shoeib, G. D. Ruggiero, K. W. Michael Su, A. C. Hopkinson, I. H. Williams, Journal of Chemical Physics **117**, 2762 (2002).

[36] E. Winkler, P. Etchegoin, A. Fainstein, C. Fainstein, Physical Review B **61**, 15756 (2000).

[37] K. Takeda, Y. Arata, S. Fuyiwara. J. Chem. Phys. **53**, 854 (1970).

[38] M. Fujimoto, J. Janecka. J. Chem. Phys. **55**, 1152 (1971).

[39] M. Fujimoto, L. A. Wylie, S. Saito, J. Chem. Phys. **58**, 1273 (1973).

[40] R. Calvo, S. B. Oseroff, H. Abache, J. Chem. Phys. **72**, 760 (1980).

[41] E. Winkler, A. Fainstein, P. Etchegoin, C. Fainstein, Physical Review B **59**, 1255 (1999).

[42] P. Alivisatos, Nature Biotechnology **22**, 47 (2004).

[43] S. J. Rosenthal, Nature Biotechnology **19**, 621 (2001).

[44] X. Gao, Y. Chui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie, Nature Biotechnology **22**, 969 (2004).

[45] J. K. Jaiswal, H. Mattoussi, J. M. Mauro, S. M. Simon, Nature Biotechnology **21**, 47.

[46] W. C. W. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, S. Nie, Current Opinion in Biotechnology **13**, 40 (2002).

[47] M. Han, X. Gao, J. Z. Su, S. Nie, Nature Biotechnology **19**, 631 (2001).

[48] R. K. Jain, M. Stroh, Nature Biotechnology **22**, 959 (2004).

[49] D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Bruchez, F. W. Wise, W. W. Webb, Science **300**, 1434 (2003).

[50] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Libchaber, Science **298**, 1759 (2002).

[51] S. Kim, Y. T. Lim, E. G. Soltesz, A. M. De Grand, J. Lee, A. Nakayama, J. A. Parker, T. Mihaljevic, R. G. Laurence, D. M. Dor, L. H. Cohn, M. G. Bawendi, J. V. Frangioni, Nature Biotechnology **22**, 93 (2004).

[52] A. Hoshino, K. Hanaki, K. Suzuki, K. Yamamoto, Biochemical and Biophysical Research Communications **314**, 46 (2004).

[53] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, Science **281**, 2013 (1998).

[54] D. Gerion, F. Pinaud, S. C. Willimas, W. J. Parak, D. Zanchet, S. Weiss, A. P. Alivisatos, J. Phys. Chem. B **105**, 8861 (2001).

[55] J. Zou, R. K. Baldwin, K. A. Pettigrew, S. M. Kauzlarich, Nano Letters **4**, 1181 (2004).

[56] Z.-Z. Li, L.-X. Wen, L. Shao, J.-F. Chen, Journal of Controlled Release **98**, 245 (2004).

[57] S. Zhang, X. Li, Powder Technology **141**, 75 (2004).

[58] J. O. Winter, T. Y. Liu, B. A. Korgel, C.E. Schmidt, Advanced Materials **13**, 1673 (2001).

[59] J. O. Winter, C. E. Schmidt, B. A. Korgel, *Materials Research Society Symposium Proceedings: Quantum Dots: Nanoparticles, and Nanowires*, P. Guyot-Sionnest, N.J. Halas, H. Mattoussi, Z. L. Wang, U. Woggon, eds., Volume 789 (2004).

[60] E. J. M. Van Damme, W. J. Peumans, A. Barre, P. Rougé. Crit. Rev. Plant Sci. **17**, 575 (1998).

[61] I. Brockhausen, Biochimica et Biophysica Acta **1473**, 67 (1999).

[62] A. A. Jeyaprakash, P. G. Rani, G. B. Reddy, S. Banumathi, C. Betzel, K. Sekar, A. Surolia, M. Vijayan, Journal of Molecular Biology **321**, 637 (2002).

[63] C. E. MacPhee, D. N. Woolfson, Current Opinion in Solid State and Materials Science **8**, 141-149 (2004).

[64] M. G. Ryadnov, B. Ceyhan, C. M. Niemeyer, D. N. Woolfson, J Amer. Chem. Soc. **125**, 9388 (2003)

[65] M. G. Ryadnov, D. N. Woolfson, Angew. Chem. - Int. Ed. **42**, 3021 (2003)

[66] M. G. Ryadnov, D. N. Woolfson, Nature Materials **2**, 329-332 (2003)

[67] G. von Maltzahn, S. Vauthey, S. Santoso, S. Zhang, Langmuir **19**, 4332 (2003).

[68] M. R. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, Nature **366**, 324 (1993).

[69] J. J. Thomson, Phil. Mag., Series 5 **44**, 310 (1897).

[70] J. J. Thomson, The Electrician: a weekly illustrated journal of Electrical Engineering, Industry and Science **39** (1897).

[71] E. Rutherford, Phil. Mag., Series 6 **21**, 669 (1911).

[72] N. Bohr, Phil. Mag., Series 6 **26**, 1 (1913).

[73] O. Stern, Z. Physik **7**, 249 (1921).

[74] W. Gerlach, O. Stern, Z. Physik **9**, 349 (1922).

[75] A. H. Compton, Z. Phys. **35**, 618 (1926).

[76] S. A. Goudschmidt, G. H. Uhlenbeck, Z. Phys. **35**, 618 (1926).

[77] W. Pauli, Z. Phys. **31**, 765 (1925).

[78] E. Fermi, Z. Phys. **36**, 902 (1926).

[79] S. N. Bose, Z. Phys. **26**, 178 (1924).

[80] A. Einstein, *Quantheorie des Idealen Einatomigen Gases*, Sber preuss Akad. Wiss., p. 261, 1924.

[81] W. Heisenberg, Z. Phys. **38**, 411 (1926).

[82] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **112**, 661 (1926).

[83] G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **38**, 762 (1916).

[84] W. Pauli, Z. Phys. **41**, 91 (1927).

[85] A. Sommerfeld, Z. Phys. **47**, 43 (1928).

[86] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555 (1928).

[87] R. E. Peierls, Z. Phys. **53**, 255 (1929).

[88] R. E. Peierls, Ann. Phys. (Leipzig) **4**, 121 (1930).

[89] A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **133**, 458 (1931).

[90] A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **134**, 277 (1931).

[91] G. E. Kimball, J. Chem. Phys. **3**, 560 (1935).

[92] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, 111, 426 (1928).

[93] E. Hylleraas, Z. Phys. **54**, 347 (1929).

[94] E. A. Hylleraas, Z. Phys. **65**, 209 (1930).

[95] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930).

[96] E. P. Wigner, F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804 (1933).

[97] E. P. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. **46**, 509 (1934).

[98] J. C. Slater, Phys. Rev. **45**, 794 (1934).

[99] J. C. Slater, Phys. Rev **51**, 846 (1937).

[100] W. C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).

[101] E. Fermi, Nuovo Cimento **11**, 157 (1934).

[102] H. Hellmann, J. Chem. Phys. **3**, 61 (1935).

[103] H. Hellmann, J. Chem. Phys. **4**, 324 (1936).

[104] W. Heisenberg, Z. Phys. **49**, 619 (1928).

[105] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **123**, 114 (1929).

[106] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Third Edition, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960.

[107] E. P. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).

[108] N. F. Mott, R. Peierls, Proc. Phys. Soc. London, Ser. A **49**, 72 (1937).

[109] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London, Ser. A **62**, 416 (1949).

[110] N. F. Mott, Metal-Insulator Transitions, Taylor and Francis, London/Philadelphia, 1990.

[111] F. Hund, Z. Physik **33**, 345 (1925).

[112] F. Hund, Z. Physik **34**, 296 (1925).

[113] F. Hund, *Linienspektren und periodisches System der Elemente*, Springer-Verlag, Berlin, 1927.

[114] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162 (1957).

[115] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 457 (1927).

[116] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, Oxford, 1954.

[117] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

[118] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

[119] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.

[120] M Rohlfing, P. Krüger, J. Pollmann, Phys. Rev. B **48**, 17791 (1993).

[121] A. L. Wachs, T. Miller, T. C. Hsieh, A. P. Shapiro, T. C. Chiang, Phys. Rev. B **32**, 2326 (1985).

[122] J. E. Ortega, F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **47**, 2130 (1993).

[123] A. Görling, Phys. Rev. Lett. **83**, 5459 (1999).

[124] M. Staedele, M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl, A. Görling, Phys. Rev. B **59**, 10031 (1999).

[125] E. Runge, E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).

[126] T. E. Creighton, *Encyclopedia of Molecular Biology*, *European Molecular Biology Laboratory*, Vol. 1, Wiley-lnterscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., London, 1999.

[127] F. Damrau, J. Am. Geriatrics Soc. **10**, 426 (1962).

[128] M. Birkenbach, K. Josefsen, R. Yalamanchili, G. Lenoir, E. Kieff, Journal of Virology **67**, 2209 (1993).

[129] N. R. McGregor, R. H. Dunstan, M. Zerbes, H. L. Butt HL, T. K. Roberts, I. J. Klineberg, Biochem. Mol. Med. **57**, 73 (1996).

[130] M. Cao, S. Q. Newton, J. Pranata, L. Schäfer, J. Mol. Struct. (Theochem) **332**, 251 (1995).

[131] M. W. Ellzy, J. O. Jensen, H. F. Hameka, J. G. Kay, Spectrochimica Acta Part A **59**, 2619 (2003).

[132] P. R. Tulip, S. J. Clark, J. Chem. Phys. **121**, 5201 (2004).

[133] J. D. Bernal, Z. Kristallogr. **78**, 363 (1931).

[134] H. J. Simpson, R. E. Marsh., Acta Cryst. **20**, 550 (1966).

[135] M. S. Lehmann, T. F. Koetzle, W. C. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2657 (1972).

[136] R. Destro, R. E. Marsh, R. Bianchi, J. Phys. Chem. **92**, 966 (1988).

[137] L. Misoguti, A. T. Varela, F. D. Nunes, V. S. Bagnato, F. E. A. Melo, J. M. Filho, S. C. Zílio, Optical Materials **6**, 147 (1996).

[138] C. Razetti, M. Ardoino, L. Zanotti, M. Zha, C. Paorici, Cryst. Res. Technol. **37**, 456 (2002).

[139] D. Lechuga-Ballesteros, N. Rodríguez-Hornedo, International Journal of Pharmaceutics **115**, 139 (1995).

[140] J. R. Pinheiro, dissertação de mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2002.

[141] L. A. Guzman, K. Ogawa, E. Suzuki, K. Shimizu J. of Crystal Growth **249**, 335 (2003).

[142] K. Kolraush, Raman Spectra, Izdatinlit, Moskwa (1952).

[143] A. M. R. R. Teixeira, P. T. C. Freire, J. D. Moreno, J. M. Sasaki, A. P. Ayala, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, Solid State Communications **116**, 405 (2000).

[144] V. V. Lemanov, S. N. Popov, Phys. Sol. State **40**, 1921 (1998).

[145] D. Durand, M. J. Field, M. Quilichini, J. C. Smith, Biopolymers **33**, 725 (1993).

[146] R. A. Crowell, E. L. Chronister, Phys. Rev. B **48**, 172 (1993).

[147] A. Migliori, P. M. Maxton, A. M. Clogston, E. Zirngichi, M. Lowe, Phys. Rev. B **38**, 13464 (1988).

[148] A. G. Császár, J. Phys. Chem. **100**, 3541 (1996).

[149] V. Barone, C. Adamo, F. Lelj, J. Chem. Phys. **102**, 364 (1995).

[150] A. G. Császár, J. Mol. Struct. **346**, 141 (1995).

[151] P. D. Godfrey, R. D. Brown, F. M. Rodgers, J. Mol. Struct. **376**, 65 (1996).

[152] R. Kaschner, D. Hohl, J. Phys. Chem. A **102**, 5111 (1998).

[153] K. Iijima, B. Beagley, J. Mol. Struct. **248**, 133 (1991).

[154] K. Iijima, M. Nakano, J. Mol. Struct. **486**, 255 (1999).

[155] T. P. Debies, J. W. Rabalais, J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom. **3**, 315 (1974).

[156] L. Klasinc, J. Elec. Spec. Relat. Phenom. **8**, 161 (1976).

[157] P. H. Cannington, N. S. Ham, J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom. **32**, 139 (1983).

[158] I. Powis, J. Phys. Chem. A **104**, 878 (2000).

[159] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, 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. Stratmann, 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. Stefanov, 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., Pittsburgh PA, 2003. http://www.gaussian.com (2004).

[160] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, J. Comp. Chem. **17**, 49 (1996).

[161] A. E. Reed, F. Weinhold, J. Chem. Phys. **78**, 4066 (1983).

[162] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).

[163] R. F. Frey, M. Cao, S. Q. Newton and L. Schafer, J. Mol. Struct. (Theochem), **285** 99 (1993).

[164] S. Blanco, A. Lesarri, J. C. López, J. L. Alonso, J. Am. Chem. Soc. **126**, 11675 (2004).

[165] M. T. S. Rosado, M. L. R. S. Duarte, R. Fausto, J. Mol. Struct. **410-411**, 343 (1997).

[166] A. P. Scott, L. Radom, J. Phys. Chem. **100**, 16502 (1996)

[167] A. G. Császár, J. Mol. Struct. **346**, 141 (1995).

[168] P. Selvarengan, P. Kolandaivel, J. Mol. Struct. (Theochem) **671**, 77 (2004).

[169] G. F. Nóbrega, J. R. Sambrano, A. R. de Souza, J. J. Queralt, E. Longo, J. Mol. Struct. (Theochem) **544**, 151 (2001).

[170] J. R. Sambrano, A. R. de Sousa, J. J. Queralt, J. Andrés, E. Longo, Chem. Phys. Lett. **294**, 1 (1998).

[171] G. Yu, T. B. Freedman, L. A. Nafie, Z. Deng, P. L. Polavarapu, J. Phys. Chem. **99**, 835 (1995).

[172] A. Chaudhari, P. K. Sahu, S.-L. Lee, J. Mol. Struct. (Theochem) **683**, 115 (2004).

[173] S.-W. Park, D.-S. Ahn, S. Lee, Chem. Phys. Lett. **371**, 74 (2003).

[174] D.-S. Ahn, S.-W. Park, I.-S. Jeon, M.-K. Lee, N.-H. Kim, Y.-H. Han, S. Lee, J. Phys. Chem. B **107**, 14109 (2003).

[175] X. Cao, G. Fischer, Chem. Phys. **255**, 195 (2000).

[176] L. D. Barron, A. R. Gargaro, L. Hecht, P. L. Polavarapu, Spectrochim. Acta A 47, 1001 (1991).

[177] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D. C. Allan, Computational Materials Science **25**, 478-492 (2002).

[178] J. D. Dunitz, R. R. Ryan, Acta Crystallogr., **21**, 617 (1966).

[179] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, **566** (1980).

[180] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

[181] M. Fuchs, M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. **119**, 67 (1999).

[182] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).

[183] C. Broyden, Math. Comput. **19**, 577 (1965).

[184] E. Dowty, ATOMS v. 6.0, Shape Software, 2003.

[185] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

[186] M. H. Lee, PhD Thesis, Cambridge University (1996).

[187] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

[188] E. Winkler, P. Etchegoin, A. Fainstein, C. Fainstein, Phys. Rev. **57**, 13477 (1998).

[189] S. Nešpůrek, A. Kadashchuk, Yu. Skryshevski, A. Fujii, K. Yoshino, J. Lumin. **99**, 131 (2002).

[190] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).

[191] http://www.accelrys.com/mstudio/ms_modeling/dmol3.html (2004).

[192] B. Delley, J. Chem. Phys. **92**, 508 (1990).

[193] B. Delley, J. Chem. Phys. **113**, 7756 (2000).

[194] A. Ferretti, A. Ruini, E. Molinari, M. J. Caldas, Phys. Rev. Lett. **90**, 086401-1 (2003).

[195] V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Müllen, B. R. Hsie, C. W. Tang, Appl. Phys. Lett **69**, 1492 (1996).

[196] D. Moses, R. Schmechel, A. J. Heeger, Synthetic Metals **139**, 807 (2003).

[197] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, Science **294**, 1488 (2001).

[198] P. H. Borse, D. Srinivas, R. F. Shinde, S. K. Date, W. Vogel, S. K. Kulkarni, Phys. Rev. B **60**, 8659 (1999).

[199] V. F. Agekyan, N. N. Vasil'ev, and A. Yu. Serov, Phys. Solid State **41**, 41 (1999).

[200] T. T. Tominaga, H. Imasato, O. R. Nascimento, M. Tabak, Analytica Chimica Acta **315**, 217 (1995).

[201] J. R. Pinheiro, E. W. S. Caetano, J. R. L. Fernandez, J. R. Leite, V. N. Freire, G. A. Farias, M. C. F. de Oliveira, J. A. Pinheiro, B. S. Cavada, J. L. de Lima Filho, H. W. Leite Alves, J. Phys. Chem., submitted for publication (2003).

[202] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 2000.

[203] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, Molecular Electronic-Structure Theory, John Wiley & Sons LTD., Chichester, 2002.

[204] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley - VCH, Weinheim, 2002.

[205] A. R. Leach, *Molecular Modelling - Principles and Applications*, Pearson - Prentice Hall, London, 2001.

[206] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1993.

[207] P. W. Atkins, *Quanta - A Handbook of Concepts*, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, 1991.

[208] J. P. Lowe, *Quantum Chemistry*, Academic Press, London, 1988.

[209] H.-D. Höltje, G. Folkers, *Molecular Modeling - Basic Principles and Applications*, VCH Publishers, Weinheim, 1997.

[210] C. M. Wolfe, N. Holonyak Jr., G. E. Stillman, *Physical Properties of Semiconductors*, Prentice Hall, New Jersey, 1989.

[211] R. M. Martin, *Electronic Structure - Basic Theory and Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

[212] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - Simulação Computacional*, Livraria da Física Editora, São Paulo, 2004.

[213] H. W. Leverenz, *An Introduction to Luminescence of Solids*, Dover Publications Inc., New York, 1968.

[214] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York, 1996.

[215] W. Kolos, L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **49**, 404 (1968).

[216] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **3**, 573 (1935).

[217] C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc. **38**, 33 (1942).

[218] K. Ruedenberg, Rev. Modern Phys. **34**, 326 (1962).

[219] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).

[220] P. O. Lowdin, J. Chem. Phys. **21**, 374 (1955).

[221] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, Adv. Quantum Chem. **14**, 63 (1981).

[222] W. B. Person, J. H. Newton, J. Chem. Phys. **61**, 1040 (1974).

[223] W. B. Person, *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, W. B. Person, G. Zerbi eds., Elsevier, Amsterdam, 1982.

[224] M. Gussoni, M. N. Ramos, C. Castiglioni, G. Zerbi, Chem. Phys. Letters **160**, 200 (1989) e referências.

[225] U. Dinur, A. T. Hagler, J. Chem. Phys. **91**, 2949 (1989).

[226] J. J. Cioslowski, J. Am. Chem. Soc. **111**, 8333 (1989).

[227] B. Delley, *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*; eds. J. M. Seminario, P. Politzer, *Theoretical and Computational Chemistry*, Vol. 2, Elsevier Science Publ., Amsterdam, 1995.

[228] M. P. Tosi, Solid State Physics **16**, 107 (1964).

[229] P. P. Ewald, Ann. der Physik **64**, 253 (1921).

[230] E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Sci. Amer. **13**, 60 (1927).

[231] S. C. Wang, Phys. Rev. **34**, 243 (1929).

[232] H. A. Kramers, G. P. Ittmann, Z. Phys. **53**, 553 (1929).

[233] H. A. Kramers, G. P. Ittmann, Z. Phys. **58**, 217 (1929).

[234] H. A. Kramers, G. P. Ittmann, Z. Phys. **60**, 663 (1929).

[235] O. Klein, Z. Physik **58**, 730 (1929).

[236] B. S. Ray, Z. Physik **78**, 74 (1932).

[237] P. J. Stephens, M. A. Lowe, Ann. Rev. Phys. Chem. **36**, 213 (1985).

[238] L. A. Nafie, Ann. Rev. Phys. Chem. **48**, 357 (1997).

[239] G. Holzwarth, E. C. Hsu, H. S. Mosher, T. R. Faulkner, A. Moscowitz, J. Am. Chem. Soc. **96**, 251 (1974).

[240] L. A. Nafie, J. C. Cheng, P. J. Stephens, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3842 (1975).

[241] L. A. Nafie, T. A. Keiderling, P. J. Stephens, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2715 (1976).

[242] L. A. Nafie, *Polarization Modulation FTIR Spectroscopy*, *Advances in Fourier Transform Spectroscopy*, M. W. Mackenzie, ed., New York, Wiley, 1988, p. 67.

[243] T. A. Keiderling, *Vibrational Circular Dichroism. Comparison of Techniques and Practical Considerations in Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, New York, Academic Press, 1990, p. 203.

[244] J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, F. J. Devlin, P. J. Stephens, Chem. Phys. Lett. **252**, 211 (1996).

[245] R. D. Amos, Adv. Chem. Phys. **67**, 99 (1987).

[246] P. Pulay, Adv. Chem. Phys. **69**, 241 (1987).

[247] Y. Yamaguchi, Y. Osamura, J. D. Goddard, H. F. Schaeffer, *A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*, OUP, 1994.

[248] F. London, J. Phys. Radium **8**, 397 (1937).

[249] R. Ditchfield, Mol. Phys. **27**, 789 (1974).

[250] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, 1996, capítulo quatro.

[251] J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, Int. J. Quant. Chem. Symp. **11**, 149 (1977).

[252] R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **72**, 4654 (1980).

[253] K. Raghavachari, J. A. Pople, Int. J. Quant. Chem. **20**, 167 (1981).

[254] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, J. Phys. Chem. **96**, 135 (1992).

[255] D. Hegarty, M. A. Robb, Mol. Phys. **38**, 1795 (1979).

[256] R. H. E. Eade, M. A. Robb, Chem. Phys. Lett. **83**, 362 (1981).

[257] H. B. Schlegel, M. A. Robb, Chem. Phys. Lett. **93**, 43 (1982).

[258] F. Bernardi. A. Bottini, J. J. W. McDougall, M. A. Robb, H. B. Schlegel, Far. Symp. Chem. Soc. **19**, 137 (1984).

[259] N. Yamamoto, T. Vreven, M. A. Robb, M. J. Frisch, H. B. Schlegel, Chem. Phys. Lett. **250**, 373 (1996).

[260] M. J. Frisch, I. N. Ragazos, M. A. Robb, H. B. Schlegel, Chem. Phys. Lett. **189**, 524 (1992).

[261] F. Bernardi, A. Bottoni, M. J. Field, M. F. Guest, I. H. Hillier, M. A. Robb, A. Venturini, J. Am. Chem. Soc. **110**, 3050 (1988).

[262] F. Bernardi, A. Bottoni, M. Olivucci, M. A. Robb, H. B. Schlegel, G. Tonachini, J. Am. Chem. Soc. **110**, 5993 (1988).

[263] F. Bernardi, A. Bottoni, M. A. Robb, A. Venturini, J. Am. Chem. Soc. **112**, 2106 (1990).

[264] F. Bernardi, M. Olivucci, I. Palmer, M. A. Robb, J. Org. Chem. **57**, 5081 (1992).

[265] I. J. Palmer, F. Bernardi, M. Olivucci, I. N. Ragazos, M. A. Robb, J. Am. Chem. Soc. **116**, 2121 (1994).

[266] G. Tonachini, H. B. Schlegel, F. Bernardi, M. A. Robb, J. Am. Chem. Soc. **112**, 483 (1990).

[267] T. Vreven, F. Bernardi, M. Garavelli, M. Olivucci, M. A. Robb, H. B. Schlegel, J. Am. Chem. Soc. **119**, 12687 (1997).

[268] T. J. Martinez, E. A. Carter. J. Chem. Phys. **102**, 7564 (1995).

[269] O. Sinanoğlu, Adv. Chem. Phys. **6**, 315 (1964).

[270] R. K. Nesbet, Adv. Chem. Phys. **9**, 321 (1965).

[271] J. Čižek, J. Paldus, Physica Scripta **21**, 251 (1980).

[272] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Int. J. Quant. Chem. **14**, 545 (1978).

[273] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, Int. J. Quant. Chem. **14**, 516 (1978).

[274] W. Meyer, J. Chem. Phys. **58**, 1017.

[275] C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).

[276] M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, Chem. Phys. Lett. **153**, 503 (1988).

[277] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, Chem. Phys. Lett. **166**, 275 (1990).

[278] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, J. A. Pople, Chem. Phys. Lett. **166**, 281 (1990).

[279] M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **220**, 122 (1994).

[280] S. Saebo, J. Almlof, Chem. Phys. Lett. **154**, 83 (1989).

[281] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, Int. J. Quant. Chem. Symp. **10**, 1 (1976).

[282] R. Krishnan, L A. Pople, Int. J. Quant. Chem. **14**, 91 (1978).

[283] K. Raghavachari, J. A. Pople, E. S. Replogle, M. Head-Gordon, J. Phys. Chem. **94**, 5579 (1990).

[284] P. Pulay, Molec. Phys. **19**, 197 (1969).

[285] G. P. Francis, M. C. Payne, J. Phys. Condens. Matter **2**, 4395 (1989).

[286] N. D. Mermin, Phys. Rev. **137**, A1441 (1965).

[287] E. J. Baerends, O. V. Gritsenko, J. Phys. Chem. **101**, 5383 (1997).

[288] O. V. Gritsenko, P. R. T. Schipper, E. J. Baerends, J. Chem. Phys. **107**, 5007 (1997)).

[289] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).

[290] E. K. U. Gross *et al.* , em B. B. Laird *et al.* (eds.), *Chemical Applications of Density Funcional Theory*, American Chemical Society, 1996, capítulo 3.

[291] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).

[292] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).

[293] K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, eds. J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das, Plenum, 1998.

[294] J. P. Perdew, in Electronic Structure of Solids 91, eds. P. Ziesche e H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 1991, p. 11.

[295] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).

[296] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).

[297] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett. **157**, 200 (1989).

[298] J. P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).

[299] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **104**, 1040 (1996).

[300] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **107**, 8554 (1997).

[301] H. L. Schmider, A. D. Becke, J. Chem. Phys. **108**, 9624 (1998).

[302] T. Van Voorhis, G. Scuseria, J. Chem. Phys. **109**, 400 (1998).

[303] R. D. Adamson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, Chem. Phys. Lett. **284**, 6 (1998).

[304] S. A. Kafafi, J. Phys. Chem. A **102**, 10404 (1998).

[305] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **109**, 2092 (1998).

[306] H. L. Schmider, A. D. Becke, J. Chem. Phys. **109**, 8188 (1998).

[307] (M. Head-Gordon, J. Phys. Chem. **100**, 13220 (1996).

[308] M. E. Mura, P. J. Knowles, C. A. Reynolds, J. Chem. Phys. **106**, 9659 (1997).

[309] J. B. Krieger, Y. Li, G. I. Iafrate, in E. K. U. Gross e R. M. Dreizler (eds.), *Density Functional Theory*, Plenum, 1995, pp. 191-216.

[310] P. Pyykkö, Chem. Rev. **88**, 563 (1988).

[311] E. Engel, R. M. Dreizler, Topics in Current Chemistry **181**, 1 (1996).

[312] W. Kutzelnigg, E. Ottschofski, R. Franke, J. Chem. Phys. **102**, 1740 (1995).

[313] C. van Wüllen, J. Chem. Phys. **103**, 3589 (1995).

[314] C. van Wüllen, J. Chem. Phys. **105**, 5485 (1996).

[315] S. W. Rick, S. J. Stuart, B. J. Berne, J. Chem. Phys. **101**, 6141 (1994).

[316] J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **2**, 351 (1934).

[317] L. Onsager, J. A. Chem. Soc. **58**, 1486 (1936).

[318] M. W. Wong, M. J. Frisch, K. B. Wiberg, J. Am. Chem. Soc. **113**, 4776 (1991).

[319] M. W. Wong, K. B. Wiberg, M. J. Frisch, J. Am. Chem. Soc. **114**, 523 (1992).

[320] M. W. Wong, K. B. Wiberg, M. J. Frisch, J. Chem. Phys. **95**, 8991 (1991).

[321] M. W. Wong, K. B. Wiberg, M. J. Frisch, J. Am. Chem. Soc. **114**, 1645 (1992).

[322] J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, J. Phys. Chem. **100**, 16098 (1996).

[323] S. Miertus, E. Scrocco, and J. Tomasi, Chem. Phys. **55**, 117 (1981).

[324] S. Miertus, J. Tomasi, Chem. Phys. **65**, 239 (1982).

[325] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, and J. Tomasi, Chem. Phys. Lett. **255**, 327 (1996).

[326] M. T. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, J. Chem. Phys. **107**, 3032 (1997).

[327] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, J. Chem. Phys. **107**, 3210 (1997).

[328] M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, Chem. Phys. Lett. **286**, 253 (1998).

[329] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, J. Comp. Chem. **19**, 404 (1998).

[330] V. Barone, M. Cossi, J. Phys. Chem. A **102**, 1995 (1998).

[331] B. Mennucci, J.Tomasi, J. Chem. Phys. **106**, 5151 (1997).

[332] J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès, J. Mol. Struct. (Theochem) **464**, 211 (1999).

[333] B. Mennucci, E. Cancès, I. Tomasi, J. Phys. Chem. B **101**, 10506 (1997).

[334] R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, J. Phys. Chem. A **103**, 9100 (1999).

[335] M. Cossi, V. Barone, M. A. Robb, J. Chem. Phys. **111**, 5295 (1999).

[336] R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, J. Phys. Chem. A **104**, 5631 (2000).

[337] M. Cossi, V. Barone, J. Chem. Phys. **112**, 2427 (2000).

[338] M. Cossi, V. Barone, J. Chem. Phys. **115**, 4708 (2001).

[339] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, J. Chem. Phys. **114**, 5691 (2001).

[340] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, J. Chem. Phys. **117**, 43 (2002).

[341] K. B. Wiberg, T. A. Keith, M. J. Frisch, M. Murcko, J. Phys. Chem. **99**, 9072 (1995).

[342] F. Eckert, A. Klamt, AIChE J. **48**, 369 (2002).

[343] A. Klamt, V. Jonas, T. Burger, J. C. W. Lohrenz, J. Phys. Chem. A **102**, 5074 (1998).

[344] A. Baldereschi, Phys. Rev. B **7**, 5212 (1973).

[345] J. F. Janak, in *Computational Methods in Band Theory*, editado por P. M. Marcus, J. F. Janak e A. R. Williams, Plenum, New York, 1971, pp. 323-339.

[346] J. Moreno, J. M. Soler, Phys. Rev. B **45**, 13891 (1992).

[347] G. Gilat, J. Comput. Phys. **10**, 432 (1972).

[348] G. Gilat, Methods Comput. Phys. **15**, 317 (1976).

[349] A. H. MacDonald, S. H. Vosko, P. T. Coleridge, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 2991 (1979).

[350] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).

[351] G. J. Ackland, Phys. Rev. Lett. **80**, 2233 (1998).

[352] E. Antoncik, Czech. J. Phys. **4**, 439 (1954).

[353] E. Antoncik, J. Phys. Chem. Solids **10**, 314 (1959).

[354] J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).

[355] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **41**, 5414 (1990).

[356] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

[357] M. H. Cohen, V. Heine, Phys. Rev. **122**, 1821 (1961).

[358] V. Heine, in *Solid State Physics*, eds. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic, New York, 1970, p. 1.

[359] M. L. Cohen, V. Heine, in *Solid State Physics*, eds. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic, New York, 1970, p. 37.

[360] N. W. Ashcroft, Phys. Lett. **23**, 48 (1966).

[361] V. Abarenkov, V. Heine, Phil. Mag. **12**, 529 (1965).

[362] A. O. E. Animalu, Phil. Mag. **11**, 379 (1965).

[363] A. O. E. Animalu, V. Heine, Phil. Mag. **12**, 1249 (1965).

[364] P. A. Christiansen, Y. S. Lee, K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **71**, 4445 (1979).

[365] M. Krauss, W. J. Stevens, Ann. Rev. Phys. Chem **35**, 357 (1984).

[366] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).

[367] S. Goedecker, K. Maschke, Phys. Rev. A **45**, 88 (1992).

[368] M. Teter, Phys. Rev. B **48**, 5031 (1993).

[369] A. Filippetti, David Vanderbilt, W. Zhong, Yong Cai, G. B. Bachelet, Phys. Rev. B **52**, 11793 (1995).

[370] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).

[371] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **32**, 8412 (1985).

[372] G. P. Kerker, J. Phys. C **13**, L189 (1980).

[373] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

[374] G. Kresse, J. Hafner, R. J. Needs, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 7451 (1992).

[375] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials, and the APW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994, e referências.

[376] M. S. Hybertsen, S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 2920 (1986).

[377] G. Theurich, N. A. Hill, Phys. Rev. B **64**, 073106 (2001).

[378] E. Engel, A. Hock, R. N. Schmid, R. M.Dreizler, N. Chetty, Phys. Rev. B **64**, 125111 (2001).

[379] L. Kleinman, D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).

[380] X. Gonze, R. Stumpf, M. Scheffler, Phys. Rev. B **44**, 8503 (1991).

[381] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **40**, 3652 (1989).

[382] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).

[383] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).

[384] N. A. W. Holzwarth, G. E. Matthews, A. R. Tackett, R. B. Dunning, Phys. Rev. B **55**, 2005 (1997).

[385] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Third Ed., Springer Verlag, Berlin, 1996.

[386] F. Mauri, B. G. Pfrommer, S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **77**, 5300 (1996).

[387] T. Gregor, F. Mauri, R. Car, J. Chem. Phys. **111**, 1815 (1999).

[388] G. B. Bachelet, D. M. Ceperley, M. G. B. Chiocchetti, Phys. Rev. Lett. **62**, 2088 (1989).

[389] M. W. C. Foulkes, M. Schlüter, Phys. Rev. B **42**, 11505 (1990).

[390] A. Bosin, V. Fiorentini, A. Lastri, G. B. Bachelet, Phys. Rev. A **52**, 236 (1995).

[391] E. L. Shirley, R. M. Martin, Phys. Rev. B **47**, 15404 (1993).

[392] E. L. Shirley, R. M. Martin, Phys. Rev B **47**, 15413 (1993).

[393] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys. **86**, 866 (1987).

[394] S. H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B **37**, 8958 (1987).

[395] http://physics.nist.gov/PhysRefData/DFTdata/ (2004).

[396] J. Korringa, Physica **13**, 392 (1947).

[397] W. Kohn, N. Rostocker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).

[398] O. H. Nielsen, R. M. Martin, Phys. Rev. B **32**, 3792 (1985).

[399] W. E. Pickett, Computer Physics Reports **9**, 115 (1989).

[400] M. L. Cohen, J. R. Chelikowski, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, 2nd. ed., Springer-Verlag, Berlin, 1988.

[401] J. Ihm, A. Zunger, M. L. Cohen, J. Phys. C **12**, 4409 (1979).

[402] T. L. Becke, Rev. Mod. Phys. **72**, 1041 (2000).

[403] M. T. Yin, M. L. Cohen, Phys. Rev. B **25**, 7403 (1982).

[404] H. Wendel, R. M. Martin, Phys. Rev. B **19**, 5251 (1979).

[405] J. Harris, Phys. Rev. B **31**, 1770 (1985).

[406] W. M. C. Foulkes, R. Haydock, Phys. Rev. B **39**, 12520 (1989).

[407] O. F. Sankey, D. J. Niklewski, Phys. Rev. B **40**, 3979 (1989).

[408] M. Methfessel, Phys. Rev. B **52**, 8074 (1995).

[409] A. J. Read, R. J. Needs, Phys. Rev. B **44**, 13071 (1991).

[410] R. W. Godby, Topics in Applied Physics **69**, 51-88 (1992).

Apêndice – Unidades Atômicas

O sistema de unidades atômicas baseia-se no sistema gaussiano e usa a massa do elétron, m_e, como unidade de massa. A unidade de carga é a carga do próton, e e a unidade de momento angular é $\hbar$. Não se deve confundir a unidade de massa do sistema de unidades atômicas com a unidade de massa atômica (1/12 da massa do átomo de ^{12}C). A unidade de comprimento é igual ao raio de Böhr, a_0 e a unidade de energia é o hartree, que equivale a $-1/2$ da energia do átomo de hidrogênio do estado fundamental, E_0^{H} (-1 vezes esta energia fornece outra unidade, o Rydberg: Ry). A tabela a seguir apresenta alguns fatores de conversão do sistema de unidades atômicas para o sistema internacional.

Quantidade física	Fator de conversão	Valor no SI
Comprimento	a_0	5.2918 x 10^{-11} m
Massa	m_e	9.1095 x 10^{-31} kg
Carga	e	1.6022 x 10^{-19} C
Energia	$-2E_0^{\mathrm{H}}$	4.3598 x 10^{-18} J
Momento angular	$\hbar$	1.0546 x 10^{-34} J.s
Momento de dipolo elétrico	ea_0	8.4784 x 10^{-30} C.m
Polarizabilidade	$-2e^2a_0^2E_0^{\mathrm{H}}$	1.6488 x 10^{-41} $C^2.m^2.J^{-1}$
Campo elétrico	$-2E_0^H e^{-1}a_0^{-1}$	5.1423 x 10^{11} $V.m^{-1}$
Função de onda	$a_0^{-3/2}$	2.5978 x 10^{15} $m^{-3/2}$

Tabela 73: Conversão de unidades atômicas para o SI.

Alguns fatores adicionais: uma unidade de comprimento é igual a 0.52918 Å. Uma unidade atômica de momento de dipolo é igual a 2.5418 Debyes (D) e uma unidade atômica de energia é igual a 27.21138 eV, ou 627.5095 kcal/mol. A unidade atômica de tempo é igual a 2.418884 x 10^{-17} s.

A Eq. de Schrödinger (dependente do tempo) mais simples para o átomo de hidrogênio, que no SI é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\Psi - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \tag{1}$$

passa a ser escrita como:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi - \frac{1}{r}\Psi = i\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{2}$$

Note-se que $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 1$ hartree.bohr/ (carga protônica)^2.

Para finalizar, temos uma pequena tabela com fatores de conversão para energia:

	J	cm^{-1}	Hz	K	eV	hartree
J	1	5.034117×10^{22}	1.509190×10^{33}	7.242963×10^{22}	6.241509×10^{18}	2.293713×10^{17}
cm^{-1}	1.986446×10^{-23}	1	2.997925×10^{10}	1.438775	1.239842×10^{-4}	4.556335×10^{-6}
Hz	6.626069×10^{-34}	3.335641×10^{-11}	1	4.799237×10^{-11}	4.135667×10^{-15}	1.519830×10^{-16}
K	1.380651×10^{-23}	6.950356×10^{-1}	2.083664×10^{10}	1	8.617343×10^{-5}	3.166815×10^{-6}
eV	1.602177×10^{-19}	8.065544×10^{3}	2.417989×10^{14}	1.160451×10^{4}	1	3.674932×10^{-2}
hartree	4.359744×10^{-18}	2.194746×10^{5}	6.579684×10^{15}	3.157747×10^{5}	2.721138×10^{1}	1

Tabela 74: Fatores de conversão para energia.