OPINIÃO: Como a Indústria Farmacoquímica Pode se Beneficiar da Dinâmica Molecular

FIEG SESI SENAI IEL ICQ BRASIL
SENAI

REVISTA Processos Químicos

Revista científica da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Ano 6
nº 11
Jan/Jun
2012

www.rpqsenai.org.br

Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular

IV SEEDMOL

ISSN 1981-8521

REVISTA Processos Químicos

www.rpqsenai.org.br

Revista Científica da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

FIEG SESI SENAI IEL ICQ BRASIL SENAI

Goiânia, v.6, n.11, ano 6, jan/jun 2012.

REVISTA Processos Químicos

Ano 6
nº 11
Jan/Jun
2012

Pedro Alves de Oliveira
Presidente do Conselho Regional do SENAI

Paulo Vargas
Diretor Regional do SENAI

Manoel Pereira da Costa
Diretor de Educação e Tecnologia

Ítalo de Lima Machado
Gerente de Educação Profissional

Francisco Carlos Costa
Diretor da Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange

Joana Darc Silva Borges
Coordenadora da Área de Química

Corpo Editorial

Ademir João Camargo
Anselmo Eucana de Oliveira
Carlito Lariucci
Carlos Kleber Zago de Andrade
Eurípedes de Almeida Ribeiro Júnior
Gilberto Lúcio Benedito Aquino
Guilherme Roberto de Oliveira
Hamilton Barbosa Napolitano
Joana Darc Silva Borges
José Daniel Gonçalves Vieira
Kleber Carlos Mundim
Manoel Pereira da Costa
Maria Assima Bittar Gonçalves
Roberta Signini
Solemar Silva Oliveira

Revista Processos Químicos / SENAI.
Departamento Regional de Goiás - v.6, n.11 (jan/jun, 2012). Goiânia: SENAI/ DR. Gerência de Educação Profissional / Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange, 2012.
v.: il.

Semestral
Capa e diagramação: Lads Design.

ISSN 1981-8521

1. Educação Profissional - Periódicos. 2. Processos Químicos.
I. SENAI. Departamento Regional de Goiás

CDD - 540

Tiragem: 2.000 exemplares

Faculdade de Tecnologia SENAI Roberto Mange
Av. Engenheiro Roberto Mange, n° 239
Bairro Jundiaí - CEP 75113-630 - Anápolis-GO
Fone: (62) 3902-6200 - Fax: (62) 3902-6226
e-mail: revistapq.senai@sistemafieg.org.br
www.rpqsenai.org.br

FIEG SESI SENAI IEL ICQ BRASIL SENAI

Sumário

ARTIGOS CONVIDADOS

09 *Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular*
João B. L. Martins

14 *Modelos Teóricos de Adsorção de H_2 e CO em Superfícies de ZnO Utilizando Aglomerados*
João B. L. Martins, C. A. Taft, Ricardo Gargano & Elton A. S. Castro

27 *Verification and Quantification of the Hammond-Leffler Postulate*
Dieter Cremer & Elfi Kraka

31 *Weaker Bonds with Shorter Bond Lengths*
Elfi Kraka & Dieter Cremer

35 *A Dynamic Integrative Web Environment for Computational Chemistry*
Morella Sáncheza, Alexander Perazaa, Víctor Sojod, Eleazar Matheusb, Ernesto Cotob, Miguel Fernándezc, Rhonald Lópeza, Marbelia Lópeza & Fernando Ruettea

ARTIGOS GERAIS

39 *Nova Forma de Ajuste de Curvas de Energia Potencial de Sistemas Diatômicos*
Jéssica S. Martins, João B. L. Martins, Geraldo M. Silva & Ricardo Gargano

46 *CASSCF and MRSDCI Calculations on the Low Energy States of Manganese Mononitride*
Marcos H. Oliveira, Marcelo A. P. Pontes, Harley P. M. Filho, Joaquim D. M. Neto & Francisco B. C. Machado

50 *Ab Initio MRSDCI para o Mononitreto de Níquel*
Marcos H. Oliveira, Marcelo A. P. Pontes, Harley P. M. Filho, Joaquim D. M. Neto & Francisco B. C. Machado

54 *Estudo de Bases e Métodos ab initio em Complexos: $[Mg(H_2O)_5]_2^+$– Bases Nucleicas*
Vytor P. Oliveira & Edgardo Garcia

RESUMOS ESTENDIDOS

57 *Comparação de Funcionais da Densidade para a Previsão da Geometria de Complexo de Cobre (II).*
Fernanda S. Tiago, Claudia C. Gatto & João B. L. Martins.

60 *Theoretical Study of SmI_2 Interaction with Monohaloethanes*
Tácito D. F. Leite, José D. Santos & João B. L. Martins

64 *Estudo ab initio das Propriedades Eletrônicas de Moléculas Adsorvidas em Aglomerados Metálicos de Ouro*
Hugo Cabrera T., A C. L. Moreira & C. P. de Melo

67 *Modelagem Molecular de Novas Estruturas com Potencial Atividade Farmacológica*
Leandro S. Bergmann & João B. L. Martins

OPINIÃO

73 *Como a Indústria Farmacoquímica Pode se Beneficiar da Dinâmica Molecular*
José R. S. Politi

Apresentação

A inovação tecnológica é a introdução de um novo produto ou processo, ou de uma versão melhorada de um produto ou processo existente no mercado e, de forma geral, compreende as atividades internas e externas de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação. As atividades de inovação tecnológica englobam a pesquisa em ciências básicas e aplicadas, visando obter novas aplicações inovadoras, a instalação de novos processos, sistemas e serviços, e ainda a melhora substancial do que já existe ou está instalado, com base no conhecimento disponibilizado através das pesquisas básica e aplicada. O Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação apresentou o seu novo plano estratégico para os próximos quatro anos. Segundo o documento, Ciência, Tecnologia, e Inovação formarão o "eixo estruturante do desenvolvimento do Brasil". O plano estratégico possui cinco elementos principais: (1) promoção da inovação; (2) novo padrão de financiamento público para o desenvolvimento científico e tecnológico; (3)fortalecimento da pesquisa e da infra-estrutura científica e tecnológica; (4) formação e capacitação de recursos humanos e (5) Indicadores da Estratégia Nacional da Ciência e Tecnologia e Inovação.

Inserida nessa política nacional de inovação, a Revista Processos Químicos (RPQ) lança seu décimo primeiro volume com artigos gravitando em torno da Dinâmica Molecular e suas aplicações tecnológicas. A relevância e a importância científica do tema podem ser vistas na abrangência e na capilaridade do Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, já em sua quarta edição. Nesse nono volume da RPQ, são abordados temas como (1) Oportunidades de Inovação no Setor Químico, (2) Ligações Químicas, (3) Modelagem Molecular de Novas Estruturas com Potencial Atividade Farmacológica, (4) Nova Forma de Ajuste de Curvas de Energia Potencial de Sistemas Diatômicos e (5) Aplicações Industriais da Dinâmica Molecular . Todos os temas fortemente comprometidos com a inovação tecnológica. Ao longo da leitura desse volume o leitor encontrará textos científicos, mas com forte comprometimento do setor produtivo, e poderá compreender uma máxima da inovação tecnológica: a pesquisa tecnológica não prescinde da pesquisa básica, mas deriva desta a partir de um compromisso do pesquisador com as demandas do setor produtivo.

Hamilton B. Napolitano
Editor da Revista Processos Químicos

Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular

João B. L. Martins

A 4ª edição do Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (IV SeedMol, www.seedmol.unb.br) ocorreu na Pousada dos Pireneus Resort, de 24 a 28 de setembro, Pirenópolis, GO. Esta formidável e histórica cidade está cerca de 170km de Brasília. O IV SeedMol teve vários pesquisadores nacionais e internacionais, dentre os quais 15 conferencistas do Brasil, EUA, Itália, Espanha, Chile, Venezuela e Colômbia. O objetivo foi prover um simpósio com cientistas de ponta trabalhando com a modelagem de diferentes sistemas, em catálise, bioinformática, modelagem de drogas, biocombustíveis, entre outros. As áreas alvo foram química teórica e computacional e física atômica e molecular.

Palavras-chave: *química medicinal, nanomateriais, modelagem molecular, simulação e bioinformática.*

The 4th edition of Electronic Structure and Molecular Dynamics Symposium (IV SeedMol, www.seedmol.unb.br) took place at the Pousada dos Pireneus Resort, from September 24 until the 28, Pirenópolis, GO. This amazing and historical city is about 170km from Brasilia. IV SeedMol had various national and international researchers, among them there were 15 speakers from Brazil, USA, Italy, Spain, Chile, Venezuela and Colombia. The aim is to provide a symposium with leading scientists working with modeling of different systems, in catalysis, bioinformatics, modeling of drugs, biofuels, and others. The target areas was computational and theoretical chemistry and atomic and molecular physics.

Keywords: *medicinal chemistry, nanomaterials, molecular modeling, simulation and bioinformatics.*

Introdução

Esta é a 4ª Edição do SeedMol (Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular), é a primeira das edições fora da Universidade de Brasília. Neste contexto, é importante visualizar a trajetória do simpósio.

A primeira edição do SeedMol teve uma expressiva atuação dos Institutos de Física, Química e Biologia da Universidade de Brasília, além da Universidade Católica de Brasília, Universidade Federal de Goiás e Universidade Estadual de Goiás. Além dos pesquisadores do Centro-Oeste, também estavam presentes pesquisadores de outras instituições: USP, INPE e Unesp. O formato do I SeedMol foi caracterizado por um total de 19 palestras de alunos de graduação e pós-graduação e 19 palestras de docentes, pesquisadores e pós-doutorandos. Tivemos a participação total de 76 inscritos, o evento ocorreu de 13-15 de fevereiro de 2006 na Universidade de Brasília. Nesta edição o Prof. Hans Lischka apresentou um mini-curso sobre o programa Columbus.

O objetivo da segunda edição foi reunir a comunidade de pesquisadores da área científica, através da apresentação de palestras dos trabalhos desenvolvidos, promovendo uma oportunidade para discussões, divulgação de projetos. O II SeedMol contou com a presença de quatro pesquisadores estrangeiros, sendo eles: Dr. Oscar Ventura, Uruguay; Dr. Werner Treptow, University of Pennsylvania, USA; Prof. Dr. Fernando Ruette, IVIC, Venezuela; Prof. Dr. Vincenzo Aquilanti e Profa. Dra. Simonetta Cavalli, Universitá degli Studi di Perugia, Itália e também de nomes chaves da pesquisa brasileira. No II SeedMol tivemos em média a participação de 90 inscritos. Foi acrescentado um módulo de mini-cursos e estendido o número de dias do simpósio de três para cinco, sendo de 25-29 de fevereiro de 2008. Isto possibilitou manter a estrutura de palestras, aliada as conferências, com a adição dos mini-cursos. Estava então caracterizado como um evento bianual.

A partir do III SeedMol o evento não aconteceu mais no primeiro semestre do ano. O III SeedMol, também realizado na Universidade de Brasília, foi de 13-17/10/2008, contou com a presença de diversos pesquisadores internacionais: Itália, Venezuela, Colômbia, Chile, Argentina, Espanha, dentre outros. Foram 15 palestrantes de alto nível, com duas mesas-redondas que contribuíram para a discussão de temas relevantes da pesquisa e formação de recursos humanos. A integração da mesa-redonda foi uma ótima iniciativa propiciando discutir dois temas relevantes para a química teórica, novas alternativas ao método Hartree-Fock, enquanto que a segunda mesa-redonda discutia softwares livres. Na III Edição houve o apoio à eventos da CAPES, PAEP, que foi fundamental para a consecução dos objetivos, junto com o apoio do CNPq. Até o III SeedMol, o maior aporte de recursos veio da própria Universidade de Brasília, financiando diversos itens, como as passagens e diárias dos palestrantes.

IV Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular

O IV SeedMol (Figura 1) reúne diversos pesquisadores nacionais e internacionais, que têm por objetivo estudos de modelagem de diferentes sistemas de interesse, como por exemplo, em catálise, bioinformática, modelagem de fármacos, biocombustíveis, cinética de reações e química ambiental, bem como o desenvolvimento e aplicação de métodos computacionais em química e mecanismos de reações, dentre outros. Os pesquisadores que desenvolvem e aplicam métodos computacionais, nestes diferentes temas, são das áreas de química, física, biologia, computação e matemática.

IV SEEDMOL
SIMPÓSIO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA E DINÂMICA MOLECULAR
24 a 28 de setembro de 2012

Figura 1. Logomarca do IV SeedMol.

Esta tem sido uma oportunidade única para a divulgação científica desta área no Centro-Oeste do país, beneficiando grupos de pesquisas nacionais, com a participação de pesquisadores nacionais e internacionais. Assim como nas outras edições, a participação de estudantes e pesquisadores de várias universidades mostra a repercussão do evento. A Figura 2 demonstra a forte abrangência nacional do evento.

A química computacional, através de cálculos de orbital molecular, mecânica molecular e mecânica estatística, apresentou um enorme avanço, desde a presença dos primeiros computadores digitais há mais

de cinqüenta anos atrás1,2. Métodos de estrutura eletrônica e modelagem têm-se mostrado uma ferramenta fundamental nos últimos anos3-9, no desenho de novos sistemas, importantes para o desenvolvimento tecnológico e científico, como por exemplo, na geração de novos catalisadores para craqueamento, geração de novos fármacos usando insumos nacionais, catalisadores para geração de biocombustíveis, bem como a abstração de dióxido de carbono. Nos últimos anos a modelagem tem contribuído para o desenvolvimento de biocombustíveis, como o biodiesel, além da descoberta de novas fontes de energia renovável e estudos com nanomateriais para armazenamento de combustíveis.

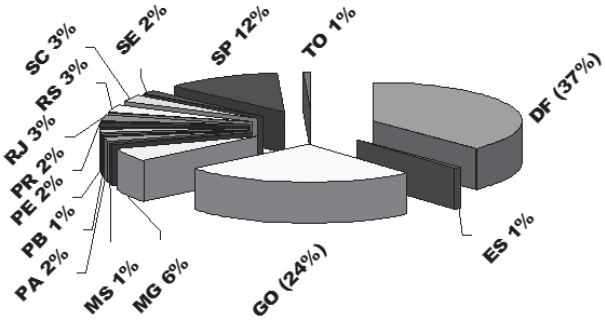

Figura 2. Distribuição dos participantes nacionais, de acordo com o estado.

O cenário mundial em pesquisas e desenvolvimento apresenta uma forte tendência ao uso de ferramentas computacionais para otimizar processos e desenvolver novos materiais e rotas de síntese. A física de estrutura eletrônica e a química computacional possibilitam através da modelagem e simulação a diminuição de gastos em diversas tarefas experimentais, na qual o objetivo almejado é buscar uma melhor previsão dos resultados. Portanto, o simpósio conta com uma participação bastante grande de pesquisadores do país e internacionais. Esperamos com este evento contribuir para a divulgação da pesquisa, a discussão em torno desta importante área, possibilitando assim a difusão do conhecimento.

Público Atingido

Neste IV SeedMol chegamos a cerca de 120 inscritos, entre docentes, pós-doutorandos, alunos de graduação e pós-graduação. Estão confirmadas as presenças de 15 palestrantes, dentre pesquisadores do Brasil, Itália, USA, Venezuela, Espanha, Japão e Colômbia. Estes pesquisadores estarão apresentando os seus trabalhos em conferências, palestras e pôsteres, enriquecendo o conhecimento dos participantes. As Áreas e o Público Alvo do Simpósio são:

a) Química computacional e teórica

b) Biologia Computacional

c) Bioinformática

d) Física atômica e molecular

e) Computação científica

f) Química Medicinal

g) Desenvolvimento de novos materiais

h) Simultação em catálise heterogênea

i) Nanomateriais

j) Modelagem e Simulação molecular

k) Desenvolvimento de métodos e programas em química, física atômica e molecular e bionformática

Programação

Toda programação do IV Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, incluindo palestra de abertura, conferências, mini-cursos, mesas-redonda, pode ser vista na Tabela 1 e na Tabela 2.

Comitê Organizador e Científico

Comitê Organizador:

- João B. L. Martins (UnB, Chair)
- José R. dos S. Politi (UnB)
- Ricardo Gargano (UnB)
- Geraldo Magela (UnB)
- Heibbe C. B. de Oliveira(UnB)
- Ademir Camargo (UEG)
- Freddy F. Guimarães (UFG)
- Elton A. S. de Castro (UEG)
- Demétrio A. S. Filho (UnB)

Tabela 1. Programação do IV Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular

	24/09	25/09	26/09	27/09	28/09
08:20	Ônibus Brasília-Pirenópolis 10:00 e 13:00	Conferência 1	Conferência 5	Conferência 9	8:00-11:30 Mini-cursos V e VI / Coffe-Break
09:00		Palestra 1	Palestra 3	Palestra 5	
09:20		Conferencia 2	Conferencia 6	Conferência 10	
10:00		Coffee-Break	Coffee-Break	Coffee-Break	
10:20		Conferencia 3	Conferencia 7	Conferência 11	
11:00		Palestra 2	Palestra 4	Palestra 6	
11:20		Conferência 4	Conferência 8	Conferência 12	Encerramento
12:00	Livre	Livre	Livre	Livre	Livre
14:00	Entrega de material Inscrição 14:00-18:00	Mini-cursos I, II, III, IV	Mini-cursos I, II, III, IV		Ônibus Pirenópolis-Brasília 14:00
15:50		Coffee-break	Coffee-Break		
16:10		Mini-cursos V, VI, VII, VIII	Mini-cursos V, VI, VII, VIII		
18:10		Mesa-Redonda 1	Mesa-Redonda 2	Pôsteres	
19:00-21:00	Abertura-Conferência-coquetel				

Tabela 2. Detalhamento da programação do IV Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular

Palestra de Abertura		Douglas S. Galvão (Unicamp)	Simulando a Natureza: de Nanotubos a Formigas
Conferência 1		Alejandro Toro-Labbé (Chile)	Towards a Theory of Chemical Reactions and Reaction Dynamics Spectroscopy
Conferência 2		Elfi Kraka (USA)	Hydrogen bonded homo - and heterochiral complexes - recognition and discrimination via local vibrational modes
Conferência 3		Dieter Cremer (USA)	Removal of toxic contaminants from the environment – A quantum chemical study with exact two-component relativistic theory
Conferência 4		Andres Reyes Velasco (Colômbia)	Structure and properties of atoms and molecules confined inside fullerenes
Conferência 5		Fernando Ruette (Venezuela)	A dynamic integrative web environment for computational chemistry: IVIChem
Conferência 6		Karen Cacilda Weber (Brasil)	Computer-assisted drug design approaches: from classical to modern and beyond
Conferência 7		Akira Terai (Japão)	Motion of Fractionally Charged Soliton in One-Dimensional Electron- Lattice System with Commensurability 4
Conferência 8		M. Carmen Ruiz Delgado (Espanha)	A combined experimental and theoretical Investigation of the electronic and charge-transport properties of organic semiconductors.
Conferência 9		Hélio A. Duarte (UFMG)	Reatividade Química da Calcopirita - Avanços realizados no âmbito do INCT-ACQUA (Recursos Minerais, Água e Biodiversidade).
Conferência 10		William R. Rocha (UFMG)	Hybrid DFT/EFP studies of P-O Bond Cleavage of Organophosphorus Compounds in Solution.
Conferência 11		Teodorico de Castro Ramalho (UFLA)	Planejamento de agroquímicos e mecanismo de ação: simbiose entre espectroscopia e métodos teóricos
Conferência 12		Vincenzo Aquilanti (Itália)	Molecules at the Mirror – Stereo-dynamics of Chirality
Palestra 1		Marcos S. do Amaral (UFMS)	Computational Molecular Simulation of transesterification reaction for biodiesel production
Mesa-Redonda 1		Pedro A. M. Vazquez (Unicamp)	Ensino de química quântica nos cursos de graduação: desafios e perspectivas
Mesa-Redonda 2		Comitê organizador	Novas fronteiras para o SeedMol
Mini-curso I	6h	Marcos S. do Amaral (UFMS)	Dinâmica Molecular: conceitos básicos e aplicações
Mini-curso II	4h	Demétrio A. S. Filho (UnB)	Scientific Writing: From Research to Manuscript Preparation and Presentations
Mini-curso III	6h	Marcia M. C. Ferreira (Unicamp)	Quimiometria: Análise Multivariada de dados
Mini-curso IV	4h	Ademir Camargo(UEG)	Dinâmica Molecular de Car-Parrinello usando ondas planas e pseudopotenciais
Mini-curso V	4h	Elaine Rose Maia (UnB)	Previsão de espectros C13, IR e UV/Vis
Mini-curso VI	4h	Kleber Carlos Mundim (UnB)	Hartree-Fock: Método SCF e GSA
Mini-curso VII	4h	Dieter Cremer/Elfi Kraka(USA)	A new Way of Understanding Chemical Reactions - the Unified Reaction Valley Approach
Mini-curso VIII	4h	Sergio A. S. Farias (UFS)	Simulação de sólidos

- Hamilton B. Napolitano (UEG)
- L. Roncaratti (UnB)
- Wiliam F. Cunha (UnB)
- Pedro H . de O. Neto (UnB)
- Alessandra Ferreira Albernaz (UnB)

Comitê Científico:

- Alessandra Ferreira Albernaz (UnB)
- José R. dos S. Politi (UnB)
- Heibbe C. B. de Oliveira(UnB)
- Freddy F. Guimarães (UFG)
- Elton A. S. de Castro (UEG)
- Demétrio A. S. Filho (UnB)
- L. Roncaratti (UnB)
- Wiliam F. Cunha (UnB)
- Pedro H . de O. Neto (UnB)
- Marcos S. Amaral (UFMS)
- Vincenzo Aquilanti (Itália)
- Valter Henrique Carvalho Silva (UEG)

Referências

1. Reimers, J. R. *Computational Methods for Large Systems: Electronic Structure Approaches for Biotechnology and Nanotechnology* Wiley: New Jersey, **2011**.
2. Mulholland, A. J.; 10, **2005**, 1393-1402.
3. Millot, M.; Di Meo, F.; Tomasi, S.; Boustie, J.; Trouillas, P.; J. Photochem. Photobiol. B-Biol., 111, **2012**, 17-26.
4. Matsuda, Y.; Hoki, K.; Maeda, S.; Hanaue, K.; Ohta, K.; Morokuma, K.; Mikami, N.; Fujii, A.; Phys. Chem. Chem. Phys., 14, **2012**, 712-719.
5. Alves, L. F.; Gargano, R.; Alcanfor, S. K. B.; Romeiro, L. A. S.; Martins, J. B. L.; Chem. Phys. Lett., 516, **2011**, 162-165.
6. Longo, V. M.; Gracia, L.; Stroppa, D. G.; Cavalcante, L. S.; Orlandi, M.; Ramirez, A. J.; Leite, E. R.; Andres, J.; Beltran, A.; Varela, J. A.; Longo, E.; J. Phys. Chem. C, 115, **2011**, 20113-20119.
7. Nascimento, E. C. M.; Martins, J. B. L.; J. Mol. Model., 17, **2011**, 1371-1379.
8. Reddy, R. A.; Zhu, C. H.; Shao, R. F.; Korblova, E.; Gong, T.; Shen, Y. Q.; Garcia, E.; Glaser, M. A.; Maclennan, J. E.; Walba, D. M.; Clark, N. A.; Science, 332, **2011**, 72-77.
9. Falcomer, V. A. S.; Lemos, S. S.; Politi, J. R. S.; Casagrande, G. A.; Lang, E. S.; Burrow, R. A.; Inorg. Chem. Commun., 12, **2009**, 580-582.

João B. L. Martins

Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, Brasília, DF, 70904-970

e-mail: lopes@unb.br

Modelos Teóricos de Adsorção de H_2 e CO em Superfícies de ZnO Utilizando Aglomerados

João B. L. Martins, Carlton A. Taft, Ricardo Gargano & Elton A. S. Castro

A adsorção de H_2 e CO em superfícies de ZnO é importante para estudos em catálise e sensores químicos. Assim, diversos estudos teóricos e experimentais foram desenvolvidos. Os modelos de aglomerados e modelos periódicos são ferramentas úteis para estudos computacionais utilizando diferentes metodologias de química teórica, como, por exemplo, métodos Hartree-Fock, funcionais de densidade e semi-empíricos. Esta revisão apresenta os estudos relacionados com a adsorção de CO e H_2, bem como a dissociação de H_2, nas superfícies do ZnO, assim como, em superfície de Cu/ZnO. São discutidas as energias de ligação, transferência de carga de Mulliken, densidades de estado, frequências vibracionais e geometrias otimizadas.

Palavras-chave: *ZnO, superfícies, funcional de densidade, semi-empírico.*

Adsorption of H_2 and CO on ZnO surfaces is important for the study of catalysis and chemical sensors. Therefore, various theoretical and experimental studies have been developed. The cluster and periodic models are useful tools for theoretical studies using different methodologies of computational chemistry, e.g., Hartree-Fock methods, density functionals and semi-empiricals. This revision presents studies related to the adsoption process of CO and H_2, as well as the H_2 dissociation on ZnO surfaces, and also the Cu/ZnO surfaces. Binding energies, Mulliken charge transfer, density of states, vibrational frequencies and optimized geometries were discussed.

Keywords: *ZnO, surfaces, density functional, semiempirical.*

Introdução

Consideráveis esforços teóricos tem sido realizados[1-25], no sentido de desenvolver o conhecimento do ZnO como catalisador, além de auxiliar com dados complementares aos obtidos experimentalmente. Estudos teóricos em estado sólido utilizando os modelos de aglomerado e periódico têm sido uma ferramenta bastante útil para a química quântica, com variadas aplicações destes modelos[1-14,16-23]. Essencial para o sucesso do modelo de aglomerado têm sido o entendimento e o estudo de seus limites[26-28]. A oscilação nas propriedades calculadas para espécies adsorvidas como função do tamanho do aglomerado é de particular interesse. Estas propriedades dependem do tamanho do modelo de aglomerado, bem como de outros diversos fatores, como por exemplo, do conjunto de base, relaxamento da superfície e da metodologia utilizada, como é o caso do Potencial Efetivo de Caroço (ECP), bastante útil para o estudo de aglomerados de maior tamanho[29].

O modelo de aglomerados tem sido, desta forma, extensivamente utilizado para o estudo de quimiossorção de átomos e moléculas em metais[24,25] e superfícies de óxidos[25]. Também tem mostrado ser adequado para a descrição de ligações químicas na superfície, frequências vibracionais e geometrias, resultando assim em muitos importantes trabalhos teóricos em quimiossorção catalítica. Em particular, notamos que as superfícies de óxido de zinco e de óxido de magnésio tem sido estudada por métodos semi-empíricos e *ab initio* com aglomerados ou utilizando outros métodos, como a teoria do funcional da densidade (DFT), potenciais modelos (AIMP), ou *ab initio* periódico.

Superfícies de óxidos são sistemas de especial importância em ciências dos materiais[30-32]. Pesquisas de materiais eletrônicos, tais como, células foto-voltáicas[33], varistores[34], e uma diversidade de estudos e aplicações relacionadas a defeitos[35], catálise[36], sensores de gases e quimiossorção[37-39] tem sido extensivamente apresentada na literatura. No campo de catálise química, MgO, ZnO e SnO_2, são conhecidos por catalisarem diferentes reações, desde a desidratação de álcoois até a hidrogenação de oleifinas[36]. Em particular, a superfície do ZnO tem uma diversificada atividade catalítica para um grande número de reações, tais como adsorção e dissociação H_2O e H_2[40-42] formando superfícies hidroxiladas, oxidação do CO e a dissociação heterolítica do H_2 no processo catalítico de síntese do metanol[43,44], adsorção reversível de CO e CO_2 e reação de troca de gás de água[40,42]. Do ponto de vista experimental, o semicondutor ZnO, tem uma excelente transparência ótica que permite estudos da superfície utilizando técnicas de infravermelho (IR)[45]. Por outro lado, os desenvolvimentos em espectrometria tem esclarecido algumas importantes características da reatividade do ZnO, incluindo o requisito de diferentes sítios para adsorção do de H_2[46-48], CO e CO_2[45] e H_2O[49,50]. Além disso, o estudo de pequenas partículas (variando em tamanho de diâmetro < 10Å até 100 Å) e de aglomerados através da mecânica quântica é de especial interesse no campo de sensores químicos de gases, catálise e materiais nonocristalinos[51,52].

O ZnO é um excelente protótipo[34] para o estudo de estrutura eletrônica de interfaces e propriedades de transportes em óxidos semicondutores. As superfícies do semicondutor do tipo n ZnO são, desta forma, de considerável interesse para aplicações tecnológicas em catálise e em particular, suas faces de menor índice de Müller foram extensivamente estudadas. O ZnO cristaliza-se em uma estrutura hexagonal do tipo da wurtzita, na qual cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido coordenado a quatro outros oxigênios vizinhos[53]. Existem três superfícies naturais: a polar em Zn, o plano hexagonal (0001), onde os íons zinco estão posicionados para fora, o plano polar em oxigênio o (0001), onde os íons oxigênio estão posicionados para fora. E o plano não polar prismático $(10\bar{1}0)$, onde ambos zinco e oxigênio estão no mesmo plano. A superfície não polar $(10\bar{1}0)$ do ZnO é considerada como um sistema modelo natural para estudos experimentais termodinamicamente reversíveis bem definidos[37]. Existe ainda um interesse teórico e experimental na água como reagente na reação de gás de água com o ZnO como catalisador. A água molecular é adsorvida em ZnO com dissociação na superfície hidroxilada, ocorrendo a condensação bidimensional da H_2O na superfície $(10\bar{1}0)$ do ZnO[41,54].

Tanto teórico quanto experimentalmente são realizados estudos do mecanismo de crescimento do cristal e a sua correlação das variações nas propriedades eletrônicas. É conhecido que as propriedades fotocatalíticas, óticas,

eletroquímicas e eletrônicas do semicondutor dependem do tamanho do cristal[52], com o crescimento do tamanho do aglomerado, as propriedades moleculares passam a ter um comportamento de semicondutor[52], e que, a lacuna de energia entre o orbital mais alto ocupado e o orbital mais baixo desocupado (HOMO-LUMO, "highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital") aumenta, enquanto que a energia de ligação diminui com o aumento do tamanho do aglomerado.

Como a catálise envolve ao menos que temporariamente, a adsorção de um dos reagentes, o estudo dos processos de adsorção são de importância fundamental, para a melhor compreensão da atividade catalítica da superfície de ZnO. Como, as variações da condutividade eletrônica de óxidos semicondutores, podem resultar da interação entre gases e a superfície, compreender os processos de superfície relacionados as variações na condutividade podem ser importantes para o desenvolvimento de sensor químico de estado sólido. Desta forma, o objetivo desta revisão é basicamente apresentar os estudos teóricos, baseado em diversas metodologias de química quântica, relacionados a interação de gases (CO e H_2) em superfície de ZnO e Cu/ZnO, onde são utilizados modelos de aglomerados ou modelos periódicos para representar a superfície do óxido.

Aspectos Experimentais

A interação de H_2 e CO com óxidos metálicos, em particular superfícies de ZnO, tem papel importante na síntese de metanol e hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados[42,44], a reatividade do ZnO mostra uma dependência com o plano da superfície exposto.

A maioria dos catalisadores comerciais consiste de pequenas partículas de metal em grandes superfícies de óxidos[55]. Em muitos catalisadores, o metal é a fase ativa, e os óxidos podem se comportar como materiais inertes ou podem modificar a atividade do metal interagindo através de ligações[45]. Em outros tipos de catalisadores, os óxidos formam parte da fase ativa, e a atividade total catalítica do sistema é determinada por interações cooperativas que envolvem o metal e sítios ativos do óxido. Um completo entendimento destes sistemas catalíticos requer a compreensão detalhada dos fatores que determina as interações entre os vários constituintes: metal ↔ óxido, metal ↔ adsorbato e óxido ↔ adsorbato[56]. Sistemas modelos gerados pelo vapor depositado do metal em filmes ultrafinos de óxidos tem recentemente emergido como uma proposta muito promissora para estudar catalisadores metal/óxido[54,57]. O sistema Cu/ZnO é um catalisador amplamente utilizado na síntese do metanol ($CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$), a reação de troca de água ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$), a hidrogenação do etileno ($C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$), e a reforma do metanol ($CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3\ H_2$)[44]. No presente momento, não são conhecidos quais os sítios ativos no Cu/ZnO para a síntese do metanol.

Na dissociação heterolítica do H_2, um átomo hidrogênio torna-se ligado como próton com um átomo de oxigênio da superfície (identificado pela frequência de estiramento do grupo O-H), o outro torna-se ligado a um zinco exposto como hidreto (identificado pela frequência de estiramento do grupo Zn-H)[46-48,58,59]. As bandas a 3495 cm^{-1} ν(OH) e 1710 cm^{-1} ν(ZnH) foram bem estabelecidas por espectroscopias de infravermelho (IR)[46,59], espalhamento inelástico de nêutron (INS)[60] e infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)[47,48].

A temperatura ambiente (RT), H_2 é adsorvido em superfície de ZnO, formando duas espécies conhecidas como Tipo I e Tipo II[61]. A quimiossorção de H_2 do Tipo I é inicialmente rápida e reversível, com a cobertura da superfície em 10% a RT, formando espécies OH e ZnH na superfície do ZnO, atribuídas no espectro de IR[47,61]. Estudos de difração de X-raios e microscopia eletrônica, indicaram que o H_2 é adsorvido em íons da superfície, localizados na borda entre os planos (0001) e $(10\bar{1}0)$[62].

A quimiossorção do Tipo II de H_2 é irreversível e ocorre inicialmente rápida, mas lenta em estágios posteriores, produzindo espécies inativas em IR, atribuídas ao H^+. A forma e a localização do hidrogênio de Tipo II não é bem definida. Especula-se que o hidrogênio entra em sítios no interior do cristal. O calor de adsorção do H_2 decresce com o aumento da cobertura[62] de 60 a 14 kJ mol^{-1}. O calor de adsorção a baixas coberturas de H2 em ZnO dá 40 kJ mol-1 para o Tipo I, e 14 kJ mol^{-1} para o Tipo II . O baixo calor de adsorção associado com a dessorção irreversível de H_2 também foi interpretado como evidência de difusão de adsorbato para dentro do cristal, o qual escapa a detecção de IR. Hidrogênio molecular também é adsorvido, a baixas temperaturas (Tipo III)[63], indicado

por uma frequência de estiramento a 4131 cm^{-1} e um calor de adsorção entre 9,2 a 10,5 kJ mol^{-1}.

Vários trabalhos experimentais em infravermelho foram realizados investigando as espécies inativas de IR[59]. Ghioti *et al*.[47] atribuíram o hidrogênio do tipo II as espécies que são inativas no IR, as quais liberam elétrons para a banda de condução. Boccuzi[46] foi quem primeiro propôs estruturas do tipo ponte para as espécies inativas do tipo II, baseado nas bandas do IR, de 3400 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento de O-H···O_{superf} e a 1475 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento de Zn-H.... Zn. Entretanto, Howard e colaboradores[60] investigando o sistema ZnO/H^2 usando incoerente INS e não encontrou bandas que poderiam ser atribuídas as espécies Zn-H··· Zn. Hussain e Sheppard[48] confirmaram a presença da banda a 1475 cm^{-1}, através de transformada de Fourier-IR, atribuindo ao modo de estiramento ν(ZnHZn). Entretanto, não confirmaram as espécies O-H···O proposta por Boccuzzi[46].

A altas temperaturas (acima de 80ºC), a adsorção de hidrogênio aumenta a condutividade eletrônica[59]. Foi proposto que o aumento irreversível da condutividade é devido a um mecanismo redução do ZnO, o qual libera elétrons para a banda de condução. Entretanto, a adsorção de H^2 a RT causa um aumento reversível na condutividade.

Espectroscopia de fotoelétron ultravioleta (UPS) e estudos de calorimetria da interação entre CO e ZnO indicaram que a adsorção é reversível. A adsorção mostrou-se bastante similar nas quatro superfícies estudadas por UPS. Estudos de difração de raios X e microscopia eletrônica[62], indicaram que o sítio preferencial para a adsorção de CO é no cation zinco não saturado exposto na borda entre os planos (0001) e $(10\bar{1}0)$, com o carbono ligado ao zinco da superfície. O calor de adsorção está entre 44-52 kJ mol^{-1} para baixas coberturas[62,64,65], o qual decresce com o aumento da cobertura. Espectroscopia de alta resolução perda de energia do elétron (HREELS) indicaram um decréscimo de 0,03 Å, com relação a molécula livre de CO, para o comprimento da ligação CO após adsorção[66,67]. Gay e colaboradores[64] determinaram um angulo de 30º para a ligação entre o CO com a superfície $(10\bar{1}0)$ com relação a normal a superfície, ou 19º com relação a posição ideal tetraédrica (Figura 1). Por outro lado, a adsorção do CO na superfície $(000\bar{1})$ do ZnO foi estudada através de espectroscopia de fotoelétron de raios X (XPS) e UPS, indicando que o CO é também quimicamente adsorvido nesta superfície, evidenciando uma forte ligação química do oxigênio da superfície com o carbono do CO[68,69], formando uma espécie do tipo-CO_2, também foi verificada a dessorção de CO_2, após a adsorção de CO em superfícies de ZnO. O modo de deformação em 250 cm-1 para as espécies Zn-C e a frequência de estiramento C-O em 2202 cm^{-1} (maior que o valor de 2143 cm^{-1} para o CO livre) para a superfície $(10\bar{1}0)$, foram identificados por D'Amico e colaboradores 70, utilizando espectroscopia de perda de energia do elétron (EELS), indicando que esse aumento da freqüência (cerca de 60 cm^{-1}) para a frequência de estiramento com relação ao CO livre é devido ao aumento da ordem de ligação do CO com uma doação negativa de carga do CO para a superfície[64,66,70]. Seanor e Amberg[71] investigaram as bandas de IR do sistema CO/ZnO e encontraram uma fraca e reversível adsorção a RT na região de 2132-2122 cm^{-1}, estimando uma distância interatômica do CO entre 1.12 e 1.13Å. Estudo de estrutura fina de absorção de raios X (NEXAFS), indicaram um valor de 1,10 Å para a molécula de CO adsorvida em ZnO, comparado com a distância de 1,13 Å da molécula de CO livre[66].

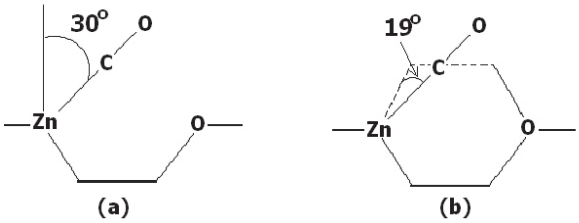

Figura 1. Ângulo de ligação entre o CO com a superfície (100) do ZnO. Notação (a) com relação a normal à superfície; notação (b) com relação a posição tetraédrica ideal.

Estudos UPS sugerem que a ligação do CO é dominada pela interação s-doador do carbono final com o zinco da superfície[66]. Apesar do baixo calor de adsorção, no sistema ZnO/CO, a contribuição da doação s para a dominante interação eletrostática é importante[66], removendo densidade eletrônica do orbital 5*s* (fracamente antiligante) e reforçando a ligação C-O. Espectroscopia de alta resolução perda de energia de elétron (HREELS) da adsorção de CO em superfície $(10\bar{1}0)$ mostram que o

aumento na frequência de estiramento CO é devida ao aumento da constante de força[70], e não do acoplamento vibracional com a superfície (Zn-C). Espectroscopia de energia de fotoelétron de fotón variável do sistema a CO/ZnO[67], mostram uma variação de 1,3 eV do pico 5*s* do CO para energia mais baixa, após a adsorção em superfície CO/ZnO[67], um decréscimo da função trabalho também foi encontrada após a adsorção[66].

TÉCNICAS UTILIZADAS PARA REPRESENTAR A SUPERFÍCIE DO ZnO

Existem argumentos químicos para as vantagens de modelar aglomerados de reações químicas localizadas na superfície ou no sólido[24]. Como resultado, existe a tendência de entender uma descontinuidade ao longo da série de pequenos aglomerados → grandes aglomerados → pequenas partículas metálicas → grandes partículas → superfícies de monocristais. Na aproximação aglomerado-superfície a interação adsorbato-substrato é dominantemente localizada[28]. Funções de onda e propriedades eletrônicas do aglomerado-superfície podem ser obtidas utilizando qualquer método de química quântica, gerando informações, tais como, energias de ligação, geometrias de equilíbrio, ionicidades locais, propriedades vibracionais, potenciais de ionização, entre outros[24,72]. Neste caso, estamos desprezando o acoplamento entre o aglomerado local com o ambiente do substrato (potencial embutido)[24,72]. A aproximação torna-se mais representativa quanto maior o tamanho do aglomerado, quando alcançado a convergência do tamanho do aglomerado. Existem várias formas de incluir efeitos do ambiente no cálculo do aglomerado, como por exemplo, usar um potencial externo fixo periódico, um dos efeitos do potencial embutido é a diminuição da energia de ligação. O modelo embutido leva em consideração as influências do resto do material, ou seja, um modelo de perturbação do aglomerado, ligando o aglomerado ao resto do cristal. Os modelos de aglomerado, $(ZnO)_n$, utilizados na literatura tem tamanho variado, desde n=3 até 60[6,11] (Figura 2).

Efeito, tais como, de relaxamento ou de reconstrução da superfície podem ser muito importante em processos de quimiossorção e de reações em superfícies. Entretanto, como a superfície tem um grande número de graus de liberdade, um grande e formidável número de cálculos seria necessário, se tais efeitos fossem incluídos nos passos das reações calculados, levando assim a um enorme esforço computacional, muitas vezes proibitivo. Portanto, em muitos estudos teóricos o relaxamento não é considerado, ou seja, a geometria do aglomerado é derivada dos parâmetros experimentais e é mantida fixa ao longo dos cálculos, ou é previamente otimizada e mantida fixa durante a adsorção.

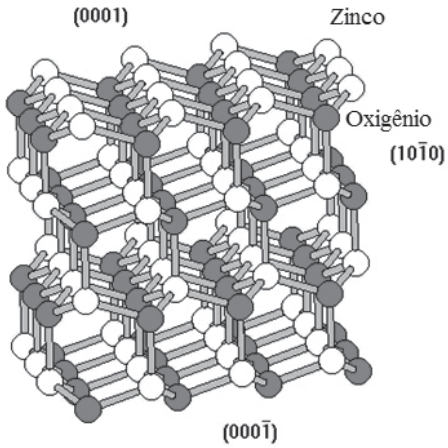

Figura 2. Modelo de Aglomerado de $(ZnO)_{60}$[6].

Métodos Teóricos

A aplicação de métodos de química teórica em estudos de óxidos é mais recente que em metais, principalmente devido a complexidade na descrição de superfícies de óxidos, bem como a mesma situação experimental, observada através da relação entre o número de estudos de óxidos/metais[73]. Dentre os métodos o auto-consistente Hartree-Fock (HF) de Combinação-linear-de-orbitais-atômicos em orbitais moleculares (SCF HF LCAO MO) foi utilizado em estudos de adsorção de gases em superfícies de óxidos. Podemos separar em dois grupos os semi-empíricos e o *ab initio*. Os mais comuns semi-empíricos são os derivados do NDDO de Pople, o MNDO[74], o AM1[75] e o PM3[76]. Seguindo a técnica intermediária de Pople, o INDO/S é também utilizado em estudos de adsorção, principalmente devido a sua parametrização espectroscópica. No entanto, outro método utilizado, menos rigoroso e bastante difundido, é o método de Hückel, seguido do Hückel estendido (EHT). Os métodos semi-empíricos são diferenciados do

ab initio, devido a parametrização empírica utilizada no primeiro, enquanto que no *ab initio* todas as integrais são utilizadas. O método *ab initio*, desta forma, é bastante sofisticado, e para casos mais simples, os resultados podem ser comparados quantitativamente com os resultados experimentais. No entanto, também aumenta o nível de sofisticação dos computadores necessários para tais cálculos, os quais necessitam de arquiteturas de alto desempenho e de maior capacidade de armazenamento de dados, este fator é dependente do tamanho do sistema estudado. Portanto, na última década vários métodos foram desenvolvidos para diminuir o esforço computacional em cálculos *ab initio* e manter a precisão. Principalmente utilizado em estudos de adsorção está o método do ECP, o qual substitui os elétrons internos, quimicamente inertes, por uma projeção, mantendo os elétrons de valência. Também são utilizados os métodos derivados do Funcional de Densidade, principalmente os GGA ("generalized gradient approximation") e os híbridos HF e DFT. Métodos estatísticos e de mecânica molecular são ainda pouco utilizados em estudos de adsorção em sistemas ZnO e Cu/ZnO.

Adsorção de CO e H_2

A geometria de adsorção do CO em óxido de zinco, com a ligação do C ao zinco da superfície (Figura 3), é amplamente aceita, tanto a nível experimental quanto teórico. Entretanto, apenas alguns autores estudaram a formação do CO_2 em superfície de ZnO, com os métodos MNDO, AM1, PM[36] e ASED-MO[19], apesar de evidências experimentais[19,69].

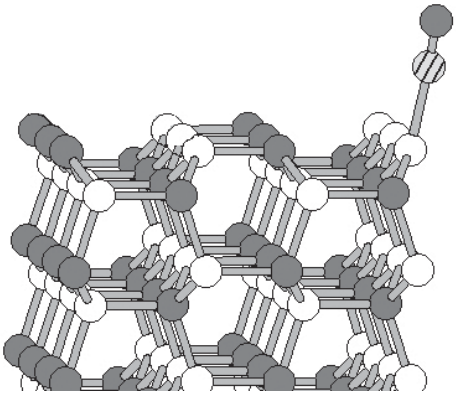

Figura 3. Adsorção do CO na superfície (100) do ZnO, com formação da interação Zn-C.

Cálculos com teoria de Hückel estendida (EHT) em um modelo periódico, por Baetzold[15], foram realizados para modelar a atividade das superfícies polar (0001) e apolar $(10\bar{1}0)$ do ZnO. Foi estudada a reação de formação do metanol a partir do CO e H_2 em ZnO e Cu^+/ZnO. A molécula de CO foi colocada normal a superfície $(10\bar{1}0)$, fazendo a ligação Zn-C, com a geometria fixa. A superfície $(10\bar{1}0)$ mostrou-se mais estável para a adsorção em Cu^+/ZnO. Um caráter doador foi proposto para o Cu^+ na superfície polar.

Rodriguez e Campbell23 estudaram a adsorção de CO em superfícies de ZnO e de Cu adsorvido e substituído em ZnO. Utilizando o método semi-empírico INDO/2 e INDO/S, com aglomerados com no máximo 26 átomos, $(ZnO)_{13}$, para representar as superfície não relaxadas e sem reconstrução de ZnO. Mostrando que o Cu adsorvido ou substituído em ZnO tem carga formal "+2", ao contrário do proposto experimentalmente "+1"[44]. No entanto a natureza exata das espécies de cobre no ZnO ainda não é bem conhecida Em contraste a adsorção do CO em Cu(100), após adsorção de CO em ZnO(0001), o INDO/S mostra um pequeno aumento na ordem de ligação C-O. Este resultado está em concordância com resultados espectros experimentais de HREELS e IR, no qual a frequência de estiramento do CO aumenta com a adsorção em ZnO. Os autores propõem que o aumento da frequência é devido a diminuição de população do orbital 5σ (que é fracamente antiligante), resultando assim num fortalecimento da ligação, e como a retro-doação π é muito pequena o efeito total é o aumento da ordem de ligação CO.

Anderson e Nichols[14] utilizaram o método paramétrico baseado no EHT, "superposição e deslocalização do elétron no orbital molecular" (ASED-MO) para o estudo do efeito de relaxamento na adsorção de CO em ZnO. Foi utilizado o aglomerado (ZnO)n com n< 14 para calcular a interação da molécula de CO com o íon zinco não saturado. O valor calculado do relaxamento da superfície (0001) e $(000\bar{1})$ foi de 0,35 e 0,15 Å, respectivamente, próximo ao valor experimental de 0,3Å de Lubinsky e colaboradores[77]. No entanto, existem estudos experimentais que discordam do efeito de relaxamento na superfície (0001)[78]. Para a adsorção do CO, encontraram a constante de força C-O de 19,8 mdyn $Å^{-1}$.

Lai[20] realizou cálculos teóricos com o método variacional discreto DV-Xa, com um aglomerado $(ZnO)_8$

com geometria fixa calculada em diferentes ângulos Zn-CO, para o estudo da adsorção de CO em ZnO através dos orbitais de fronteira, densidade de estados e densidades de carga. CO foi adsorvido em um aglomerado de CuO-ZnO, mostrando uma retro-doação do Cu para o CO 2π.

Zhanpeisov e colaboradores[79], estudaram a adsorção de CO em superfície de ZnO através do método semi-empírico MINDO/3. O aglomerado $(ZnO)_{16}$ foi utilizado para modelar a superfície do ZnO. Foram otimizadas as distâncias e os ângulos deste modelo. Foram calculados os parâmetros geométricos da adsorção do CO em ZnO, variando o número de coordenação (CN): C-Zn CN3, O-Zn CN3, and C-Zn CN4. A adsorção em sítio de zinco com coordenação 3 foi a mais estável .

Cálculos *ab initio* usando o modelo periódico foram realizados por Jaffe e Hess[18], o Hartree-Fock periódico do programa Crystal. Utilizaram um arranjo bidimensional periódico para calcular a geometria de uma monocamada de moléculas de CO adsorvida na superfície polar $(10\bar{1}0)$ do ZnO. Foram otimizados, a distância C-Zn, o angulo entre a norma a superfície e o eixo C-Zn, o angulo entre o CO e a normal a superfície e a distância C-O. O ângulo entre o CO e a normal a superfície calculado no mínimo de energia é de 39,5º, para a adsorção do C do CO com o zinco do aglomerado. O cálculo HF com correlação da adsorção de CO em ZnO $(10\bar{1}0)$ é de 9,5 kcal mol^{-1} para a adsorção Zn-CO, enquanto que a adsorção O-CO, apresenta uma energia de ligação HF com correlação de 9,3 kcal mol^{-1}. Mostrando assim que a ligação Zn-CO é mais favorável. A carga relativa ao recobrimento C-O aumenta, com relação a molécula isolada, ou seja, um aumento do caráter ligante.

Casarin e colaboradores[16,17] estudaram a adsorção de CO em superfície (0001) do ZnO com o método LCAO de funcional de densidade local (LDF), foi utilizado um aglomerado de $(ZnO)_{22}$ para simular a superfície do óxido. Para o modelo, os átomos de zinco e oxigênio com ligações incompletas foram acrescentados pontos de carga, pseudo-átomos. Não foram consideradas reconstrução ou relaxamento. A geometria do CO foi otimizada mantendo uma simetria total C3v. Sugerem que a adsorção de CO na superfície (0001) do ZnO é dominada por uma interação covalente, diferente da adsorção na superfície $(10\bar{1}0)$, dominantemente eletrostática[11].

Martins e colaboradores[4], estudaram a interação do CO com superfícies do ZnO, através dos métodos semi-empíricos AM1, MNDO e PM3. O modelo de aglomerado de (ZnO)22 foi utilizado para representar as superfícies (0001), $(000\bar{1})$ e $(10\bar{1}0)$ do ZnO. A molécula de CO foi completamente otimizada utilizando o algoritmo BFGS. Os métodos MNDO, AM1 e PM3, apresentaram a maior estabilidade para a adsorção em íon zinco com coordenação dois, enquanto que, a adsorção em íon zinco com coordenação 4 apresenta a menor energia de ligação. O método AM1 é o que apresenta a menor energia de ligação para adsorção de CO em sítio zinco com número de coordenação 2 (CN2). O angulo calculado entre o CO e a posição tetraédrica ideal (C-Zn-O_{ideal}) foi de 15,4º (Figura 1) para o método AM1. Os cálculos MNDO, AM1 e PM3 apresentaram a formação de uma espécie de estrutura tipo-CO_2 com energia de ligação de 526 ,0 kJ mol^{-1}, d(O_{superf}-CO)=1,240 Å, d(C-O)=1,173 Å. A ordem de ligação calculada para a adsorção mais estável no sítio de CN2, AM1, foi de 2,550 para o C-O e 0,418 para o Zn-C. A ordem de ligação AM1 do C-O na molécula livre é de 2,465. A constante de força, AM1, calculada para a ligação C-O e a interação Zn-C foi de 21,61 e 1,23 mdyn $Å^{-1}$, respectivamente, enquanto que para a molécula de CO livre é de k(C-O)=20,78 mdyn $Å^{-1}$.

Martins e colaboradores[6,11] estudaram a adsorção de CO através de cálculos semi-empírico AM1 e *ab initio*. Foram utilizados modelos de aglomerados de grande tamanho para os cálculos semi-empíricos $(ZnO)_{60}$, para representar as superfícies do ZnO. Para o método *ab initio* foi utilizada $(ZnO)_6$ com uma mistura de ECPs: para o Zn o ECP de Hay e Wadt[80] e para o oxigênio o ECP de SBK[81], com função do tipo "double zeta", com modelos de menor tamanho, $(ZnO)_n$, com n=5,6,9,12. O método *ab initio* e AM1 apresentaram uma estrutura de adsorção de CO em sítio de zinco CN2 entre na borda entre as superfícies $(10\bar{1}0)$ e (0001) em concordância com resultados experimentais de difração de raios X[62]. A adsorção em sítio zinco CN2 foi a de menor BE e o angulo entre o CO e a posição ideal do cristal de óxido zinco foi de 14,2º. Os autores sugerem que ocorre uma transferência de carga do CO para a superfície de ZnO, comparando distâncias entre CO e CO^+. Os autores realizaram também cálculos mais complexos, CISD, indicando uma transferência de carga do CO para o

ZnO, comparando a carga do sistema OZn-CO com a molécula de CO: q(C)=-0,54 e -0,04 e Q(O)=0,78 e 0,04 ua, respectivamente. O IP diminui de 6,46 para 6,36 eV após adsorção de CO em ZnO.

A energia de ligação do carbono do CO ao zinco é mostrada na Tabela 1. Os métodos apresentam valores entre 43 a 137 kJ mol^{-1} para as superfícies (0001) e (10$\bar{1}$0)[4-6,9,11,14-20,23,79], ou para a borda destas superfícies[4,6]. O método que não incluem periodicidade ou relaxamento da superfície tem a tendência de apresentar valores mais altos de energia de ligação, como é o caso dos cálculos com AM1[4,6], o qual não mostra variação da energia de ligação, ou seja, sugerindo a saturação do modelo com o aumento do tamanho do aglomerado[4,6]. Cálculos utilizando a metodologia *ab initio* com pequenos aglomerados apresentaram uma energia de ligação razoável comparada com o calor de adsorção experimental entre 44-52 kJ/mol[62,64]. No entanto, métodos mais sofisticados como o LDF, utilizando apenas pseudo-átomos para os átomos quimicamente incompletos, sem outro esquema para unir o aglomerado ao resto do sólido e sem correção de gradiente no funcional, apresentam energia de interação alta. Métodos altamente parametrizados como o ASED[14] e o MINDO/3[82], e o EHT[15] tem energias de interação comparáveis ao calor de adsorção experimental, utilizando ou não esquemas de periodicidade.

A distância da interação Zn-C nos métodos semi-empíricos e *ab initio* tem um valor máximo de 2,40 para o MINDO/3[79], mesmo empregando um esquema de potencial embutido (2,381Å). No entanto o método periódico Hartree-Fock (PHF)[18] gera a maior distancia Zn-C, provavelmente devido a interação adsorbato-adsorbato incluída, ou interação lateral. Este fenômeno também foi estudado com o método AM1, mostrando que a interação lateral aumenta a distância de ligação Zn-C[10]. O método ASED-MO apresenta uma distância de ligação Zn-C muito menor que a distância Zn-O do cristal de 1,92Å[53], ou que a soma dos raios do zinco e carbono, de 2,05Å. Os outros métodos, EHT, INDO/S e ASED-MO ("atom superposition and electron delocalization") não utilizaram otimização das distâncias Zn-C.

A distância na molécula de CO é conhecida experimentalmente, de 1,13Å, enquanto que a distância da ligação C-O adsorvida em superfície (10$\bar{1}$0) do ZnO, foi deduzida diminuir de aproximadamente 0,03Å através

Tabela 1. Resultados da literatura da adsorção de CO em superfície de ZnO e Cu/ZnO.

Método	BE/kJ mol^{-1}	d(Zn-C) (Å)	d(C-O) (Å)	d(C-O) gás (Å)	Carga CO (ua)	Modelo/superfície
EHT[15]	61 93 65 43	2,15	1,2[a]	-	0,58 0,41 0,51 -	ZnO (10$\bar{1}$0) Cu^+/ZnO (10$\bar{1}$0) ZnO (0001) Cu^+/ZnO (0001)
INDO/S[23]	-	2,050[a]	1,130[a]	-	-0,07	$(ZnO)_{13}$ (0001)
	-	2,050[a]	1,130[a]	-	-0,10	$(ZnO)_{13}$ Cu(000$\bar{1}$)
ASED[14]	51	1,600[b]	1,090	1,110	+0,43	$(ZnO)_{13}$ (100)
MINDO/3[79]	50	2,400[c]	1,130	-	+0,26	$(ZnO)_{16}$ (0001)
PHF[18]	40	2,705	1,122	1,127	-0,03	ZnO (10$\bar{1}$0)[d]
LDF[16,17]	113	2,130	1,120	1,130	-	$(ZnO)_{22}$ (0001)[e]
AM1[4]	130	2,127	1,164	1,171	+0,24	$(ZnO)_{22}$ (0001)/(100)
AM1[6]	137	2,126	1,162	1,171	0,26	$(ZnO)_{60}$ (0001)/(10$\bar{1}$0)
ab initio[6]	53	2,269	1,110	1,119	-	$(ZnO)_6$ (10$\bar{1}$0)/(0001)
ab initio[11]	50	2,295	1,040	1,052	0,24[f]	$(ZnO)^6$ (10$\bar{1}$0)

a)geometria experimental (molécula fase gasosa) não otimizada; b) com relaxamento; c) distâncias e ângulos do aglomerados previamente otimizadas; d) arranjo periódico de quatro camadas de espessura (eixo c); e) pseudo-átomos ligados aos átomos quimicamente incompletos; f) CISD

de NEXAFS[67] com relação a molécula livre. Todos os autores apresentam uma diminuição de aproximadamente 0,01Å da distância C-O quando adsorvida. No entanto, o que mais se aproxima ao valor experimental é o método ASED-MO[14], provavelmente devido a parametrização utilizada. A carga de Mulliken calculada para a molécula de CO, mostra uma transferência de carga da molécula de CO para o ZnO em quase todos os métodos, com exceção do INDO/S23 e do PHF[18]. No caso do INDO/S, a não otimização da molécula adsorvida e possivelmente a parametrização do método podem ser os responsáveis por esta inversão, já que foi proposto experimentalmente uma transferência de carga com a adsorção de CO[67] em ZnO. As cargas são em geral pequenas, mostrando assim pouca polarização. O método PHF apresenta apenas uma pequena carga negativa no CO.

A frequência vibracional de estiramento do C-O adsorvido em ZnO aumenta[70] para 2202 cm^{-1}, com relação ao valor da molécula livre, de 2143 cm^{-1}. Os cálculos teóricos também apresentam este aumento da frequência vibracional do C-O (Tabela 2). O valor do aumento da frequência está entre 49 a 68 cm^{-1} para os métodos PDF, LDF e AM1, comparável aos 59 cm^{-1} experimental[66]. O método AM1 apresenta o valor do n(Zn-C) em maior concordância com o valor experimental de 250 cm^{-1}.

Rodriguez e Campbell[23] compararam a densidade de estados (DOS) calculada com o UPS experimental de Gay e colaboradores[64] não encontrando, através do INDO/S, evidência de que a doação 5σ seja dominante na ligação do CO ao ZnO. Enquanto que, Anderson e Nichols usando o ASED-MO[14], mostraram que CO liga-se ao zinco da superfície doando de seu MO ocupado 5σ para o vazio Zn 4s+4p. Por outro lado, os cálculos LDF[16,17] mostraram que a ligação Zn-C é dominada por doação do orbital σ, não limitado ao 5σ do CO mas envolvendo também o 4σ. Mais recentemente, o DOS *ab initio*[11] mostrou que a principal mudança com a adsorção do CO ocorre em níveis mais baixos de energia, com o aparecimento de um pico entre -14 a -18 eV, essencialmente de contribuição de orbitais σ e π do CO.

Anderson e Nichols utilizando o método ASED-MO[14], para a adsorção do CO, mostram que a distância entre o 5σ e o 4σ diminui 0,7 eV em relação ao CO livre, em concordância com o espectro de diferença de UPS[64]. Os cálculos de PHF[18] e *ab initio*[11] do DOS apresentam um abaixamento da energia do pico referente ao orbital 5σ de 1,28 eV e 1,56 eV com relação ao CO livre, enquanto que, o valor experimental é de 1,3 eV[67].

Lai realizou cálculos teóricos com o método variacional discreto DV-Xα, com um aglomerado $(ZnO)_8$ com geometria fixa calculada em diferentes ângulos. O cálculo da dissociação da molécula de H_2 mostrou ser heterolítico.

Anderson e Nichols[13] estudaram o mecanismo de dissociação do hidrogênio em superfície $(10\bar{1}0)$ de ZnO. Utilizaram o método ASED-MO, uma versão do EHT, com aglomerado de $(ZnO)_{14}$. Os autores calcularam a dissociação heterolítica e homolítica do H^2, mostrando que a dissociação heterolítica é mais estável que a homolítica. As ligações $O^{=}$-H^{+} e Zn^{++}-H^{-} acrescentam 531 kJ mol^{-1}, as duas Zn^{++}-$H^{\bullet}$ 276 kJ mol^{-1}, e as duas $O^{=}$-$H^{\bullet}$ 212 kJ mol^{-1} para a força da ligação.

Nakatsuji e Fukunishi[21] estudaram a quimiossorção do hidrogênio em superfície de ZnO, através do método *ab initio* com ECP de Hay e Wadt[80], usando as bases de Huzinaga-Dunning com funções de polarização, mostraram que o potencial de Madelung reforça a polarização do ZnO e a reatividade do H_2 na superfície deste óxido.

Tabela 2. Resultados da literatura de constante de força e frequência vibracional, da adsorção de CO em superfície de ZnO.

Método	k(C-O) s mdyn $Å^{-1}$	k(C-O) gás mdyn $Å^{-1}$	ν(Zn-C) cm^{-1}	ν(C-O) cm^{-1}	ν(C-O)a cm^{-1}	Modelo/superfície
ASED[14]	21,0	19,8	-	-	-	$(ZnO)_{13}/(10\bar{1}0)$
MINDO/3[79]	-	-	-	2173	-	$(ZnO)_{16}/(0001)$
PHF[18]	-	-	144	2297	2229	ZnO $(10\bar{1}0)$
LDF[16,17]	-	-	363	2221	2159	$(ZnO)_{22}$ (0001)
AM[14]	21,6	20,8	351	2316	2267	$(ZnO)_{22}$

a)geometria calculada para o CO livre

Nyberg e colaboradores[22] utilizaram o método *ab initio* de modelo de potencial (AIMP), no qual o modelo de aglomerado com no máximo três unidades de ZnO é embutido em um potencial AIMP, o potencial de Madelung é adicionado ao aglomerado. A dissociação do hidrogênio foi estudada nas superfícies não polares $(10\bar{1}0)$ e $(11\bar{2}0)$ e polar (0001) do ZnO. Encontraram que somente sítios nas bordas levam a reação exotérmica de dissociação de H_2 da superfície (0001). Mostrando que o efeito principal do campo eletrostático do modelo embutido é modificar a quantidade de carga transferida. A distância otimizada do H-H é de 1,59Å, muito próximo a distância H-H na molécula de H_2O. A energia de ligação obtida pelos autores está entre 0,26 a 1,116, utilizando o método de correlação modificado (MCPF), para a dissociação de H2 em superfície (0001) do ZnO. Dissociações em superfícies $(10\bar{1}0)$ e $(000\bar{1})$ mostraram-se endotérmicas.

A adsorção e a dissociação do H2 em superfície de ZnO foram estudadas através dos métodos semi-empíricos MNDO, AM1 e PM3[2]. O modelo de aglomerado utilizado foi de $(ZnO)_{22}$, as espécies adsorvidas foram completamente otimizadas. O sítio de oxigênio e de zinco de CN2 são os mais estáveis para adsorção molecular de H_2. O método AM1 apresentou a energia de ligação intermediária entre os valores MNDO e PM3 para todos os sítios de interação. Para o sítio oxigênio mais estável, os resultados AM1 foram: energia de interação de 8 kJ mol^{-1}, distância de interação (H_2-superfície) de 1,915 Å, a distância H-H de 0,711 Å e a carga transferida para a superfície de 0,2 au. A dissociação heterolítica do H_2 apresentou a espécie O_{superf}-H como a mais estável, tendo a energia de interação AM1 o valor intermediário entre os valores MNDO e PM3. Foi proposta a espécie Zn_{superf}-H···Zn AM1, com energia de ligação de 120 kJ mol^{-1}. Foram calculadas para a quimiossorção de hidrogênio (AM1), a ordem de ligação de 0,877 e 0,904, a constante de força de 3,3 e 6,7 mdyn $Å^{-1}$, bem como a frequência vibracional de deformação de 384 e 895 cm^{-1} no sítio zinco e oxigênio de CN2, respectivamente.

A adsorção de H_2 foi estudada através de cálculos semi-empírico AM1 e *ab initio*[6], com ECPs e função do tipo "double zeta". O AM1 foi utilizado com modelos de aglomerados de $(ZnO)_{60}$. A adsorção do H_2 em sítio zinco CN2 apresentou energia de ligação mais estável, AM1 e *ab initio*. A dissociação do H_2 com formação de duas espécies -O-H é a mais estável. O método *ab initio* apresenta um aumento da densidade eletrônica no oxigênio da superfície, no qual ocorre a ligação O-H. Os autores sugerem que podem ocorrer as espécies O-H...O e Zn-H....Zn devido a dissociação do H_2 em ZnO. As cargas de Mulliken obtidas mostram uma dissociação heterolítica do H_2, tanto *ab initio*, de $-Zn^{(+0,90)}-H^{(-0,21)}$ e $-O^{(-1,13)}-H^{(+0,44)}$, quanto AM1 de $-Zn^{(+0,52)}-H^{(-0,24)}$ e $-O^{(-0,57)}-H^{(+0,23)}$.

Foram realizados estudos da adsorção e dissociação do H_2 através de método *ab initio*[11], com ECPs e função de base do tipo "double zeta" acrescidas de funções difusas e polarizadas no oxigênio e hidrogênio. A adsorção de H2 molecular tem BE de 13,1 kJ mol^{-1}, para o sítio mais estável de zinco CN2, com d(superf-H2) = 2,222Å e d(H_2)=0,747, enquanto que a distância H-H na molécula de H_2 livre é de 0,733Å. A densidade de carga do sítio zinco de ligação diminui de 1,19 para 2,09 ua após adsorção. A dissociação da molécula de H_2 formando duas espécies -O-H apresentou BE mais estável de 234,1 kJ mol^{-1}. A distância de ligação das espécies -O-H foi de 0,950 Å, comparável com a do íon $(OH)^-$ de 0,955Å, com a mesma função de base. A densidade de estados apresentou uma grande variação de estados próximos a valência devido a formação das ligações de Zn-H e O-H, apresentando também um aumento do IP após a dissociação.

A adsorção do H_2 em superfícies de ZnO tem sido descrita teoricamente como um processo heterolítico, tanto por DV-Xα[20], ASED-MO[13]. O mecanismo proposto para a dissociação do H_2 em superfície de ZnO é a doação de elétrons do orbital 2pπ do O para o antiligante σ_u do H_2 e a retrodoação do ligante σ_g do H^2 para o LUMO do ZnO[21]. Os resultados de Nyberg[22] onde a transferência de carga parece ser principalmente do O2p para o H1s, comprovam a sugestão da literatura de que, a ligação do H_2 em ZnO é descrita através de uma doação de elétrons de um orbital 2pp do orbital do oxigênio ao antiligante su do H_2, com uma retrodoação do ligante σ_g. Para a superfície (0001).

A dissociação do H2 formando espécies -OH e -ZnH, foi calculada por vários métodos, ASED-MO[13], *ab initio*[6,11], AIMP[22] e AM1[2,6], com energia de ligação entre 82 até 649 kJ mol^{-1} (Tabela 3). Mostrando assim

Tabela 3. Comparação dos resultados da literatura da dissociação do H_2 em superfície de ZnO.

Método	BE/kJ mol^{-1}	d(Zn-H) (Å)	d(O-H) (Å)	ν(Zn-H)/ν(O-H) (cm-1)	Carga H/H (ua)	Modelo/Superfície
ASED[13]	531	-	-	-	-0,22/0,48	$(ZnO)_{14}$ $(10\bar{1}0)$
ab initio[21]	307	-	-	1730 4090	-0,45/+0,45	ZnO[a] $(10\bar{1}0)$
AIMP[22]	82	1.660	0.935	-	-0,67/+0,27	ZnO (0001)
AM1[2]	515	1.497	0.937	1770 3487	-0,25/+0,26	$(ZnO)_{22}$ (0001)/$(10\bar{1}0)$
AM1[6]	649	1,477	0,961	1818	-0,24/+0,23	$(ZnO)_{22}$ (0001)/$(10\bar{1}0)$
ab initio[6]	449	1,653	0,954	1742	-0,21/+0,44	$(ZnO)_6$ $(10\bar{1}0)$/(0001)
ab initio[11]	221	1,608	0,949	-	-	$(ZnO)_6$ $(10\bar{1}0)$/(0001)

a) Uma molécula de ZnO embutida em um conjunto de 32 pontos de carga.

ocorrer uma quimiossorção dissociativa. Os altos valores obtidos com os métodos AM1 e ASED-MO devem ter origem tanto na parametrização (no caso o AM1 tem mais funções paramétricas para o caso de forças fracas), quanto na falta de um esquema para inserir o modelo no resto do cristal. Efeitos como o relaxamento também podem auxiliar a diminuir a energia de interação, como mostra o cálculo de AIMP[22]. As distâncias *ab initio* AM1 e AIMP para a espécie Zn-H estão entre 1,477-1,653 Å. No entanto, para os métodos *ab initio* e AIMP são bastante próximas, variando entre 1,608 e 1,653 Å. Enquanto que as distâncias *ab initio*, AM1 e AIMP para a espécie -OH variam apenas entre 0,935-0,961 Å, mostrando que o método semi-empírico está melhor parametrizado para os átomos de H e O do que para o zinco. As cargas obtidas pelos métodos ASED-MO, *ab initio*, AM1 e AIMP são bastante semelhantes.

Os resultados de frequência vibracional das espécies -OH e -ZnH são em geral concordantes (Tabela 3). A frequência vibracional de estiramento da espécie -ZnH calculada por AIMP[22], *ab initio*[6] e AM1[2] está entre 1730 1880 cm^{-1}, enquanto que o valor experimental é de 1710 cm^{-1}, novamente o AM1 apresenta valores mais altos para o grupo -ZnH. Nyberg e colaboradores[22] estudaram a dissociação no canto da superfície (0001) apresentando frequência vibracional do ZnH de 1232 cm^{-1} e não encontrando a de 1710 cm^{-1}. A frequência vibracional da espécie -OH calculada por *ab initio*[6], AM1[2] e AIMP[22] varia entre 3487 a 4090 cm^{-1}, o método AM1 apresenta uma boa concordância com relação a frequência OH experimental, de 3495 cm^{-1}.

Conclusões

Métodos de aglomerados e periódicos apresentam uma boa correlação dos resultados teóricos com experimentais. Em muitos dos casos discutidos, os métodos teóricos ganham importância na interpretação e a contribuição para o entendimento do processo de adsorção destas moléculas em superfícies de ZnO. Os resultados apresentaram correlações quantitativas e qualitativas em confronto com os experimentais.

Referências

1. Martins, J. B. L.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1995**, *330*, 301.
2. Martins, J. B. L.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A.; *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, 861.
3. Martins, J. B. L.; Longo, E.; Andres, J.; *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *27*, 643.
4. Martins, J. B. L.; Longo, E.; Andres, J.; Taft, C. A.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1996**, *363*, 249.
5. Martins, J. B. L.; Longo, E.; Salmon, O. D. R.; Espinoza, V. A. A.; Taft, C. A.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 481.
6. Martins, J. B. L.; Longo, E.; Taft, C. A.; Andres, J.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1997**, *397*, 147.
7. Martins, J. B. L.; Longo, E.; Tostes, J. G. R.; Taft, C. A.; Andres, J.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1994**, *109*, 19.
8. Martins, J. B. L.; Moliner, V.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1995**, *330*, 347.
9. Martins, J. B. L.; Sambrano, J. R.; Vasconcellos, L. A. S.; Longo, E.; Taft, C. A.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 10.

10. Martins, J. B. L.; Taft, C. A.; Lie, S. K.; Longo, E.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **2000**, *528*, 161.

11. Martins, J. B. L.; Taft, C. A.; Longo, E.; Andres, J.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1997**, *398*, 457.

12. Martins, J. B. L. S., J. R. ; Vasconcellos, L. A. S. ; Longo, E. ; Taft, C. A.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 10.

13. Anderson, A. B.; Nichols, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4742.

14. Anderson, A. B.; Nichols, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1385.

15. Baetzold, R. C.; *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4150.

16. Casarin, M.; Tondello, E.; Vittadini, A.; *Surf. Sci.* **1994**, *307*, 1182.

17. Casarin, M.; Tondello, E.; Vittadini, A.; *Surf. Sci.* **1994**, *303*, 125.

18. Jaffe, J. E.; Hess, A. C.; *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 3348.

19. Jen, S. F.; Anderson, A. B.; *Surf. Sci.* **1989**, *223*, 119.

20. Lai, W. J.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1992**, *89*, 217.

21. Nakatsuji, H.; Fukunishi, Y.; *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *42*, 1101.

22. Nyberg, M.; Nygren, M. A.; Pettersson, L. G. M.; Gay, D. H.; Rohl, A. L.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9054.

23. Rodriguez, J. A.; Campbell, C. T.; *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6648.

24. Ruette, F.; Serralta, A.; Hernandez, A. Quantum Chemistry Approaches to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis; Kluwer Academic: Dordrecht, 1992.

25. Siegbahn, P. E. M.; Nygren, M. A.; Wahlgren, U. Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena; Plenum Press: New York, 1992.

26. Baetzold, R. C.; *Surf. Sci.* **1981**, *106*, 243.

27. Demuynck, J.; Rohmer, M. M.; Strich, A.; Veillard, A.; *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3443.

28. Hermann, K.; Bagus, P. S.; Nelin, C. J.; *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 9467.

29. Pacchioni, G.; Ferrari, A. M.; Marquez, A. M.; Illas, F.; *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 617.

30. Longo, E.; Varela, J. A.; Santilli, C. V.; Whittmore, O. J.; *Advances in Ceramics* **1984**, ***10***, 526.

31. Longo, E.; Varela, J. A.; Senapeschi, A. N.; Whittemore, O. J.; *Langmuir* **1985**, *1*, 456.

32. Longo, V. M.; Gracia, L.; Stroppa, D. G.; Cavalcante, L. S.; Orlandi, M.; Ramirez, A. J.; Leite, E. R.; Andres, J.; Beltran, A.; Varela, J. A.; Longo, E.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20113.

33. Wenas, W. W.; Yamada, A.; Takahashi, K.; Yoshino, M.; Konagai, M.; *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 7119.

34. Hohenberger, G.; Tomandl, G.; Ebert, R.; Taube, T.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 2067.

35. Kobayashi, A.; Sankey, O. F.; Dow, J. D.; *Phys. Rev. B-Condens Matter* **1983**, *28*, 946.

36. Heiland, G.; Lüth, H. The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis; Elsevier: Amsterdam, 1984.

37. Gopel, W.; *Sensors Actuators* **1989**, *16*, 167.

38. Baresel, D.; Gellert, W.; Sarholz, W.; Scharner, P.; **1984**, *6*, 35.

39. Kohl, D.; **1989**, *18*, 71.

40. Shido, T.; Iwasawa, Y.; *J. Catal.* **1991**, *129*, 343.

41. Meyer, B.; Rabaa, H.; Marx, D.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1513.

42. Fujita, S.; Ito, H.; Takezawa, N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3094.

43. Kurtz, M.; Kurtz, M.; Strunk, J.; Hinrichsen, O.; Muhler, M.; Fink, K.; Meyer, B.; Woll, C.; *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, *44*, 2790.

44. Klier, K.; **1982**, *31*, 243.

45. Gates, B. C. Catalytic Chemistry; Wiley: New York, 1991.

46. Boccuzzi, F.; Borello, E.; Zecchina, A.; Bossi, A.; Camia, M.; *J. Catal.* **1978**, *51*, 150.

47. Ghiotti, G.; Chiorino, A.; Boccuzzi, F.; *Surf. Sci.* **1993**, *287*, 228.

48. Hussain, G.; Sheppard, N.; *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1615.

49. Grunze, M.; Hirschwald, W.; Hofmann, D.; *J. Cryst. Growth* **1981**, *52*, 241.

50. Zwicker, G.; Jacobi, K.; *Surf. Sci.* **1983**, *131*, 179.

51. Spanhel, L.; Anderson, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826.

52. Henglein, A.; Chem. Rev., 89 (8), pp *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861.

53. Abrahams, S. C.; Bernstei.Jl; *Acta Crystall. B* **1969**, *B 25*, 1233.

54. Carnes, C. L.; Klabunde, K. J.; *Langmuir* **2000**, *16*, 3764.

55. Campbell, C. T.; *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1435.

56. Chaturvedi, S.; Rodriguez, J. A.; Hrbek, J.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10860.

57. Campbell, C. T.; *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *27*, 1.

58. Tsyganenko, A. A.; Lamotte, J.; Saussey, J.; Lavalley, J. C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1989**, *85*, 2397.

59. Eischens, R. P.; Pliskin, W. A.; Low, M. J. D.; *J. Catal.* **1962**, *1*, 180.

60. Howard, J.; Braid, I. J.; Tomkinson, J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* **1984**, *80*, 225.

61. Kokes, R. J.; Chang, C. C.; Dixon, L. T.; Dent, A. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4429.

62. Bolis, V.; Fubini, B.; Giamello, E.; Reller, A.; *J. Chem. Soc.-Faraday Trans. I* **1989**, *85*, 855.

63. Fubini, B.; Giamello, E.; Gatta, G. D.; Venturello, G.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1982**, *78*, 153.

64. Gay, R. R.; Nodine, M. H.; Henrich, V. E.; Zeiger, H. J.; Solomon, E. I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6752.

65. Giamello, E.; Fubini, B.; Bolis, V.; **1988**, *36*, 287.

66. Solomon, E. I.; Jones, P. M.; May, J. A.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2623.

67. Lin, J. Y.; Jones, P.; Guckert, J.; Solomon, E. I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8312.

68. Au, C. T.; Hirsch, W.; Hirschwald, W.; *Surf. Sci.* **1988**, *197*, 391.

69. Hotan, W.; Gopel, W.; Haul, R.; *Surf. Sci.* **1979**, *83*, 162.

70. DAmico, K. L.; McFeely, F. R.; Solomon, E. I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6380–6383.

71. Seanor, D. A.; Amberg, C. H.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*.

72. Bagus, P. S.; Pacchioni, G. Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena; Plenun Press: New York, 1992.

73. Barteau, M. A.; *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1413.

74. Dewar, M. J. S.; Thiel, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899.

75. Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.

76. Stewart, J. J. P.; *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.

77. Lubinsky, A. R.; Duke, C. B.; Chang, S. C.; Lee, B. W.; Mark, P.; *J. Vac. Sci. Technol.* **1976**, *13*, 189.

78. Sambi, M.; Granozzi, G.; Rizzi, G. A.; Casarin, M.; Tondello, E.; *Surf. Sci.* **1994**, *319*, 149.

79. Zhanpeisov, N. U.; Zhidomirov, G. M.; Baerns, M.; *J. Struct. Chem.* **1994**, *35*, 9.

80. Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.

81. Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.

82. Zhanpeisov, N. U.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1996**, *112*, 63.

João B. L. Martins[1*], Carlton A. Taft[2], Ricardo Gargano[3] & Elton A. S. Castro[4]

[1]Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, Brasília, DF, Brasil, 70904-970.

[2]Centro Brasileiro de Pesquisas Física, Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística, R. Dr. Xavier Sigaud, 150 Rio de Janeiro, RJ CEP 22290-180, Brasil.

[3]Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília, DF, Brasil, CP 4455, 70904-970.

[4]Universidade Estadual de Goiás, Campus Formosa, Formosa, GO.

*e-mail: lopes@unb.br

Verification and Quantification of the Hammond-Leffler Postulate

Dieter Cremer & Elfi Kraka

O postulado de Hammond-Leffler prevê que reações exotérmicas possuem estados de transições (ET) mais similares a estrutura dos reagentes e as reações endotérmicas mais similares aos produtos. Nós mostramos que esta previsão pode ser verificada calculando-se a trajetória de reação e a sua curvatura utilizando métodos de química quântica. A trajetória escalar da curvatura adota o ponto máximo da reação onde há a quebra e a formação de ligações durante o processo químico. É sempre possível definir o centro da área desta trajetória. A mudança do ET em relação a este centro muda linearmente com a energia da reação de valores positivos (reações exotérmicas) a valores negativos (reações endotérmicas) descrevendo assim quantitativamente o caráter do ET como sendo similar aos reagentes ou produtos.

Palavras-chave: *postulado de Hammond-Leffler, curvatura da trajetória de reação, aproximação para a unificação dos vales no caminho de reação.*

The Hammond-Leffler postulate predicts that exothermic reactions possess an early transition state (TS) and endothermic reactions a late one. We show that this prediction can be verified by calculating the reaction path and its curvature by utilizing quantum chemical methods. The scalar path curvature adopts maxima where the chemical processes of bond breaking and forming take place. It is always possible to define the center of this path area. The shift of the TS with regard to this center changes linearly with the reaction energy from positive values (exothermic reactions) to negative values (endothermic reactions) thus quantitatively describing the character of the TS as being early or late.

Keywords: *Hammond-Leffler postulate, reaction path curvature, unified reaction valley approach.*

Introduction

In a seminal article entitled "A Correlation of Reaction Rates" submitted in 1953 and printed in early 1955, Hammond[1] set up the following postulate: *If two states, as for example, a transition state and an unstable intermediate, occur consecutively during a reaction process and have nearly the same energy content, their interconversion will involve only a small reorganization of the molecular structures.* Hammond's postulate was based on transition state theory and was applied by him as it is found in today's textbooks of organic chemistry: In a highly exothermic reaction, the transition state (TS) should closely resemble the reactants, in a highly endothermic reaction the products, whereas for a thermoneutral reaction the TS has no close analog of conventional chemical structure.[1] This can be reformulated in the following way: Exothermic reactions possess an early TS and endothermic reactions a late one.

In 1953, Leffler[2] had summarized some similar thoughts in a Science article (title: "Parameters for the Description of Transition States"). Although the Hammond rather than the Leffler publication attracted most of the attention among organic chemists, it is justified to speak today of the *Hammond-Leffler postulate (HLP)*.

Both Hammond and Leffler considered free-energy changes ΔG rather than energy changes ΔE because their primary goal was to find, on the basis of transition state theory, a relationship between "measured reaction rates and the positions of chemical equilibria" as Hammond formulated it.[1] Of course such a relationship was known since 1935 when Eyring and others explained the Arrhenius equation in a semi-empirical fashion.[3] However, Hammond and Leffler wanted to find more precise information about the TS in terms of its free energy.

Today we can calculate the free energy and other properties of the TS precisely with quantum chemical means. This has not led to a general verification of the HLP. For the characterization of the TS as being late or early it was implied that the changes in the free energy correlate directly with the changes in the geometry of the reaction complex. Since the latter are dominated by the changes in the energy, ΔE, of the reaction complex and since it is always possible to explain how enthalpy and free energy changes relate to ΔE changes, it is useful for practical reasons to discuss the HLP in terms of ΔE changes and the geometry of the TS.

Numerous attempts have been made to rationalize and/or quantify the HLP, of which only a few can be mentioned here. Sola and Toro-Labbé[4] used the hardness of reactants relative to that of the corresponding products as an important indicator for finding out whether the HLP is fulfilled. Manz and Sholl introduced a dimensionless reaction coordinate for quantifying the lateness of TSs.[5] Gellman and co-workers extended the HLP to catalytic reactions on solid surfaces.[6] None of these investigations can be considered as verifying and quantifying the HLP, will become in the next section.

Results and Discussion

The difficult to interpret if reactants approach each other from large distance, being driven e.g. by electrostatic attraction, and, after reacting, separate again to large distance. Also problematic is the application of the HLP in the case of a complicated reaction mechanism involving several bond changes. In all these cases, the quantification of the HLP depends on the definition of a suitable reference point. The relative position of this point to the TS decides on the late or early character of the latter. Such a reference point will be easy to define if *i)* a representative reaction path can be determined, which measures the distance from reactants to products by some parameter *s* and *ii)* those path areas can be precisely defined in terms of *s*, in which the chemical processes of bond breaking and bond forming take place.

Realizing that the floor line of the reaction valley is a representative path[7] solves the first task.[8] Even if a TS does not exist, a representative reaction path can always be determined as we have shown for strongly exothermic reactions without a barrier.[9] The representative path through the reaction valley is in most cases identical with the IRC (intrinsic reaction coordinate) path of Fukui, which is given in terms of the mass-weighted arc length *s*.[10] A reaction can proceed over a large range with only small changes in the reaction complex because interactions are just of the van der Waals type. The chemical processes however are accompanied by large structural changes in the reaction complex and these changes are reflected by a strong curving of the reaction path.[8,11] The curvature of

the reaction path is quantified by calculating the scalar curvature $k(s)$ as the length of the 3N-(L+1)-dimensional curvature vector $\mathbf{k}(s)$ in the 3N-(L+1) dimensional reaction valley spanned by the normal coordinates of the vibrational modes of the reaction complex (N: number of atoms in the reaction complex; L: degrees of translation and rotation, which has to be enhanced by the translation along the reaction path).

In Figure 1, the scalar curvature function $k(s)$ for the reaction $\bullet OH(^2\Pi) + H_2 \rightarrow OH_2 + \bullet H(^2S)$ as calculated with quantum chemical methods is shown. The curvature function is analyzed in terms of local mode curvature coupling coefficients[12,13] so that each curvature peak can be associated with a specific chemical process; for example curvature peak K1 represents the cleavage of the HH bond and curvature peak K2 the formation of a new OH bond. There are however also negative (resisting) contributions of OH bond formation to K1 and HH bond cleavage to K2, i.e. both processes take place parallel, only that for K1 the HH bond cleavage and for K2 the OH bond formation dominates. The curvature minimum at point M1 (between the peaks K1 and K2) is the midpoint of the chemical processes with a linear rather than curved part of the reaction path (i.e. a uniform change of a transient non-classical 3e-3c structure of the type HO···H···H).

We have studied so far 150 chemical reactions both in the gas phase and in solution and have determined reaction valley, reaction path, and the scalar curvature of the reaction path. In each of these cases, the path region, in which the chemical processes take place, could be identified. It turns out that often these path regions are not centered at the TS but shifted into the entrance or exit channel of the reaction depending on the energetics of the reaction. If one determines the center M1 for each of the chemical processes and determines Δs(TS), the distance of M1 from the TS, a parameter is obtained, which quantitatively measures the late/early character of the TS. This is demonstrated for 19 reactions of the type $XH_n + H_2 \rightarrow XH_{n+1} + H$ with X = H, F, Cl, Br, I, O, S, Se, Te, N, P. As, Sb, Bi, C, Si, Ge, Sn, and Pb in Figure 2 where the reaction energies ΔE_R are correlated with the Δs(TS) values. Hence, using the Unified Reaction Valley Approach (URVA)[13] with sufficiently accurate quantum chemical methods for the calculation of the reaction path, the HLP is verified and set on a quantitative basis.

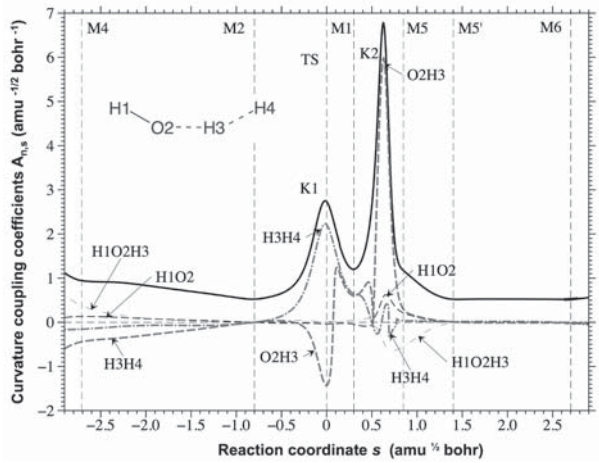

Figure 1. Curvature diagram of the reaction $OH + H_2 \rightarrow OH_2 + H$, representing the change of the scalar curvature $k(s)$ (bold black line) as a function of the reaction path parameter s. The curvature function is analyzed in terms of local mode curvature coupling coefficients A_{ns} (dashed lines), which are associated with the internal coordinates XkYl (bond lengths) and XkYlZm (bond angles) used to describe the reaction complex. The TS at $s = 0$ [amu ½ bohr] is given by a dashed vertical line. The positions of the curvature minima (or mechanistically relevant curvature points) Mn are also indicated by dashed vertical lines. The region between two neighboring Mn points is a well-defined reaction phase of the reaction mechanism where typical electronic structure changes of the reaction complex take place. The numbering of the atoms in the reaction complex is given for each reaction. UMP2/6-31G(d,p) calculations; for more details see Ref. 14.

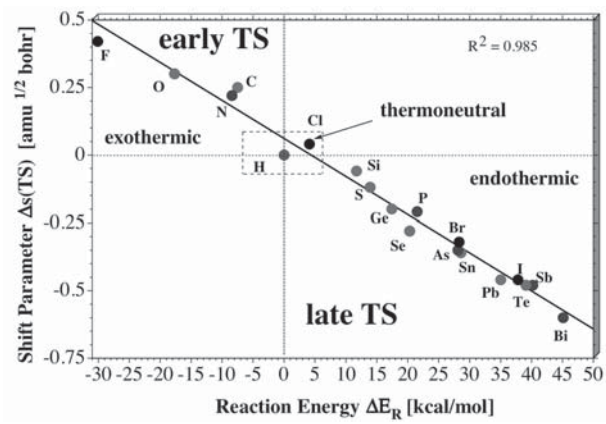

Figure 2. Comparison of the parameter Δs(TS), which determines the shift of the TS relative to the center M1 of the chemical processes of bond breaking or bond formation, with the reaction energy ΔE_R for 19 reactions $XH_n + H_2 \rightarrow XH_{n+1} + H$, (X = H, F, Cl, Br, I, O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, C, Si, Ge, Sn, and Pb). A negative Δs(TS) value indicates a late TS and a positive Δs(TS) value an early TS. The central atom X is given for each $XH_n + H_2 \rightarrow XH_{n+1} + H$ reaction. CCSD(T)/cc-pV5Z calculations; for more details see Ref. 14.

We conclude that for bond-breaking/forming reactions the HLP is valid and quantified by determining the reaction path curvature.

Acknowledgements

This work was financially supported by the National Science Foundation, Grant CHE 1152357. We thank SMU for providing computational resources.

References

1. Hammond, G.S. A Correlation of Reaction Rates. *J. Am. Chem. Soc*. **1955**, *77*, 334
2. Leffler, J.E., Parameters for the Description of Transition States. *Science*, **1953**, *117*, 340.
3. Eyring, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107.
4. Sola,M.; Toro-Labbé, A. The Hammond postulate and the principle of maximum hardness in some intramolecular rearrangement reactions. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 8847.
5. Manz, T.A.; Sholl, D.S. A dimensionless reaction coordinate for quantifying the lateness of transition states. *J. Comp. Chem*., **2010**, *31*, 1528
6. Gellman, A.J. The Influence of Catalytic Surfaces on the Barriers to Elementary Surface Reaction Steps. *J. Phys. Chem. B*., **2002**, 106, 10510**.**
7. Kraka,E.; Joo, H.; Cremer, D. A stunning example for a spontaneous reaction with a complex mechanism: the vinylidene–acetylene cycloaddition reaction. *Mol. Phys*., **2010**, *19-20*, 2667.
8. Cremer, D.; Kraka, E. From Molecular Vibrations to Bonding, Chemical Reactions, and Reaction Mechanism. *Curr. Org. Chem*., **2010**, *14*, 1524.
9. Joo, H.; Kraka, E.; Quapp, W.; Cremer, D. The Mechanism of a Barrierless Reaction: Hidden Transition State and Hidden Intermediate in the Reaction of Methylene with Ethene. *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 2697.
10. Fukui, K. The Path of Chemical Reactions - The IRC Approach *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.
11. Kraka, E.; Cremer, D. Computational Analysis of the Mechanism of Chemical Reactions in Terms of Reaction Phases: Hidden Intermediates and Hidden Transition State. *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 591.
12. Konkoli, Z.; Cremer, D.; Kraka, E. Unified Reaction Valley Approach: Mechanism of the Reaction $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 1742.
13. Kraka, E. Reaction Path Hamiltonian and the Unified Reaction Valley Approach, in Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, Vol.1, Allen, W.; Schreiner, P.R., Edts., Wiley, New York, **2011**, p. 531.
14. Kraka, E.; Zou, W.; Freindorf, M.; Cremer, D. Energetics and Mechanism of the Hydrogenation of, XH_n for Group IV to Group VII Elements X, *J. Chem. Theor. Comp.* in press.

Dieter Cremer* & Elfi Kraka

CATCO Group, Department of Chemistry, Southern Methodist University, 3215 Daniel Ave, Dallas, Texas, 75275-03114, USA.

*e-mail: dcremer@smu.edu

Weaker Bonds with Shorter Bond Lengths

Elfi Kraka & Dieter Cremer

Um dos paradigmas da química prevê que uma ligação mais curta de um dado tipo é sempre a ligação mais forte. Apesar disto funcionar qualitativamente para alguns compostos, não existe em geral prova de que isso seja sempre correto. Neste trabalho, nós discutimos moleculas para as quais ligações longas levam a ligações fortes ao contrário de ligações fracas. Isto é possível introduzindo constantes de força dos modos locais de estiramento como descritores de força de ligação confiáveis. Para as aminas fluoradas NH_2F (**1**), NHF_2 (**2**), e NF_3 (**3**), o comprimento de ligação NF diminui enquanto que a força da ligação diminui. Efeitos similares são encontrados para ligações envolvendo um elemento pesado com um efeito relativístico distinto. Uma razão para estes resultados será dada.

Palavras-chave: *constantes de força modos locais, relação entre comprimento de ligação/força de ligação, fluoraminas.*

One of the paradigms of chemistry predicts that *the shorter the bond of a given type is always the stronger bond*. Although this qualitatively holds for many compounds, there exists no general proof that this is always correct. Here, we discuss molecules, for which longer bonds lead to stronger rather than weaker bonds. This is possible by introducing the local mode stretching force constants as reliable bond strength descriptors. For the fluoro-amines NH_2F (**1**), NHF_2 (**2**), and NF_3 (**3**), the NF bond length decreases whereas the NF bond strength decreases. Similar effects are found for bonds involving a heavy element with a distinct relativistic effect. A rational for these findings will be given.

Keywords: *local mode force constants, bond length-bond strength relationship, fluoroamines.*

Introduction

Chemists measure the strength of a chemical bond with the help of the bond dissociation energy (BDE), which is the reaction energy of the dissociation of a molecule into two fragments. The BDE values are in general not reliable bond strength descriptors because they depend on both the bond strength and the stabilization of the fragments. For example, if ethane is split into two methyl radicals, the latter change their structure from pyramidal to planar structure, which is accompanied by rehybridization and a reorganization of the density distribution in the fragments.[1] Since BDE values are positive (measuring the energy of an endothermic process), relaxation of the fragment geometry and reorganization of the charge distribution will stabilize the fragments and lower the BDE values thus suggesting a smaller strength for the bond being broken than it is in reality. [1]

Relativistic effects can also contribute to the stabilization of the fragments and reduce the bond strength. If in a closed shell molecule a bond involving one or two heavy atoms is broken, heavy atom radicals are generated that can be stabilized by a spin orbit coupling (SOC) effect.[2] SOC occurs for a fractional occupation of p, d, or f-type orbitals. If the molecule being fragmented has a closed-shell ground state, SOC does not play a significant role. The fragments, however can benefit from strong first order SOC effects if their groundstate is degenerated as in the case of the halogen atoms or the EH radicals (E = O, S, Se. Te). In this case, the stabilization of the fragments increases with the fourth power of the atomic number Z.[3] This means that for Y-I or Y-TeH bonds, the BDEs are reduced by 6-8 kcal/mol as is shown by the data of Table 1.

For non-degenerate ground states of a fragment produced in a dissociation reaction the SOC effect is of second order. The stabilization of the fragment due to SOC is irreversibly proportional to the excitation energy T_e between ground and first excited state. Since this energy becomes smaller with increasing Z whereas it increases for increasing hydrogenation, stabilization of the fragments increases with Z, however less for a PbH_3 radical (2.1 kcal/mol, Table 1) than for a BiH_2 radical (4.4 kcal/mol). In any case, the BDE values for the corresponding bonds are reduced and do no longer reflect the bond strength.

Table 1. Stabilization of H-XHn BDE values by spin orbit coupling (SOC) effects in kcal/mol for a large variation of X.a

Atom/Molecule	State	SOC
H	(^2S)	0
F	(^2P)	-0.289
Cl	(^2P)	-0.841
Br	(^2P)	-3.457
I	(^2P)	-7.923
OH	($^2\Pi$)	-0.192
SH	($^2\Pi$)	-0.497
SeH	($^2\Pi$)	-2.479
TeH	($^2\Pi$)	-6.070
NH_2	($^2A_1$)	0
PH_2	($^2A_1$)	0
AsH_2	($^2A_1$)	-0.040
SbH_2	($^2A_1$)	-0.266
BiH_2	($^2A_1$)	-4.414
CH_3	($^2A_2$")	0
SiH_3	($^2A_1$)	0
GeH_3	($^2A_1$)	-0.003
SnH_3	($^2A_1$)	-0.089
PbH_3	($^2A_1$)	-2.101

a) SOC energies calculated with the CASSCF state interaction approach using a Breit-Pauli operator. For calculational details, see Ref. 3

The BDE is a dynamic measure for the bond dissociation reaction, which, as long as the fragment stabilization energies are not known, cannot be used as an accurate bond strength descriptor.[1] Therefore, it is desirable to use a dynamic measure of the bond strength being based on infinitesimally small bond distortions, which do not change the electronic structure of the molecule and, accordingly, do not require the determination of reorganization effects and fragment stabilization energies. Vibrational spectroscopy offers such a measure via the bond stretching frequencies and the corresponding force constants. The latter are the perfect descriptors for the bond strength because, contrary to the mass-depending frequencies, they are directly related to the electronic structure of a bond. However, the vibrational normal modes of a molecule are

generally delocalized because of mode-mode coupling effects or Fermi resonances between vibrational modes and overtones. Therefore, a vibrational normal mode cannot be exclusively assigned to an individual bond or a particular structural unit. A solution to this problem will be presented in the next section.

Results and Discussions

Cremer and co-workers have recently demonstrated that for each molecule both a set of normal vibrational modes and a unique set of local vibrational modes exists.[4] The force constants of the local bond stretching modes reliably describe the strength of the bonds of a molecule.[5] Hence they can be used to investigate one of the paradigm of chemistry which predicts that *the shorter bond of a given type is always the stronger bond*. This has been found to be fulfilled in many cases on qualitative grounds,[6] however there exists no theoretical proof of the paradigm, which has to do with the elusiveness of the chemical bond and the resulting difficulty of defining the bond strength.

In the following, we will demonstrate that it is not generally true that the shorter bond is the stronger bond. For this purpose, we consider the strength of the NF bond in the series NH_2F (**1**), NHF_2 (**2**), and NF_3 (**3**). Since these molecules are closely related, one can assume that, according to the above paradigm, the NF bond becomes stronger with decreasing NF bond length. However, as shown in Figure 1, the calculated local mode NF stretching force constants suggest the opposite: the shorter NF bonds are the weaker. They also suggest that the NH bonds behave normal in the series NH_3 (**4**), **1**, **2** (Figure 1). Since these results are obtained with very reliable quantum chemical methods (CCSD(T)[7]/cc-aug-pVTZ[8] for both geometry and local mode frequencies, COLOGNE12 quantum chemistry package[9]), there is no doubt about the reliability of the results. Hence, they have to be rationalized in the following.

The bond length can be considered as being close to the sum of covalent radii of the atoms connected by the bond. The covalent radius decreases with increasing oxidation state of an atom, which is easy to determine for transition metal cations but more difficult for the atoms of the second period. In the series **1-3**, the strong withdrawal of negative charge by first one, then two, and finally three F atoms leads an increase of the positive charge at the N atom (**1**: -288 me; **2**: +186 me; **3**: +636 me, see Figure 1) by almost 1 charge unit, which converts the N atom effectively into a N cation with a smaller covalent radius. Hence, the shorter bond length is just a result of the different electron structure of the N atom, which has lost almost 1e. The bond shortening in turn causes an increase in pair repulsion between the electron lone pairs at the F and the N atom. Despite the bond shortening, destabilizing 4-electron interactions reduce the bond strength. The NF local mode force constants decrease with decreasing NF bond length and reflect the weakening of the NF bonds (Figure 1). Similar effects can be always expected when strongly electronegative substituents effectively reduce the covalent radius of a central atom and this effect is accompanied by increasing bond destabilization.

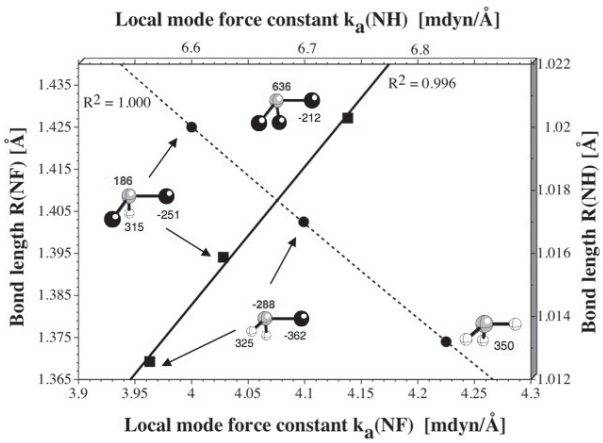

Figure 1. Local mode stretching force constants of NF and NH bonds in NH_2F (**1**), NHF_2 (**2**), NF_3 (**3**), and NH_3 (**4**) in dependence of the equilibrium bond lengths R(NF) and R(NH) calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level of theory.[7,8] (NF: bold line; NH: dashed line). NBO[12] charges are given in me.

In the case of the NH bonds, there is no lone pair repulsion between the N and H atoms. Therefore, the N-H bonds of **4** compared with those of **1** and **2** follow the paradigm that shorter bonds are stronger bonds (see Figure 1).

Another electronic effect, which can lead to an inversion of the commonly expected bond length-bond strength relationship is the relativistic mass-velocity

effect, which is found for heavy and super-heavy atoms.[10,11] For atoms such as Au or Hg, the mass-velocity effect leads to a 6s orbital contraction thus effectively reducing the covalent radius of the Hg and leading to shorter Hg-Y bonds. However, the 6s-orbital contraction makes the 6s-electrons less available for bonding, i.e. the donor activity of Hg is reduced thus leading to weaker bonds.[10,11]

In *conclusion*, we have shown in this work that a) local mode stretching force constants are a sensitive tool for monitoring the strength of a chemical bond; b) the paradigm of chemistry which expects *the shorter bond of a given type always to be the stronger bond* is not true in general as discussed for fluorinated amines **1-3**; and c) both BDE and bond length are not reliable measures for the bond strength.

Acknowledgements

This work was financially supported by the National Science Foundation, Grant CHE 1152357. We thank SMU for providing computational resources.

References

1. Cremer, D.; Kraka, E. From Molecular Vibrations to Bonding, Chemical Reactions, and Reaction Mechanism. *Curr. Org. Chem.*, **2010**, *14*, 1524.
2. See for example, Marian, C.M. Spin-Orbit Coupling in Molecules in Reviews in Computational Chemistry, Vol. 17, Lipkowitz, K.B. Edt., Wiley, New York, **2001**, chapter 3, 99.
3. Kraka, E.; Zou, W.; Freindorf, M.; Cremer, D. Energetics and Mechanism of the Hydrogenation of, XHn for Group IV to Group VII Elements X, *J. Chem. Theor. Comp.* in press.
4. Zou, W.; Kalescky, R.; Kraka, E.; Cremer, D. Relating Normal Vibrational Modes to Local Vibrational Modes with the help of an Adiabatic Connection Scheme. *J. Chem. Phys.*, in press.
5. Kraka, E.; Larsson, J.A.; Cremer, D. Generalization of the Badger Rule Based on the Use of Adiabatic Vibrational Modes in Vibrational Modes in Computational IR Spectroscopy, Grunenberg, J. Edt., Wiley, New York, **2010**, p. 105.
6. Pauling, L. Nature of the Chemical Bond, 3rd ed. Cornell University Press: Ithaca, New York, **1960**.
7. Pople, J.A.; Raghavachari, K; Trucks, G.W.; Pople, J.A.; Head-Gordon, M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157, 479.
8. Dunning Jr., T. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen *J. Chem. Phys*. **1989**, 90, 1007
9. Kraka, E.; Filatov, M.; Zou, W.; Gräfenstein, J.; Izotov, D.; Gauss, J.; He, Y.; Wu, A.; Polo, V.; Olsson, L.; Konkoli, Z.; He, Z.; Cremer, D. COLOGNE12. **2012**.
10. Cremer, D.; Kraka, E.; Filatov, M. Bonding in mercury molecules described by the normalized elimination of the small component and coupled cluster theory. *ChemPhysChem*, **2008**, 9, 2510.
11. Kaka, E.; Filatov, M.; Cremer, D. Comparison of gold bonding with mercury bonding. *Croat. Chim. Acta*, **2009**, 82, 233; *in honor of Prof. Z. Maksic*.
12. Weinhold, F.; Landis, C. R. *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*; Cambridge U. Press, **2003**.

Elfi Kraka* & Dieter Cremer

CATCO Group, Department of Chemistry, Southern Methodist University, 3215 Daniel Ave, Dallas, Texas, 75275-03114, USA.

*e-mail: ekraka@smu.edu

A Dynamic Integrative Web Environment for Computational Chemistry

Morella Sánchez, Alexander Peraza, Víctor Sojo, Eleazar Matheus, Ernesto Coto, Miguel Fernández, Rhonald López, Marbelia López & Fernando Ruette

IVIChem é um sistema de interface gráfica de utilizador baseada na web que melhora usabilidade de *softwares* de química computacional (QC), como o GAMESS, DeMon2k, o DeMon-nano, MOPAC e CATIVIC. Aqui, as instalações de entrada e análise dos resultados foram aplicadas para analisar a estrutura eletrônica, interação molecular e rotas de eventos de superfície. Esta interface facilita a construção de geometrias moleculares, montagem de arquivos de entrada, sequência de espera de cálculo, monitoramento do *status* dos cálculos e análise gráfica dos resultados. A possibilidade de incorporar novos pacotes computacionais de química, por especialistas ou criadores de *software*, também é considerada. É importante mencionar que IVIChem é focado na utilização de *software*, não proprietário e multidisciplinar, sendo empregado em diferentes áreas de modelagem de química.

Palavras-chave: *IVIChem, interface para usuário, química computacional, usabilidade, GAMESS, DeMon2k, DeMon-nano, MOPAC, CATIVIC.*

IVIChem is a web-based graphical user interface system that improves usability of computational chemistry (CC) software, such as GAMESS, DeMon2k, DeMon-nano, MOPAC, and CATIVIC. Here, input facilities and analysis of results were implemented to examine electronic structure, molecular interaction, and routes of surface events. This interface facilitates the construction of molecular geometries, assembling input files, job submission to a calculation queue, monitoring the status of calculations, and graphical analysis of results. The possibility to incorporate new computational chemistry packages by experts or software creators is also considered. It is important to mention that IVIChem is focused in the use of multidisciplinary non-proprietary software employed in different areas of chemical modeling.

Keywords: *IVIChem, user interfaces, computational chemistry, usability, GAMESS, DeMon2k, DeMon-nano, MOPAC, CATIVIC.*

Introduction

Internet technology offers remarkable opportunity for the development of computational tools by the cooperative effort of various groups and institutions. It is possible to solve new scientific problems in multidisciplinary fields with the assistance of CC including in some cases computational physics and simulation software for engineering processes. In order to make fast advances, it is of vital importance to build tools that provide a common web interface for end users with the aim of tackling a variety of technical problems. Furthermore, software creators require an available interface to include their novel calculation packages and new computational instruments for analysis of results that will perk up the CC modeling performance of research groups worldwide.

Few CC free packages are built with efficient user interfaces. Most of those that have one are proprietary software (PS) that involves expensive and restrictive licenses, with permissions limited to only one or a few machines. Thus, researchers and academic institutions that do not have the possibility to buy PS are at a clear disadvantage.

Applications of CC involve a complex mix of rising methodologies, improved predictive theories, and strategic procedures applied to scientific and technologically challenging problems. As an example, a draft scheme of an interface with several disciplines related with modeling of engineering processes is presented in Fig. 1. The usability of free CC software is generally poor, making research difficult for both beginners and experts[1-2]. An adequate solution to facilitate a general use of free CC software is the construction of an integrative web environment of graphical user interfaces that can be accessed worldwide from any typical computer.

Computational Software

In a previous communication[3], we only have included semi-empirical calculation packages CATIVIC[4] and MOPAC[5] into IVIChem. Here, it is extended to *ab initio* (GAMESS[6]), DFT (deMon2k[7]), and tight binding (deMon-nano[8]) packages.

In addition to CC codes, chemistry free web software have been integrated into IVIChem; for instance, the last version of JChemPaint[9] and the Jmol[10] programs were built-in to make easy the molecular structure input in 2D and 3D pictures. This last program was modified[11] to include tool bars to facilitate many actions in the molecular construction. In addition, OpenBabel[12] is employed; it allows the coordinate conversion to different appropriate formats. Collections of output data are analyzed by graphing selected values using a cross-platform software package for creating scientific plots (Ptplot[13] program) or offering the possibility of using Excel type facilities.

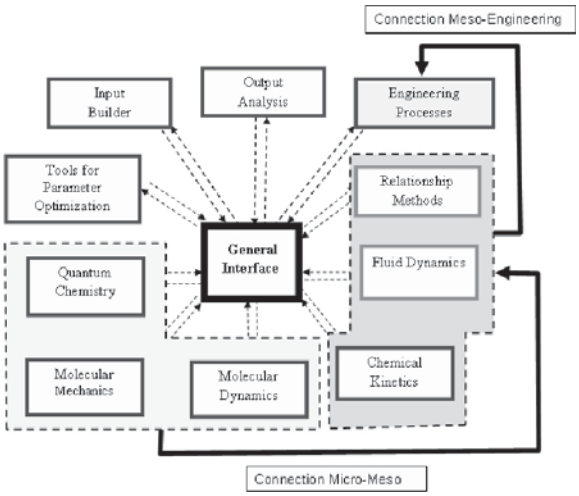

Fig. 1. Scheme of a general interface for modeling micro, meso and engineering processes.

A variety of computing languages in the development of IVIChem have been used, such as HTML5, PHP, Java Script, Phyton, CSS, XML, Bash, and Java.

BUILDING INPUT FILES AND SUBMITTING

The first view after login IVIChem is a screen with options, such as: "*Create job*", "*Multi analysis*" of outputs, "*Relocate*" and "*Delete*" outputs, with a list of directories to browse jobs and a button in the right up site of the screen for update job status. In the case of "*Create job*" option, two possibilities are considered, one of them is "*Draw geometry*" and other "*From XYZ cords*", as shown in Fig. 2.

One interesting feature introduced in this version is the possibility to make multiple calculations with very fast codes in a single job; e.g., to evaluate elementary processes in a surface. Thus, evaluation of potential

energy curves, surfaces, and volumes □PEC,PE□, and PE□□ for adsorption, diffusion, search for structures close to the transition state, and surface reactions were implemented in MOPAC and CAT□□□C codes.

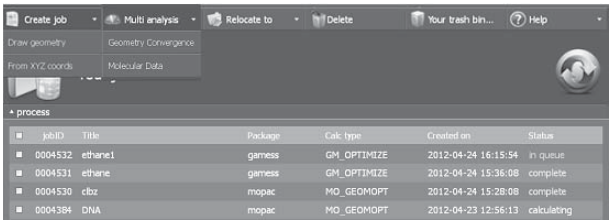

Fig. 2. First view after login □□□Chem.

Once the input □le has been dynamically built by drawing the molecular system or by introducing the molecular coordinates and after the keyword speci□cations, the job may be submitted to the calculation □ueue simply by clicking the button "*Send to queue*", which is shown in the top of Fig. 3.

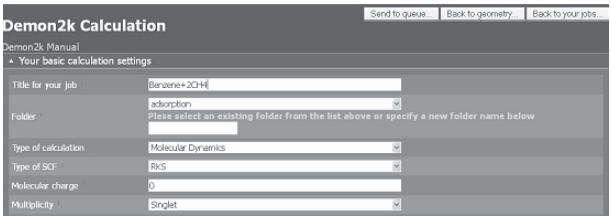

Fig. 3.Creating an input for □eMon□k code.

Analyzing Output

Three different tools for analysis have been partially put into practice□□a□one that corresponds to "*Multi analysis*", i.e., analysis of multiple output jobs of the same type □seeFig. □□□b□single-job calculation, and □c□multiple calculations in a single job □process□ Multi analysis has until now two options□"*Geometry Convergence*" and "*Molecular Data*" as show in Fig. 3. □nthe □rst case, the result is a graph with converge energies □gradients□for different steps is displayed in a □-□graph for each selected job. □nthe second case, a table with values of total energy, HOMO and LUMO energies and dipolar moment is shown. Two columns of this table can be plotted in □-□using the UC □erkeley□s PtPlot, according with the selection of the user. This analysis has been implemented in the actual interface for all considered codes.

As mentioned above, multiple calculations with MOPAC code to study the analysis of adsorption or interaction was performed. As an example, CH3 interaction with benzene was carried out by evaluating the potential energy. Once a process is performed appears in the job browser the status "*complete*"; then clicking on the job name, the option "*global molecular properties (process)*", appears for the analysis of results, as shown in Fig. 4.

Fig. 4. Options for analysis of results of a single optimization job.

A selection of bond atoms is directly performed by picking with the cursor atoms in the JMOL picture that appear after selection of "*global molecular properties (process)*". This will create a table that includes the internuclear distance and charges on two previously selected atoms, total energy, heat of formation, dipolar moment, HOMO and LUMO energies, delta of energy respect to the most stable calculation for each point of the process, as shown in Fig. 5. At the bottom of the interface page, it was included the possibility to save the table on your computer and to use an Excel type program in order to make a graph, as it is shown for the plot of Total Energy vs. C13-C6 inter-nuclear distance at the end of this Figure.

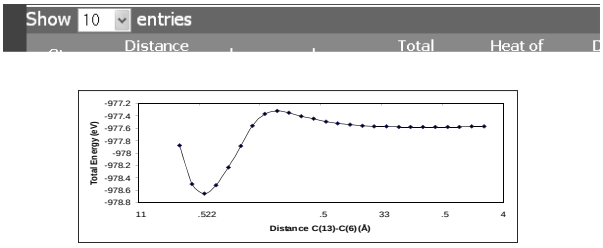

Fig. 5. Table of molecular global properties.

□n addition to the feasibility to analyze formation and breaking bonds, it is possible the duplication of the job input, download the output, to see the □le of coordinates, and to use them in other calculations, see arc □les □for MOPAC□, also the view of the starting and □nal

geometries for each step of the process that are visualized in the "*geometry optimization movie*" option, see Fig. 4.

INTERFACE FOR ADMINISTRATOR AND INCLUSION OF NEW CC CODES

The addition of other CC calculation codes is the most imperative issue to IVIChem in order to grow its potentiality. A partially automatic interface was generated with XML, Java Script and PHP codes to experts and CC software creators. Here, the name of the package, its prefix, type of coordinates selected, and the number of calculation types and keywords are required. For each type of calculation, there are an arbitrary number of text fields, check boxes (on/off switches), select fields (drop-down option lists), and text areas. Furthermore, administration functions include adding, browsing, and editing the information of IVIChem's users with the report of collaborating institutions.

Conclusions and Comments

It is possible to create user interface software for multidisciplinary area in CC. However, in spite of the effort, too much work it is necessary to accomplish the proposed scheme given in the introduction, Fig. 1. It requires interface layers, database constructions, and new CC codes related with engineering processes. In particular, it is also necessary to include different molecular mechanics programs using different types of force fields.

Acknowledgments: The authors gratefully acknowledge the support of the Venezuelan LOCTI research program.

References

1. Baldridge KK, Greenberg JP, Sudholt W, Mock S, Altintas IY, Amoreira C, Potier Y, Birnbaum A, Bhatia K, Taufer M (**2005**) Proceedings of the IEEE 93: 510-521.
2. Podolyan Y, Leszczynski J (**2009**) In J Quantum Chem 109: 8-16.
3. Sojo V, Peraza A, Ruette F, Sánchez M, Acosta AE, J. Comp. Meth. Sci. Eng. (in press).
4. Ruette F, Sánchez M, Martorell G, González C, Añez R, Sierraalta A, Rincón L, Mendoza C (**2004**) Int J Quantum Chem 96: 321-332.
5. Stewart JP (**1990**) J Computer-Aided Mol Design 4: 1-103.
6. Schmidt MW, Baldridge KK, Boatz JA , Elbert ST, Gordon MS, Jensen JH, Koseki S, Matsunaga N, Nguyen KA, Su SJ, Windus TL, Dupuis M, Montgomery JA (**1993**) J Comput Chem 14: 1347-1363.
7. Köster AM, Calaminici P, Casida ME, Dominguez VD, Flores-Moreno R, Geudtner G, Goursot A, Heine T, Ipatov A, Janetzko F, del Campo JM, Reveles JU, Vela A, Zuniga B, Salahub DR (**2009**) deMon2k, Version 3, The demon developers, Cinvestav, México-City.
8. Heine T, Rapacioli M, Patchkovskii S, Frenzel J, Koster A, Calaminici P, Duarte HA, Escalante S, Flores-Moreno R, Goursot A, Reveles J, Salahub D, Vela A (**2009**) deMon-Nano Experiment, http://physics.jacobs-university.de/theine/research/deMon/.
9. Kuhn S (**2006**) An Applet Release of JchemPaint, CDK News, 3, pp. 21-23.
10. Jmol. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. [Online] August 11, **2010**. [Cited: October 17, 2010] http://jmol.sourceforge.net/.
11. Matheus E, Undergraduate Thesis of Computer Science, Universidad Central, Caracas, Venezuela (**2012**).
12. Open Babel, The Open Source Chemistry Toolbox, [Online] Septiembre 29, **2010**. [Cited: April 25, 2011] http://openbabel.org/.
13. Berkeley EECS Dept. Ptplot. Ptolemy Project. [Online] UC Berkeley, 20 Octubre **2010**. [Cited: 29 April 2011.] http://ptolemy.eecs.berkeley.edu/java/ptplot/.

Morella Sánchez[1], Alexander Peraza[1], Víctor Sojo[4], Eleazar Matheus[2], Ernesto Coto[2], Miguel Fernández[3], Rhonald López[1], Marbelia López[1] & Fernando Ruette[1*]

[1]Laboratorio de Química Computacional, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

[2]Facultad de Ciencias, Escuela de Computación, Universidad Central de Venezuela.

[3]Facultad de Ciencias, Universidad de Carabobo.

[4]CoMPLEX, University College London. London, UK.

*e-mail: fruette@ivic.gob.ve

Nova Forma de Ajuste de Curvas de Energia Potencial de Sistemas Diatômicos

Jéssica S. Martins, João B. L. Martins, Geraldo M. Silva & Ricardo Gargano

Este trabalho apresenta uma nova abordagem para ajustar curvas de energia potencial (CEP) de sistemas diatômicos. Basicamente, este método consiste em combinar o método de Dunham e ométodo de Powell para obter ajustes de CEP que geram constantes espectroscópicas ro-vibracionais de sistemas diatômicos com precisão experimental. Este novo modelo foi aplicado com sucesso para o íon molecular H_2^+.

Palavras-chave: *constantes espectroscópicas, curva de energia potencial, sistemas diatômicos.*

This work presents a new approach to fit potential energy curves (PEC) of diatomic systems. Basically, this method combines the Dunham and Powell methods to obtain fitting of diatomic system PEC that produce ro-vibrational spectroscopic constants with experimental precision. This new approach was applied with success to H_2^+ system.

Keywords: *spectroscopic constants, potential energy curves, diatomic systems.*

Introdução

Na Física Atômica e Molecular frequentemente recorre-se à aproximação Born-Oppenheimer ao estudar quanticamente sistemas moleculares estáveis e não-estáveis. Tal aproximação separa a equação de Schrödinger em duas partes: uma eletrônica e outra nuclear. A parte eletrônica da equação de Schrödinger fornece, entre outras propriedades, a energia potencial para cada configuração nuclear, que influencia no movimento dos núcleos e na dinâmica molecular como um todo. Tal propriedade é conhecida como curva de energia potencial (CEP) para moléculas diatômicas, e superfície de energia potencial (SEP) para sistemas com mais átomos.

Para resolver a parte nuclear da equação de Schrödinger, responsável pela dinâmica molecular, é preciso primeiro conhecer a solução da parte eletrônica para várias configurações nucleares. Para esse propósito, ajustam-se as soluções eletrônicas para uma forma analítica conhecida que entra por fim na hamiltoniana nuclear como uma CEP ou SEP. Desta forma, torna-se de fundamental importância determinar a forma funcional que descreve a energia eletrônica de um sistema molecular para qualquer geometria nuclear.

As propostas de novas formas de ajuste das CEP's foram feitas usando a molécula diatômica ionizada H_2^+, por esse íon molecular, formado por um elétron e dois prótons, ser o mais simples encontrado na natureza. Tal fato motivou muitos estudos sobre a molécula H_2^+, o que gerou valores experimentais muito acurados na literatura das suas energias eletrônicas e constantes espectroscópicas. Esse íon molecular, por ser tão simples, também serve de ponto de partida para o estudo e compreensão de moléculas diatômicas com estrutura eletrônica mais complexa. Portanto, a molécula H_2^+ se tornou o sistema molecular perfeito para testar novas formas de ajuste das curvas de energia potencial.

Metodologia

O PROBLEMA MOLECULAR

A resolução quântica de qualquer problema envolvendo núcleos e elétrons consiste em encontrar a solução da equação de Schrödinger, dada por:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E\Psi(\vec{r},\vec{R}) \qquad (1)$$

onde $\hat{H}$ é o hamiltoniano quantizado do sistema, E a energia total da molécula, a função de onda do sistema molecular, $\vec{r}$ o vetor posição dos elétrons e $\vec{R}$ o vetor posição dos núcleos. Escrevendo no hamiltoniano a interação entre elétrons e núcleos, além da energia cinética de cada partícula, a equação fica da forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}}\right]\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E\Psi(\vec{r},\vec{R}) \qquad (2)$$

onde ∇_i^2 e ∇_A^2 são os laplacianos em relação às coordenadas do elétron i e do núcleo A, M_A é a massa de cada núcleo, Z_A é o número atômico do núcleo A, R_{AB} é a distância entre os núcleos, r_{iA} é a distância entre cada núcleo e cada elétron, r_{ij} é a distância entre os elétrons e escolhemos as unidades atômicas onde $\hbar = m_e = e = 1$.

Usando a aproximação Born-Oppenheimer[1,2] podemos separar esta equação em duas; uma para a parte eletrônica da molécula:

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}}\right]\Phi(\vec{r},\vec{R}_a) = \eta(\vec{R}_a)\Phi(\vec{r},\vec{R}_a) \qquad (3)$$

onde $\vec{R}_a$ representa cada configuração nuclear; e uma para a parte nuclear:

$$\left[\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 + V(\vec{R})\right]\psi(\vec{R}) = E\psi(\vec{R})V(\vec{R}) = \sum_{A=1}^{M-1}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \eta(\vec{R}_a) \qquad (4)$$

Observa-se que na equação (3) a função de onda depende parametricamente das coordenadas nucleares, portanto essa equação deve ser resolvida para diferentes configurações nucleares, em regiões de forte e fraca interação. Fazendo isso para um número finito de distâncias internucleares, obtém-se também um número finito de energias eletrônicas que, quando interpoladas, geram a função $\eta(\vec{R}_a)$. Tal função é conhecida como curva de energia potencial.

Serão agora apresentados os métodos utilizados para ajustar as energias eletrônicas [Obtidas através da solução da equação (3)], determinar as constantes espectroscópicas ro-vibracionais de sistemas diatômicos e para resolver a equação (4).

FUNÇÃO DE RYDBERG GENERALIZADA

No presente projeto foram utilizadas as Funções de Rydberg Generalizadas para obter um ajuste da função $\eta(\vec{R}_a)$ para uma curva analítica. A Função de Rydberg

Generalizada tem a forma[3]:

$$V_{RG}(\rho) = -D_e\left(1+\sum_{j=1}^{n} c_j\rho^j\right)\exp(-|c1|\rho) \qquad (5)$$

onde R_e é o raio de equilíbrio da molécula, $\rho = R - R_e$ e D_e é a energia de dissociação da molécula em $\rho = 0$. Como tais funções tem um carácter flexível elas representam bem tanto a parte harmônica da CEP, quanto a assintótica (para R grande). Isso se deve ao fato dessas funções serem um produto de um polinômio que depende das distâncias internucleares e de uma função de amortização. A função tem um mínimo quando $R = R_e$. Para obter os coeficientes c_j que aparecem na equação (2.5) utilizamos o método de Powell.

O método de Powell é um método de minimização de funções *f(P)* de N variáveis que consiste em uma sequência de minimizações sucessivas ao longo de n direções conjugadas. Duas direções u_1 e u_2 são ditas conjugadas quando se tem uma função do tipo $f(x) = xAx + bx + c$ que, ao ser minimizada, implica no critério $u_1Au_2 = 0$, onde o vetor x pertente ao espaço N-dimensional e A é uma matriz.

Cada iteração realizada pelo método começa com uma busca em n direções diferentes,u_1,u_2, ...,u_n, a partir da melhor aproximação P_0 conhecida para o mínimo $f(P_0)$. Basicamente, o método de Powell começa com um mínimo local $f(P_0)$ de uma função $f(P)$ e procura um novo mínimo P_1 ao longo das n direções. Tendo encontrado esse mínimo, que pelos critérios do método será "menor" que o primeiro, ele começa então a procurar um mínimo local P_2 a partir de P_1. O procedimento é efetuado k vezes, até que o mínimo P_k não seja mais um mínimo local, e simum global da função $f(P)$.

Para obtenção das constantes espectroscópicas via método de Dunham[2], apresentado a seguir, é preciso ter as derivadas segunda, terceira e quarta de $V_{RG}(\rho)$. Portanto, sempre serão usadas as funções de Rydberg com grau 3 ou maior.

O MÉTODO DE DUNHAM

O espectro ro-vibracional é uma representação das transições entre os diferentes níveis energéticos de uma molécula. Cada um desses níveis é caracterizado por dois números quânticos: v, o número quântico vibracional, e J, o número quântico rotacional, que determinam como os núcleos de uma molécula vibram e rotacionam, respectivamente. A energia de um nível energético (v,J) pode ser expressa por uma expansão dupla nas variáveis (v+1/2) e (J+1/2). Essa expressão tem a forma[3]:

$$E(v,J) = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) - \omega_e\chi_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 + \cdots + \left[B_e - \alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \gamma_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \cdots\right]J(J+1) + \cdots \qquad (6)$$

Os termos ω_e, $\omega_e\chi_e$, $\omega_e y_e$, α_e, γ_e e B_e são constantes características de cada sistema molecular e de suas propriedades internas. Elas são conhecidas como constantes espectroscópicas ro-vibracionais, e determinam os movimentos de vibração e rotação dos núcleos na molécula ao longo de seu movimento e interação com os elétrons.

Em 1932, Dunham, utilizando a teoria de perturbação, derivou uma expressão para a energia rovibracional de uma molécula diatômica em termos das derivadas do potencial na distância internuclear de equilíbrio R_e. A expansão do potencial em torno de R_e é dada por[3]:

$$V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R_e}(R-R_e)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3V}{dR^3}\right)_{R_e}(R-R_e)^3 + \frac{1}{4!}\left(\frac{d^4V}{dR^4}\right)_{R_e}(R-R_e)^4 + \cdots \qquad (7)$$

que pode ser escrita como:

$$V(\rho) = V(0) + \frac{1}{2}f_2\rho^2 + \frac{1}{6}f_3\rho^3 + \frac{1}{24}f_4\rho^4 + \cdots \qquad (8)$$

onde $\rho = R - R_e$ e f_2,f_3 e f_4 são as segunda, terceira e quarta derivadas, respectivamente, do potencial em $\rho = 0$.

Como mostrado por Dunham, as derivadas do potencial podem ser obtidas dos parâmetros da equação (6) que multiplicam (v+1/2). A segunda derivada é equivalente à expressão de um oscilador harmônico:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f_2}{m}} \qquad (9)$$

Se ν_0 for identificado como $c\omega_e$, temos a seguinte expressão:

$$f_2 = 4\pi^2 mc^2\omega_e^2 \qquad (10)$$

A terceira derivada é encontrada por α_e:

$$f_3 = -\frac{3f_2}{R_e}\left(1+\frac{\alpha_e\omega_e}{6B_e^2}\right) \qquad (11)$$

E a quarta derivada, usando $\omega_e\chi_e$, é dada por:

$$f_4 = -\frac{f_2}{R_e^2}\left[15\left(1+\frac{\alpha_e\omega_e}{6B_e^2}\right)^2 - \frac{8\omega_e\chi_e}{B_e}\right] \qquad (12)$$

Usando essas expressões chega-se a úteis relações

que permitem obter as constantes espectroscópicas sem precisar resolver a equação de Schrödinger, como é necessário no método de Dunham apresentado logo a seguir. Para isso basta encontrar as derivadas das funções analíticas ajustadas para as CEP's no raio de equilíbrio. No caso deste projeto, as Funções de Rydberg Generalizadas foram derivadas e depois foi imposto $\rho = 0$. Para $j = 3$ na expressão (5), tem-se:

$$\begin{aligned} f_2 &= D_e(c_1^2 - 2c_2) \\ f_3 &= -D_e(2c_1^3 - 6c_1c_2 + 6c_3) \\ f_4 &= D_e(3c_1^4 - 12c_1^2c_2 + 24c_1c_3) \end{aligned} \tag{13}$$

Para $j \geq 4$:

$$\begin{aligned} f_2 &= D_e(c_1^2 - 2c_2) \\ f_3 &= -D_e(2c_1^3 - 6c_1c_2 + 6c_3) \\ f_4 &= D_e(3c_1^4 - 12c_1^2c_2 + 24c_1c_3) \end{aligned} \tag{14}$$

Igualando as equações (13) ou (14) às (10), (11) e (12) é possível obter facilmente expressões para as constantes espectroscópicas em termos dos parâmetros dos ajustes das curvas de energia potencial.

OBTENÇÃO DAS CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS VIA SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER NUCLEAR

A equação de Schrödinger Nuclear (4) no caso estudado se torna:

$$\left[-\frac{1}{2M}\nabla_{CM}^2 + \frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2 + V(\vec{R_{12}})\right]\psi\left(\vec{R_{CM}}, \vec{R_{12}}\right) = E\psi\left(\vec{R_{CM}}, \vec{R_{12}}\right) \tag{15}$$

onde $M = M_1 + M_2$ é a massa total dos dois núcleos, $\mu = \frac{(M_1 M_2)}{(M_1 + M_2)}$ é a massa reduzida, R_{12} é a distância entre os dois núcleos, R_{CM} é o raio vetor do centro de massa e ∇_{CM}^2 e ∇_{12}^2 são os laplacianos das coordenadas do centro de massa e da distância entre os núcleos, respectivamente.

Escrevendo os laplacianos em coordenadas esféricas, utilizando da simetria esférica do potencial e fazendo diversas transformações que fogem ao escopo desta apresentação, é possível separar a equação (15) em duas outras: uma para a energia interna dos núcleos e outra para a externa. Depois, pode-se considerar o sistema de coordenadas no centro de massa dos núcleos e procurar soluções para a parte referente à energia interna do sistema, pois é ela que carrega a informação das energias de vibração e rotação dos núcleos. Tais soluções são escritas em termos de expansões de funções de base ortornormais que dependem da distância internuclear.

O método de Representação da Variável Discreta (DVR)[4] consiste em escolher as funções de base da solução da equação de Schrödinger nuclear de forma a diagonalizar a parte referente ao potencial na matriz do hamiltoniano, e permitir soluções analíticas da parte cinética. O método DVR é muito empregado na literatura para cálculos acurados das energias ro-vibracionais de diversos sistemas moleculares.

Após resolver a equação de Schrödinger nuclear via método DVR, colocando para o potencial as Funções de Rydberg Generalizadas, obtém-se as energias e o espectro ro-vibracional da molécula. Substituindo essas energias na equação (6) é possível calcular as constantes espectroscópicas ro-vibracionais. Seguem as expressões para as constantes em termo das energias[5]:

$$\begin{aligned} \omega_e &= \frac{1}{24}\left[141\left(E_{1,0} - E_{0,0}\right) - 93\left(E_{2,0} - E_{0,0}\right) + 23\left(E_{3,0} - E_{1,0}\right)\right] \\ \omega_e\chi_e &= \frac{1}{4}\left[13\left(E_{1,0} - E_{0,0}\right) - 11\left(E_{2,0} - E_{0,0}\right) + 3\left(E_{3,0} - E_{1,0}\right)\right] \\ \omega_e y_e &= \frac{1}{6}\left[3\left(E_{1,0} - E_{0,0}\right) - 3\left(E_{2,0} - E_{0,0}\right) + \left(E_{3,0} - E_{1,0}\right)\right] \\ \alpha_e &= \frac{1}{8}\left[-12\left(E_{1,1} - E_{0,1}\right) + 4\left(E_{2,1} - E_{0,1}\right) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e\right] \\ \gamma_e &= \frac{1}{8}\left[-2\left(E_{1,1} - E_{0,1}\right) + \left(E_{2,1} - E_{0,1}\right) + 2\omega_e\chi_e - 9\omega_e y_e\right] \end{aligned} \tag{16}$$

onde $E_{(v,J)}$ representam as energias ro-vibracionais da molécula diatômica nos estados quânticos v e J.

Foram desenvolvidos, portanto, dois modos de obter as constantes espectroscópicas rovibracionais de uma molécula.

Resultados e Discussões

Serão agora apresentados e analisados os resultados obtidos para as constantes espectroscópicas da molécula H_2^+, utilizando o método de Dunham, e também a resolução da equação de Schrödinger nuclear via método DVR. Para ajustar a CEP foram usadas as Funções de Rydberg Generalizadas de graus 3 (Ryd3), 4 (Ryd4), 8 (Ryd8) e 10 (Ryd10). Os valores usados para D_e e R_e foram, $D_e = 0{,}10263360 Hartree$ e $R_e = 2{,}0a_0$. Foram utilizadas 865 energias eletrônicas obtidas pela equação de Hamilton-Jacobi (HJ)[6], e o espaçamento entre as distâncias internucleares foi de $0{,}05a_0$. Tais ajustes foram controlados através do desvio quadrático médio (dqm) calculado da seguinte forma sem qualquer vínculo adicional no ajuste:

$$dqm_{liv} = \frac{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^{N}\left(E_{HJ}(i) - E(i)\right)^2\right)}}{N} \tag{17}$$

onde $E_{HJ}(i)$ são as energias obtidas via método Hamilton-Jacobi, $E(i)$ são as energias obtidas através do ajuste da função de Rydberg e N é o número de energias eletrônicas ajustadas.

Porém a CEP também foi ajustada vinculando o valor da constante espectroscópica ω_e no dqm, com o intuito de aproximar dos experimentais os valores obtidos para as constantes espectroscópicas, de forma que a expressão ficou como segue:

$$dqm_{vinc} = \frac{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^{N}\left(E_{HJ}(i) - E(i)\right)\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^{N}\left(\omega_{e_{exp}} - \omega_e(i)\right)\right)^2}}{N} \quad (18)$$

onde $\omega_{e_{exp}}$ é o valor experimental do ω_e e $\omega_e(i)$ o valor calculado para ω_e pelo ajuste.

Para obter as constantes espectroscópicas através do método do Dunham foi necessário resolver o sistema de equações que relaciona as segunda, terceira e quarta derivadas, da função analítica do potencial ajustado, com as próprias constantes espectroscópicas (equações (10) a (14)).

As constantes espectroscópicas também foram obtidas substituindo-se as funções ajustadas (CEP) na equação de Schrödinger nuclear para resolvê-la via método DVR. Com isso foram obtidos os níveis rovibracionais da molécula para substituí-los no sistema de equações (16) e por fim resolvê-lo. A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros obtidos pelo método de Powell para as Funções de Rydberg generalizadas com graus 3, 4, 8 e 10, com e sem o vínculo da constante ω_e no dqm.

Seguem abaixo as curvas de energia potencial ajustadas pelas Funções de Rydberg, com e sem o vínculo no ω_e, e a calculada pela equação de Hamilton-Jacobi (Figura 1). As Tabelas 2 e 3 a seguir mostra o cálculo das constantes espectroscópicas via método de Dunham, utilizando as funções Rydberg de graus 3, 4, 8 e 10, com e sem o vínculo no ω_e, e sua comparação com os dados experimentais.

A forma analítica Ryd 10 foi a que forneceu o melhor resultado para ω_e, com apenas 0,65717cm^{-1} de diferença do valor experimental. No entanto, os valores para $\omega_e\chi_e$ e α_e da função Ryd 10 ficaram muito discrepantes dos experimentais. Portanto, a forma analítica que melhor ajustou a CEP foi a Ryd 3 com o valor do ω_e vinculado ao dqm, tendo o valor dessa constante ficado 0,92655cm^{-1} distante do experimental.

A seguir estão tabelados os resultados obtidos para as constantes espectroscópicas rovibracionais via método DVR.

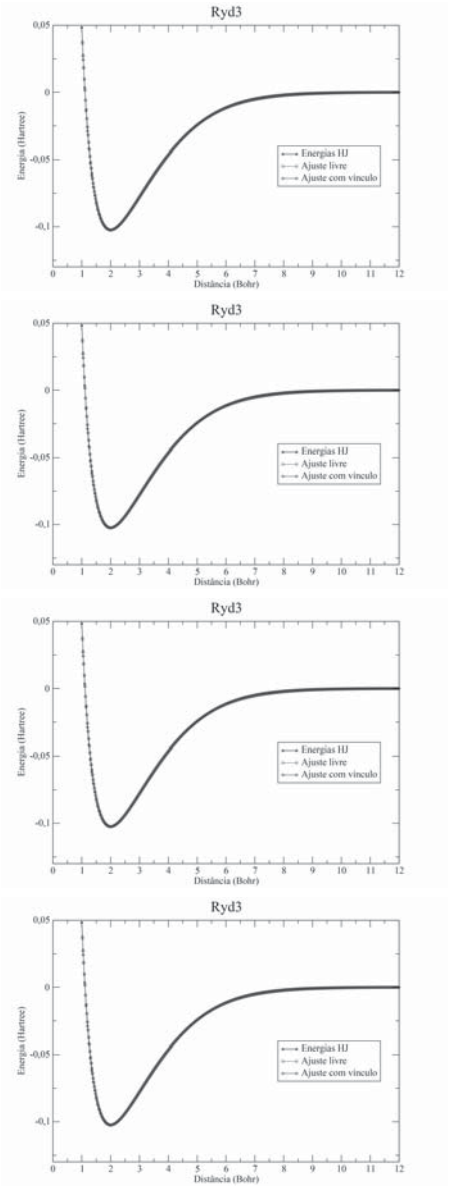

Figura 1. Ajuste da CEP através das Funções de Rydberg Generalizadas de graus 3, 4, 8 e 10.

A função analítica que obteve o melhor resultado para a constante ω_e foi a Ryd 4 com o valor da constante vinculado ao desvio quadrático médio. O valor obtido para ω_e ficou 0,99099cm^{-1} distante do encontrado na literatura.

Foi possível observar que tanto o método de

Tabela 1. Parâmetros obtidos do método e Powell.

Parâmetros	**Ryd 3 - ω_e livre**	**Ryd 3 - Vínculo no ω_e**	**Ryd 4 - ω_e livre**	**Ryd 4 - Vínculo no ω_e**
C_1	1.30293	1.34318	1.30293	1.24857
C_2	0.33109	0.40148	0.33108	0.27708
C_3	0.14796	0.17729	-0.14796	0.12947
C_4	-	-	-7.78720×10^{-08}	-1.25498×10^{-02}
E_{ref}	5.8080×10^{-05}	-5.62831×10^{-05}	5.80801×10^{-05}	8.17526×10^{-05}
dqm	2.14945×10^{-04}	2.86553×10^{-04}	2.14945×10^{-04}	1.30073×10^{-03}
Parâmetros	**Ryd 8 -** ω_e livre	**Ryd 8 -** Vínculo no ω_e	**Ryd 10 -** ω_e livre	**Ryd 10 -** Vínculo no ω_e
C_1	1.44368	0.98866	1.48656	1.14225
C_2	0.54410	-9.82447×10^{-03}	0.60536	0.15167
C_3	0.19468	9.86955×10^{-02}	0.21738	0.20219
C_4	5.25261×10^{-03}	-2.37246×10^{-02}	1.65396×10^{-02}	4.80024×10^{-03}
C_5	1.72979×10^{-02}	9.16280×10^{-04}	1.97452×10^{-02}	-1.00045×10^{-02}
C_6	-4.07030×10^{-03}	6.99878×10^{-06}	-4.73629×10^{-03}	2.90481×10^{-04}
C_7	4.36548×10^{-04}	1.07577×10^{-05}	3.48619×10^{-05}	3.29321×10^{-05}
C_8	-4.36604×10^{-11}	1.22641×10^{-06}	2.75701×10^{-04}	2.50296×10^{-06}
C_9	-	-	-4.77577×10^{-05}	1.22417×10^{-07}
C_{10}	-	-	2.68938×10^{-06}	1.21732×10^{-09}
E_{ref}	9.05439×10^{-06}	2.72478×10^{-04}	5.21274×10^{-06}	-5.62903×10^{-04}
dqm	1.78466×10^{-05}	1.35936×10^{-03}	1.09081×10^{-05}	2.25517×10^{-03}

Tabela 2. Constantes espectroscópicas obtidas via método de Dunham para Ryd 3 e 4.

Forma Analítica	**Ryd3 -** ω_e livre	**Ryd3 -** Vínculo no ω_e	**Ryd4 -** ω_e livre	**Ryd4 -** Vínculo no ω_e	Exp.[7]
ω_e (cm^{-1})	2360.47583	2321.07345	2360.47600	2325.23771	2322.0
$\omega_e\chi_e$ (cm^{-1})	77.99642	76.38233	77.99641	72.41145	66.0
α_e (cm^{-1})	1.73013	1.82498	1.73013	1.680040	1.660

Tabela 3. Constantes espectroscópicas obtidas via método de Dunham para Ryd 8 e 10.

Forma Analítica	**Ryd8 -** ω_e livre	**Ryd8 -** Vínculo no ω_e	**Ryd10 -** ω_e livre	**Ryd10 -** Vínculo no ω_e	Exp.[7]
ω_e (cm^{-1})	2315.09150	2316.34259	2318.73281	2321.34283	2322.0
$\omega_e\chi_e$ (cm^{-1})	62.81193	78.77969	77.99641	63.69783	66.0
α_e (cm^{-1})	1.53180	1.70109	1.52049	2.57734	1.660

Tabela 4. Constantes espectroscópicas obtidas via método DVR para Ryd 3 e 4.

Forma Analítica	**Ryd3 -** ω_e livre	**Ryd3 -** Vínculo no ω_e	**Ryd4 -** ω_e livre	**Ryd4 -** Vínculo no ω_e	Exp.[7]
ω_e (cm^{-1})	2358.78944	2318.07848	2358.78963	2322.99099	2322.0
$\omega_e\chi_e$ (cm^{-1})	76.56362	73.80704	76.56362	70.5345	66.0
ω_{ee} (cm^{-1})	1.48529	1.63998	1.48529	1.31203	-
α_e (cm^{-1})	1.69721	1.77567	1.69712	1.64028	1.680
γ_e (cm^{-1})	0.04297	0.006123	0.04297	0.04521	-

Tabela 5. Constantes espectroscópicas obtidas via método DVR para Ryd 8 e 10.

Forma Analítica	**Ryd8 -** ω_e livre	**Ryd8 -** Vínculo no ω_e	**Ryd10 -** ω_e livre	**Ryd10 -** Vínculo no ω_e	Exp.[7]
ω_e (cm^{-1})	2315.09780	2315.54753	2319.31473	2323.78174	2322.0
$\omega_e\chi_e$ (cm^{-1})	63.25606	78.03081	64.58335	127.22770	66.0
ω_{ee} (cm^{-1})	0.30622	1.74790	0.40069	6.67951	-
α_e (cm^{-1})	1.50763	1.68077	1.50451	2.62997	1.680
γ_e (cm^{-1})	0.01205	0.04092	0.00976	0.14725	-

Dunham quanto o DVR geraram resultados aceitáveis para as constantes espectroscópicas. Em particular, os ajustes tendiam a ficar melhores quanto maior o grau da Função Rydberg. O fato de vincular ω_e com o dqm dos ajustes também resultou numa melhora dos valores das constantes espectroscópicas, com exceção do Ryd 10, onde tal vínculo não foi mais tão efetivo para melhorar o ajuste. A diferença dos melhores valores obtidos para ω_e nos dois métodos foi de 0,06444cm^{-1} e observa-se que o método de Dunham forneceu valores que melhor concordaram com a literatura.

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi proposta uma nova forma de ajuste de CEP's vinculando-se a constante espectroscópica ω_e nos parâmetros do próprio ajuste realizado via método de Powell para as Funções de Rydberg Generalizadas. Com tais ajustes foram calculadas as constantes espectroscópicas da molécula H_2^+ de duas formas diferentes. A primeira foi usando o método de Dunham e a segunda foi substituindo a forma analítica da CEP na equação de Schrödinger nuclear e obtendo as constantes espectroscópicas ro-vibracionais da molécula.

Foi possível concluir qualitativamente pelas curvas dos ajustes livres e dos vinculados ao ω_e que, em geral, estas se aproximaram bem das energias calculadas pela equação de Hamilton-Jacobi, tanto na parte harmônica quanto na anarmônica e assintótica. Isso leva a crer que os ajustes foram bem realizados e as constantes espectroscópicas obtidas ficaram condizentes com seus valores experimentais.

A função analítica que melhor gerou a constante espectroscópica ω_e calculada via método de Dunham foi a Ryd 3 com o ω_e vinculado ao ajuste, e via método DVR foi a Ryd 4 com o ω_e também vinculado ao ajuste. Tal análise encoraja dizer que o vínculo da constante espectroscópica nos parâmetros do método de Powell melhora o ajuste da curva de energia potencial.

Como perspectivas futuras, visa-se testar este vínculo com as constantes no ajuste para mais de uma constante espectroscópica, por exemplo, vincular o α_e e o $\omega_e\chi_e$ também. Além disso, é possível testar essa nova proposta de ajuste com outras formas analíticas, como q-Rydberg e polinômios em coordenadas Bond-Order.

Referências Bibliográficas

1. M. Born and J. R. Oppenheimer. Ann. der Physik, 84(457), **1927**.
2. Szabo, A. e Ostlund, N. S. (**1996**). Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications, Inc., New York.
3. Murrel, J.N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. Molecular Potential Energy Functions, John Wiley and Sons, **1984**.
4. Whitnell, R.M. e Light, J. C. (**1988**). J. Chem. Phys., 89 (6), 3674.
5. Esteves, C. S; Oliveira, H. C. B; Ribeiro, L; Gargano, R e Mundim, K. C. Chemical Physics Letters 427, 10-13(**2006**).
6. Matheus, T. A. M. Cálculo das Energias e constantes Espectroscópicas Rovibracionais do Sistema H_2^+ nos Estados Eletrônicos Excitados 7jσ, 8jσ, 7iπ e 7jπ. Dissertação de mestrado, UnB (**2008**).
7. Radzig, A. A.; Smirnov, B.M. (**1985**), Reference Data on Atoms, 315.

Jéssica S. Martins[1], João B. L. Martins[2], Geraldo M. Silva[1] & Ricardo Gargano[1*]

[1]Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP 4455, Brasilia, DF, CEP 70904-970, Brasil

[2]Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, Brasilia, DF, CEP 70904-970, Brasil

*e-mail: gargano@fis.unb.br

CASSCF and MRSDCI Calculations on the Low Energy States of Manganese Mononitride

Marcos H. Oliveira, Marcelo A. P. Pontes, Harley P. M. Filho, Joaquim D. M. Neto & Francisco B. C. Machado

Entre as diatômicas contendo metais de transição associado a um elemento do grupo principal, o mononitreto de manganês tem apenas alguns dados espectroscópicos publicados. Nós estudamos os estados de mais baixa energia do MnN usando cálculos ab initio MRSDCI. Para cada um dos estados $^{1,3,5}\Sigma^{-}$, $^{1,3,5}\Pi$ e $^{1,3,5}\Delta$, a função de onda de referência foi obtida em nível CASSCF. Curvas de energia potencial são apresentadas para estados de mais baixa energia. Constantes espectroscópicas foram determinados com o nosso código, assumindo uma função potencial do tipo Morse. Para o estado fundamental $^{3}\Sigma^{-}$, as constantes espectroscópicas calculadas são: R_e = 1.582 Å, ω_e = 808 cm^{-1} e D_e = 0.69 eV.

Palavras-chave: *mononitreto de manganês, constantes espectroscópicas, multireferência (MR).*

Among the diatomics containing transition metal and a main group element, manganese mononitride has only a few undisputed spectroscopic data published. In this work we study the low lying states of MnN using *ab initio* MRSDCI calculations. For each one of the $^{1,3,5}\Sigma^{-}$, $^{1,3,5}\Pi$, and $^{1,3,5}\Delta$ states the reference wavefunction has been obtained at the CASSCF level. Potential energy curves are presented for low lying states. Spectroscopic constants have been determined assuming a Morse-type potential function using our code. For the ground $^{3}\Sigma^{-}$ state, the calculated spectroscopic constants are R_e = 1.582 Å, ω_e = 808 cm^{-1} and D_e = 0.69 eV.

Keywords: *manganese mononitride, spectroscopic constants, multireference (MR).*

Introduction

In the last decade several research groups have turned their attention to diatomic molecules containing transition metals bonded to main group elements. This interest focus in the theoretical description and interpretation of the exceedingly complicated spectra of such species[1], what involves the determination of the spectroscopic constants and correct identification of their lowest energy states. Such molecules are very important for Astrophysics, modeling of heterogeneous catalysis and even in the study of mechanisms of biological nitrogen fixation[1,2]. In spite of this growing interest, the properties of several species still remain undetermined, either theoretically or experimentally. Manganese mononitride (MnN) is one such species. Miao and Lambrecht[3] have analyzed the structure and magnetic properties of MnN. They have used density functional theory (DFT) with a complete linear potential of muffin-tin orbitals in different phases. They have suggested that the equilibrium distance for MnN should be 1.59 Å. Sahu and Kleinman[4] have examined the density of states for solid MnN in its tetragonally distorted structure. Andrews, Bare and Chertihin[5] have codeposited Mn atoms obtained through a laser ablated reaction in a inert solid Ar atmosphere, attributing a 916 cm^{-1} band to the $Mn^{14}N$ species and have interpreted their results using DFT. Wu[6] assumed that the 5Π is the ground state, in agreement with Andrews and coworkers[5]. Finally, by Harrison[2] has listed the main candidates to ground state as $^{1,3,5}\Sigma^-$, $^3\Delta$ and 5Π. Based on the aforementioned references, and given the many possibilities arising from different couplings as pointed out by Harrison[2], the available results for the MnN species cannot be considered conclusive and the question about its ground state remains open. Therefore, we decided to investigate this system using quantum mechanical calculations on the most likely candidates to ground state.

Computational Details

For the description of this molecule we have followed the same protocol as in our previous work on FeN[7], which is itself very similar to the one used by Borin[8] for NiC. For manganese we have chosen the (14s,9p,5d) Gaussian basis set of Wachter[9] augmented with 2p, 1d and 3f functions according to Bauschlicher[10]. This basis set after the contraction may be represented as (14s,11p,6d,3f) / [8s,6p,4d,1f]. For the nitrogen atom we have used the correlation-consistent polarized valence triple-ζ (cc-pVTZ) set developed by Dunning and Woon[11-12]. Following references[2-6], we have examined the $^{1,3,5}\Sigma^-$, $^{1,3,5}\Pi$, and $^{1,3,5}\Delta$ states. These states belong to the irreducible representations A_1 (Σ^+, Δ), $B_{1,2}$ (Π) and A_2 (Σ^-, Δ) within the C_{2v} point group. It is well known that diatomic molecules containing a first row transition metal and a main group element undergo severe correlation effects. Accordingly, one must consider those effects due to differential occupation of the d shell (in this case, $3d^64s^1$ relative to $3d^54s^2$)[7,8,13]. In this work we have obtained the zero order wavefunction using the complete active space self-consistent field (CASSCF) method[14-18]. For the CASSCF calculations, all core orbitals (1s, 2s, 2p, 3s and 3p of the metal atom plus 1s of the main group element) were kept doubly occupied. The active space spanned the 4s and 3d orbitals of manganese and 2s and 2p of nitrogen. In a later step, the dynamic correlation was evaluated with multireference singles and doubles configuration interaction (MRSDCI) calculations[19]. The MRSDCI step increased the active space to 14 orbitals. In addition, we have included relativistic corrections as suggested by Douglas and Kroll[20]. In all calculations, we have used the GAMESS code[21]. The evaluation of spectroscopic constants was carried out using a worksheet written by one of us within the MathCad platform. The reported constants are all based in a Morse potential curve[22].

Results and Discussion

The CASSCF level indicates the $^5\Delta$ as the ground state, there is a number of close states following: $^5\Pi<^3\Sigma^-$, all within a 2.2 eV energy span. We recall that so far $^5\Pi$ has been regarded as the ground state, with the $^3\Sigma^-$ very close to it, in agreement to a previous suggestion by Wu[6] and Andrews[5]. Among these two, we have estimated the $^5\Pi$ to be the lowest state by only 2.4 $kcal.mol^{-1}$, what compares to Andrews' value of 0.8 $kcal.mol^{-1}$. The zeroth order wavefunctions for both states have marked multiconfigurational character, as they may be represented by:

$$^5\Pi \approx 0{,}642\ |(3\pi)^4(1\delta)^2(4\pi)^1(10\sigma)^1> +\ldots \text{ and}$$
$$^3\Sigma^- \approx 0{,}725\ |(3\pi)^4(1\delta)^2(4\pi)^0(10\sigma)^0> +\ldots$$

The inclusion of four orbitals in the active space for the MRSDCI step brings upon a shuffle in the MO ordering, as the $^3\Sigma^-$ state is now the lowest lying (by 2.5 kcal.mol^{-1}) followed by $^5\Pi < {}^3\Pi < {}^5\Delta$, this order is presented in the Figure 1. The composition of the wavefunctions at this level remains multiconfigurational:

$$^5\Pi \approx 0{,}704\ |(3\pi)^4(1\delta)^2(9\sigma)^1(4\pi)^1> + \ldots \text{ and}$$
$$^3\Sigma^- \approx 0{,}766\ |(3\pi)^4(1\delta)^2(9\sigma)^2(4\pi)^0> + \ldots$$

It is not clear how to compare these results with previous ones, since no details were given in the previous works[5,6] on how the energy difference was obtained. On the other hand, it is conceivable that a MR-SDCI calculation could bring about such an alteration in the ordering, since the inclusion of millions of configurations implies a larger recovery of dynamical correlation. In addition, we have also examined singlet states since Harrison lists them as possible low lying states. The other state is calculated to be close of 16 kcal.mol^{-1} higher than the ground state. The Table 1 shows a list of the spectroscopic constants calculated fitting these results, allowing a comparison with previous works[2-6]. This Table presents a comparison of the calculated fundamental frequency with the experimental spectrum[5].

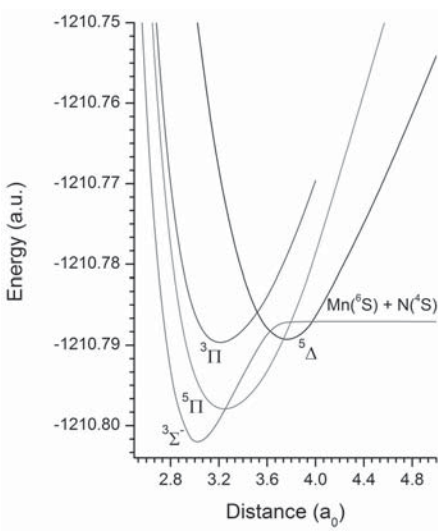

Figure 1. MRSDCI calculated potential energy curves of MnN.

First of all, by inspection it is clear that the observed bands for both isotopes are more closely matched by the $^3\Sigma^-$ state (and not by the quintet, as suggested by Andrews, Bare and Chertihin[5]). Accordingly, the calculated equilibrium bond distance for the $^3\Sigma^-$ state is shorter than that of the $^5\Pi$ state, what strengthens the choice of the $^3\Sigma^-$ as the most likely ground state. We have observed a number of excited states which are more bound than the lowest states based on the fundamentals frequencies: $^3\Delta$ (ω_e=1031 cm^{-1}) and the $^1\Sigma^-$ states (ω_e=1029 cm^{-1}). It is noteworthy that our calculated dissociation energies (0.69 eV for the $^3\Sigma^-$ and 2.15 eV for the $^5\Pi$) are considerably different from the 3.60 eV value suggested by Andrews and coworkers[5]. This cannot be attributed to state mixing, since in DFT calculations the density always collapses to that of the lowest state of the specified multiplicity.

Table 1. Calculated spectroscopic constants of the four lowest lying states of MnN.

Properties /States	$^3\Sigma^-$	$^5\Pi$	$^3\Pi$	$^5\Delta$
R_e (Å)	1.582	1.721	1.704	1.992
	1.522[b], 1.529[c], 1.513[d]	1.636[b], 1.597[c], 1.636[d], 1.632[e]		
ω_e (cm^{-1})	808	548	578	467
	916.1[a], 820[b], 855[d]	892[a], 706[d], 704[e]		
D_e (eV)	0.69	2.15	1.65	3.55
		2.36[e]		
T_e (cm^{-1})	0.00	806, 280[e]	2662	2904

a Exptl., [3]; b Theor., DFT with B3LYP, [3]; c Theor., DFT with BPL, [3] ; d Exptl. and theor., [5]; e Theor., [6].

Concluding Remarks

We have used CASSCF and MRSDCI calculations to determine the spectroscopic constants of the low lying states of MnN. Our results suggest that the ground state of this species is the $^3\Sigma^-$, in variance to previous suggestions.

Support

This work was financially supported by the PIEPI/IFPR.

References

1. Merer, A. J.; Ann. Rev. Phys. Chem. **1998**, 40, 407.
2. Harrison, J. F.; Chem. Rev. **2000**, 100(2), 679.

3. Miao, M.S.; Lambrecht, W.R.L.; Phys. Rev. B, **2005**, 71, 214405.

4. Sahu, B. R.; Kleinman, L.; Phys. Rev. B, **2003**, 68, 113101.

5. Andrews, L.; Bare, W. D.; Chertihin, G. V.; J. Phys. Chem. A, **1997**, 101, 8417.

6. Wu, Z.; J. Comput. Chem. **2006**, 27, 267.

7. Oliveira, M.H.; Martins Filho, H.P.; Da Motta Neto, J.D.; Int. J. Quantum Chem. **2011**, 111 (7-8), 1453.

8. Borin, A. C.; Chemical Physics **2001**, 274, 99.

9. Wachters, A.J.H.; J. Chem. Phys. **1970**, 52(3), 1033.

10. Bauschlicher, C. W.; Langhoff, S.R.; Barnes, R.A.; J. Chem. Phys. **1989**, 91, 2399.

11. Wilson, A.K.; Woon, D.E.; Peterson, K.A.; Dunning, Jr., T.H.; J. Chem. Phys. **1999**, 110(16), 7667.

12. Woon, D.E; Dunning, Jr, T.H.; J. Chem. Phys. **1993**, 98, 1358.

13. Madagan, R.G.A.R.; Scuseria, G.E.; J. Chem. Phys. **1997**, 106, 1491.

14. Schmidt, M. W.; Gordon, M. S.; "The Construction and Interpretation of MCSCF wavefunctions", Ann. Rev. Phys. Chem. **1998**, 49, 233.

15. Roos, B. O.; "The Multiconfiguration SCF Method", in "Methods in Computational Molecular Physics", edited by Diercksen, G. H. F.; Wilson, S.; Reidel, D.; Publishing, Dordrecht, Netherlands, **1983**, pp. 161.

16. Roos, B. O.;"The Multiconfiguration SCF Method", B. O. Roos, in "Lecture Notes in Quantum Chemistry", edited by B.O. Roos, Lecture Notes in Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, **1994**, 58, 177.

17. Roos, B.O.; Taylor, P.R.; Chem. Phys. **1980**, 48(2), 157.

18. Siegbahn, P.E.M.; Almlöf, J.; Heiberg, A.; Roos, B.O.; J. Chem. Phys. **1981**, 74, 2384.

19. Yamamoto, N.; Vreven, T.; Robb, M.A.; Frisch, M.J.; Schlegel, H. B.; Chem. Phys. Lett. **1996**, 250, 373.

20. Douglas, M.; Kroll, N. M.; Ann. Phys. **1974**, 82, 89.

21. Schmidt, M.W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Jansen, J.; Gordon, M.; GAMESS code.

22. Morse, P.M.; Phys. Rev. **1929**, 35, 78.

Marcos H. Oliveira[1,2], Marcelo André P. Pontes[3*], Harley P. M. Filho[4], Joaquim D. M. Neto[4] & Francisco B. C. Machado[2]

[1]Instituto Federal do Paraná, IFPR, CEP 81530-000, Fone: 55-41-3535-1809, Curitiba, PR, Brasil

[2]Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, CEP 12280-900, São José dos Campos, SP, Brasil

[3]Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, CEP 81280-340, Curitiba, PR, Brasil

[4]Universidade Federal do Paraná, UFPR, CEP 81531-990, Curitiba, PR, Brasil

*e-mail: marceloappontes@gmail.com

Ab initio MRSDCI para o Mononitreto de Níquel

Marcos H. Oliveira, Marcelo A. P. Pontes, Harley P. M. Filho, Joaquim D. M. Neto & Francisco B. C. Machado

Os estados de mais baixa energia do mononitreto de níquel foram investigados usando cálculos ab initio em nível MRSDCI. Para os estados $^{2,4,6}\Delta$, $^{2,4,6}\Pi$ e $^{2,4,6}\Sigma^-$ a função de onda de referência foi obtida por cálculos CASSCF. As constantes espectroscópicas do estado $^2\Pi$ são R_e = 1.624 Å, ω_e = 786 cm^{-1}, D_0 = 2.00 eV e μ = 1.68 D, o estado $^4\Delta$, 671 cm^{-1} acima do estado fundamental, apresenta as seguintes constantes espectroscópicas: R_e = 1.728 Å, ω_e = 663 cm^{-1} e D_0 = 1.80 eV. Essa pequena diferença reforça a dificuldade de uma correta interpretação do espectro.

Palavras-chave: *mononitreto de níquel, constantes espectroscópicas, espaço ativo completo auto consistente (CASSCF).*

Low lying states of nickel mononitride are studied using ab initio using MRSDCI calculations. For each one of the $^{2,4,6}\Delta$, $^{2,4,6}\Pi$ and $^{2,4,6}\Sigma^-$ states the reference wavefunction has been obtained at the CASSCF level. For the $^2\Pi$ state, the calculated spectroscopic constants are R_e = 1.624 Å, ω_e = 786 cm^{-1}, D_0 = 2.00 eV and μ = 1.68 D, the $^4\Delta$ state, above 671 cm^{-1} to the fundamental, presents spectroscopic constants: R_e = 1.728 Å, ω_e = 663 cm^{-1} and D_0 = 1.80 eV. This separation reassures the difficulty in correctly attributing the lines of the experimental spectrum.

Keywords: *nickel mononitride, spectroscopic constants, complete active space self-consistent field (CASSCF).*

Introdução

Moléculas diatômicas que contém metais de transição apresentam espectros extremamente complexos, fazendo necessária uma investigação teórica para uma correta atribuição de bandas no espectro[1,2]. Uma destas moléculas é o mononitreto de níquel (NiN). Andrews, Bare e Chertihin[3,4] analisaram o espectro obtido por pulverização dos átomos metálicos por laser em uma atmosfera de nitrogênio e relacionaram uma banda em 838,8 cm^{-1} para o NiN, os cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) revelaram as frequências vibracionais em 845 cm^{-1} e 841 cm^{-1} para os estados $^2\prod$ e $^4\Sigma^-$, respectivamente. Os autores ainda indicam a distância de equilíbrio de 1,617 Å sem distinguir assimetrias dos estados. De acordo com Harrison[2], os principais candidatos a estado fundamental são: o $^2\prod$ com uma configuração $(9\sigma)^2(3\pi)^4(1\sigma)^4(4\pi)^1$, na qual o orbital s semipreenchido encontra-se no nitrogênio, o outro é o estado $^4\Sigma^-$ com uma configuração $(9\sigma)^1(3\pi)^4(1\sigma)^4(4\pi)^2$ e diferente da anterior pois o orbital semipreenchido está átomo metálico. Por outro lado, o níquel apresenta os estados de mais baixa energia muito próximos. Pois, o estado fundamental do níquel, o ^3D encontra-se a 205 cm^{-1} abaixo do ^3F e 3410 cm^{-1} abaixo do ^1D[5].

Detalhes Computacionais

Neste trabalho foi aplicado um nível de tratamento multirreferencial, repetindo o procedimento de trabalhos anteriores[6,7]. Para o níquel, foi utilizada uma base de Watcher (14s 9p 5d)[8] aumentada por 2p, 1d e 3f conforme proposto por Bauschlicher[9]. A contração desta base pode ser representada por: (14s 11p 6d 3f)/[8s 6p 4d 1f]. Para o nitrogênio, foi empregada a base tripla-ζ de correlação consistente (cc-pVTZ) de Dunning e Woon[10,11]. A função de onda de referência foi obtida pelo meio da otimização do espaço ativo completo auto consistente (CASSCF)[12-17]. Na etapa CASSCF um caroço de 10 orbitais foi usado, (1s, 2s, 2p, 3s e 3p do Ni e o 1s do N). Os 15 elétrons ativos foram distribuídos e correlacionados em 10 orbitais. Sendo assim, esta etapa pode ser chamada de CASSCF(15,10), usando-se a notação usual. Durante esta etapa, os orbitais de cada estado foram definidos separadamente, considerando cada simetria distinta. Sobre esta função de onda foi usado o método da interação de configurações multirreferenciais com simples e duplas excitações (MRSDCI)[18]. Neste passo o caroço foi reduzido para 6 orbitais (1s, 2s e 2p do Ni além do 1s do N), mantidos duplamente ocupados, o espaço ativo foi constituído por 14 orbitais e mais 2 externos foram incluídos. Para os estados $^2\Delta$, $^4\Pi$ e $^6\Sigma^+$ a etapa MRSDCI gerou um total de funções de configurações de estado (CSF) de 3735805, 2218409 e 767558, respectivamente. Além disso, correções relativísticas foram incluídas conforme proposto por Douglas e Kroll[19-27]. Em todas as etapas da investigação foi utilizado o código GAMESS[28]. As constantes espectroscópicas foram determinadas a partir da função potencial de Morse[29] em uma planilha em Mathcad[30] escrita por HPMF.

Resultados e Discussões

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de potencial para os estados de mais baixa energia para a espécie NiN em nível MRSDCI que aponta o $^2\Pi$ como estado fundamental com uma distância de equilíbrio de 1,624 Å, concordante com o R_e = 1,617 Å reportado por Andrews[3,4]. O estado $^4\Delta$ se encontra 671 cm^{-1} acima do fundamental. Os estados $^2\Delta$ e $^4\Sigma^-$ tem uma distância de equilíbrio de 1,739 e 1,613 Å, suas frequências vibracionais são 786 e 663 cm^{-1}, respectivamente. Alguns dos estados investigados foram propositalmente omitidos, pois apresentam uma energia muito elevada, tendo em comparação o estado fundamental e os primeiros estados excitados, esta diferença é superior a 6000 cm^{-1}. Na Figura 1 pode-se observar que a ordem crescente de energia dos estados é a seguinte: $^2\Pi < {}^4\Delta < {}^2\Delta < {}^4\Sigma^- < {}^6\Delta$.

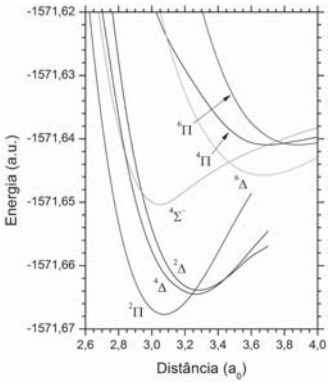

Figura 1. Curvas de energia potencial em nível MRSDCI para o NiN.

As funções de onda, em nível MRSDCI, apresentam um caráter predominantemente multiconfiguracional (acima de 60%), corroborando a dificuldade de uma interpretação acurada do espectro desta molécula. As energias de transição calculadas (T_e), reforçam uma quase degenerescência de seus canais de dissociação. Na Tabela 1 são apresentadas as constantes espectroscópicas para os quatro estados de mais baixa energia do NiN, podem ser comparadas com os dados publicados anteriormente em nível DFT. A energia de dissociação para o estado fundamental é 46 kcal/mol, enquanto que para o estado $^4\Delta$ a energia de dissociação é de 41 kcal/mol, indicando que ambos dissociam no mesmo canal.

Tabela 1. Constantes espectroscópicas em nível MRSDCI para o NiN.

Properties /States	$^2\Pi$	$^4\Delta$	$^2\Delta$	$^4\Sigma^-$
R_e (Å)	1,624	1,728	1,739	1,613
	1,617[a]			
ω_e (cm^{-1})	786	663	621	822
	845[a]	841[a]		
D_e (eV)	2,00	1,80	1,53	3,08
T_e (cm^{-1})	0	671	811	3753

[a]Referência teor. (DFT) e exper.[3,4].

Conclusões

Foi utilizado o tratamento MRSDCI sobre uma referência CASSCF(15,10) para descrever a espécie NiN. Os quatro estados de mais baixa energia apresentaram forte caráter monoconfiguracional. Os resultados deste trabalho indicam o estado fundamental como o $^2\Pi$ 610 cm^{-1} abaixo do estado $^4\Delta$. As constantes espectroscópicas foram comparadas com as publicadas em trabalhos experimentais.

Apoio

Os autores agradecem ao suporte financeiro da PIEPI/IFPR.

Referências

1. Merer, A. J.; Ann. Rev. Phys. Chem. **1998**, 40, 407-438.
2. Harrison, J. F.; Chem. Rev. **2000**, 100(2), 679-716.
3. Andrews, L.; Bare, W. D.; Chertihin, G. V.; J. Phys. Chem. A **1997**. 101, 8417 8427.
4. Andrews, L.; Citra, A.; Chertihin, G. V.; Bare, W. D.; Neurock, M.; J. Phys. Chem. A. **1998**, 102(15), 2561-2571.
5. Ralchenko, Yu.; Kramida, A. E.; J. Reader and the NIST Team (2008), NIST Atomic Spectra Database, version 3.1.5, Natl. Inst. Of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
6. Borin, A. C.; Chemical Physics **2001**, 274, 99-108.
7. Oliveira, M. H.; Martins Filho, H. P.; Da Motta Neto, J. D.; Int. J. Quant. Chem. 111 (**2010**) 1453.
8. Wachters, A. J. H. J. Chem. Phys. **1970**, 52(3), 1033-1036.
9. Bauschlicher, C. W.; Langhoff, S.R.; Barnes, R.A.; J. Chem. Phys. **1989**, 91, 2399.
10. Wilson, A. K.; Woon, D.E.; Peterson, K.A.; Dunning Jr., T.H.; J. Chem. Phys. **1999**, 110 (16), 7667-7676.
11. Woon, D. E.; Dunning, T. H.; Jr., J. Chem. Phys. **1993**, 98, 1358.
12. Madagan, R. G. A. R.; Scuseria, G. E. J.; Chem. Phys. **1997**, 106, 1491.
13. Schmidt, M. W.; Gordon, M. S.; "The Construction and Interpretation of MCSCF wavefunctions", Ann. Rev. Phys. Chem. **1998**, 49, 233-266.
14. Roos, B. O.; "The Multiconfiguration SCF Method", in "Methods in Computational Molecular Physics", edited by Diercksen, G. H. F.; Wilson, S.; Reidel, D.; Publishing, Dordrecht, Netherlands, **1983**, pp 161-187.
15. Roos, B. O.;"The Multiconfiguration SCF Method", B. O. Roos, in "Lecture Notes in Quantum Chemistry", edited by B.O.Roos, Lecture Notes in Chemistry v58, Springer-Verlag, Berlin, **1994**, pp 177-254.
16. Roos, B.O.; Taylor, P.R.; Chem. Phys. **1980**, 48(2), 157-173.
17. Siegbahn, P.E.M.; Almlöf, J.; Heiberg, A.; Roos, B.O.; J. Chem. Phys. **1981**, 74, 2384-2396.
18. Yamamoto, N.; Vreven, T.; Robb, M.A.; Frisch, M.J.; Schlegel, H. B.; Chem. Phys. Lett. **1996**, 250, 373-378.
19. Yamaguchi, K.; Int. J. Quantum Chem. **1980**, 17, 269-284.
20. Douglas, M.; Kroll, N. M.; Ann. Phys. **1974**, 82, 89-155.
21. Hess, B. A.; Phys. Rev. A **1986**, 33, 3742-3748.
22. Jansen, G.; Hess, B. A.; Phys. Rev. A **1989**, 39, 6016-6017.
23. Nakajima, T.; Hirao, K.; J. Chem. Phys. **2000**, 113, 7786-7789.

24. Nakajima, T.; Hirao, K.; Chem. Phys. Lett. 2000, 329, 511-516.

25. DeJong, W.A.; Harrison, R.J.; Dixon, D.A.; J. Chem. Phys. **2001**, 114, 48-53.

26. Wolf, A.; Reiher, M.; Hess, B. A.; J. Chem. Phys. **2002**, 117, 9215-9226.

27. Nakajima, T.; Hirao, K.; J. Chem. Phys. **2003**, 119, 4105-4111.

28. Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Jensen, J. J.; Gordon, M. S.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis M.; Montgomery, J. A.; GAMESS **2008** code.

29. Morse, P. M.; Phys. Rev. **1929**, 35, 78.

30. Mathcad Professional 2000, Mathsoft, Inc., **1999**.

Marcos H. Oliveira[1,2*], Marcelo A. P. Pontes[3], Harley P. M. Filho[4], Joaquim D. M. Neto[4] & Francisco B. C. Machado[2]

[1]Instituto Federal do Paraná, IFPR, CEP 81530-000, Fone: 55-41-3535-1809, Curitiba, PR, Brasil

[2]Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, CEP 12280-900, São José dos Campos, SP, Brasil

[3]Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, CEP 81280-340, Curitiba, PR, Brasil

[4]Universidade Federal do Paraná, UFPR, CEP 81531-990, Curitiba, PR, Brasil

*e-mail: marcos.oliveira@ifpr.edu.br

Estudo de Bases e Métodos *ab initio* em Complexos: $[Mg(H_2O)_5]^{2+}$–Bases Nucleicas

Vytor P. Oliveira & Edgardo Garcia

Neste trabalho, nós apresentamos a importância de incluir efeitos de correlação eletrônica nas interações entre o Mg e bases nucleicas; descrevemos uma metodologia para escolher um conjunto de bases balanceado, e demostramos que a correção de Counterpoise para o erro de superposição de base (BSSE) nem sempre leva a resultados melhores, quando comparado aos valores não corrigidos.

Palavras-chave: *Mg base nucleica, correlação eletrônica, counterpoise.*

In this work, we present the importance of including electron correlation effects in Mg nucleobasis interactions; we described a methodology to choose a well-balanced basis set, and we demonstrate that the Counterpoise correction for BSSE does not away leads to better results, when compared with uncorrected values.

Keywords: *Mg nucleobasis, electron correlation, counterpoise.*

Introdução

O presente trabalho tem como objetivos criar uma metodologia capaz de descrever as interações entre bases nucleicas e o magnésio penta hidratado avaliando a magnitude de efeitos como a correlação eletrônica, e o erro de superposição de base (BSSE), para diversos conjunto de bases de Pople e Dunning com a finalidade de definir um método *ab initio* e um conjunto de base com melhor razão entre qualidade e custo computacional tendo como parâmetro de referência o conjunto de base de alto custo aug-cc-pVTZ. Está metodologia poderá então ser utilizada futuramente no estudos de complexos maiores semelhantes.

Metodologia

Utilizando o software Gaussian09, 8 complexos descritos na literatura como os mais estáveis[1,2] representadas na Figura 1, tiveram suas estruturas otimizada pelo método MP2/aug-cc-pVDZ. Mantendo a geometria fixa estimou-se a energia de complexação (ΔE) da seguinte forma:

$$\Delta E = E_{AB}^{AB} - (E_A^A + E_B^B) \qquad (1)$$

em que A se refere a base nucleica e B ao $[Mg(H_2O)_5]^{2+}$, os valores subscritos são referente aos átomos e os sobrescritos, às funções de base.

Utilizando o método de Counterpoise (CP)[3] estimou-se a energia de complexação corrigida da seguinte maneira:

$$\Delta E^{cp} = E_{AB}^{AB} - (E_A^{AB} + E_B^{AB}) \qquad (2)$$

Para quantificar de forma qualitativa o custo computacional (C.C) de cada conjunto de base no método MP2, utilizou-se a seguinte formula:

$$\frac{C.C}{MP2} = \left(\frac{\text{Nº FUNÇÕES DE BASE do conjunto de base estudada}}{\text{Nº FUNÇÕES BASE do menor conjunto de bases}} \right)^5 \qquad (3)$$

Resultados

Correlação eletrônica: O método HF não foi capaz de descrever de forma qualitativa os valores de ΔE, superestimando a Gua-□□ em relação aos complexos Gua-O□, C□t-O2, e Ade-□□, Ade-□1 em relação aos complexos Th□-O□e Ura-O□ quando comparado aos valores obtidos por MP2. □ndicandoque efeitos como polarização, dispersão e transferência de cargas tenham papel importante na descrição das interações desses complexos (Figura 2).

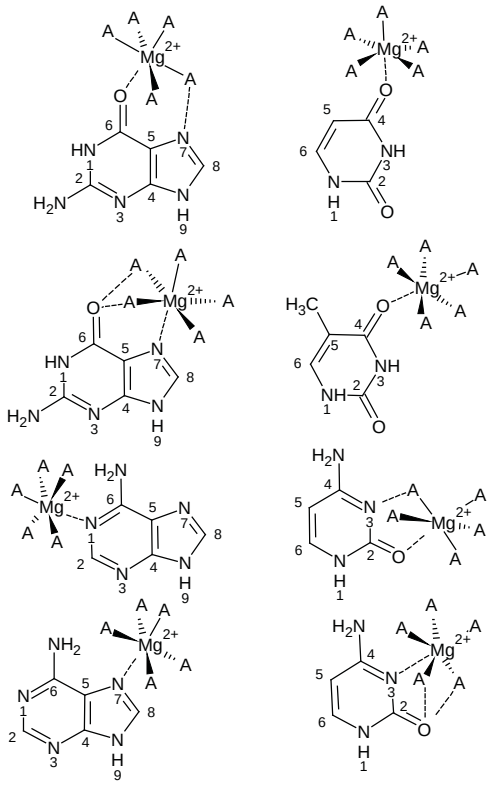

Figura 1. Complexes estudados Gua-O□, Ura-O□, Gua-□□, Th□-O□, Ade-□1, C□t-O2,Ade-□-□ e C□t-□3

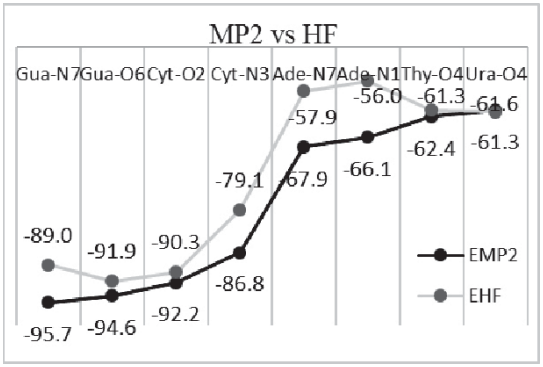

Figura 2. Energias de complexação dadas em □cal/mol.

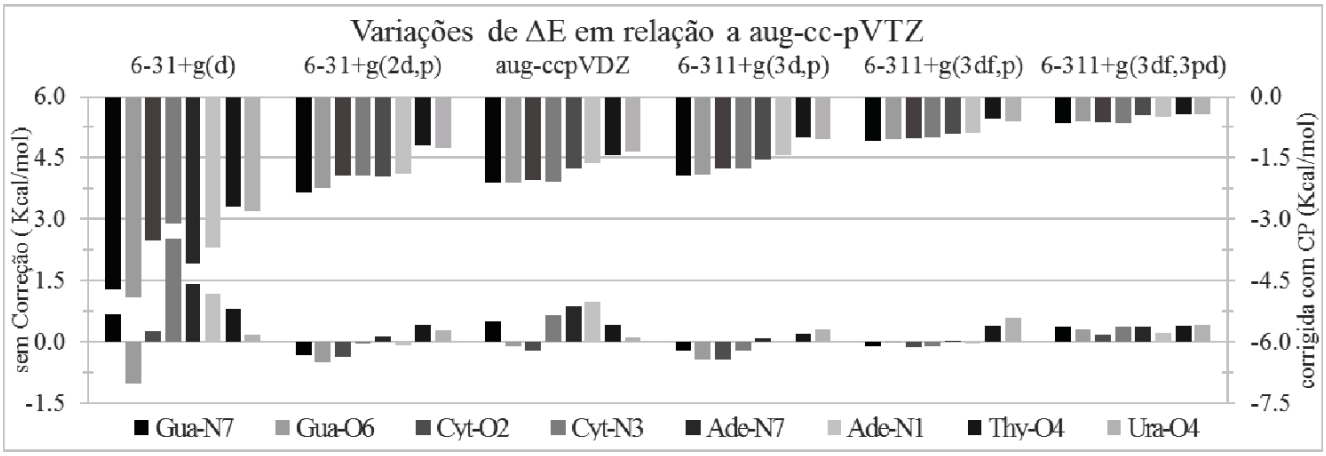

Figura 3. Calculos realizado utilizando o método MP2; eixo inferio: variação do valor de ΔE sem correção para o BSSE em relação a aug-cc-pVTZ, eixo superior: variação de ΔE com correção CP para o BSSE.

Erro de superposição de base: O método (CP), levou a erros maiores em relação ao valor do conjunto de base de referência quando comparados aos valores sem correção (Figura 3, Tabela 1).

Tabela 1. Estimativa do custo computacional de cada função de base para o método MP2.

Custo Computacional (C.C)	
6-31+G(D)	1.0
6-31+G(2D,P)	5.6
aug-cc-pVDZ	7.2
6-311+G(3DF,P)	44.0
6-311+G(3DF,3PD)	117.4
aug-cc-pVTZ	319.1

Conclusão

Métodos correlacionados devem ser utilizados em complexos do tipo Mg-N; A metodologia de melhor razão entre qualidade e custo computacional foi MP2/6-31+g(2d,p), com resultados semelhantes aos de MP2/aug-cc-pVDZ, a um menor custo computacional. Não há necessidade de se utilizar a correção de Counterpoise (CP) para o BSSE em tais complexos, uma vez que esta não levou a resultados mais precisos quando comparados aos valores não corrigidos.

Referências

1. Solt, I. Simon, A.G. Császár, M. Fuxreiter J. Phys Chem B, **2007**,111, 6272-6279.
2. Prado, M. A. Estudo teórico das interações Mg2+ e bases nucleotídicas. 2006. 98 f. Tese (Doutorado em Química)- Universidade de Brasília, Brasília, **2006**.
3. Boys, S. F.; Bernardi, F. Mol. Phys. **1970**, 19, 553.

Vytor P. Oliveira* & Edgardo Garcia

Universidade de Brasília, Instituto de Química 70904-970, Brasília DF, Brasil

*e-mail: vytor_@hotmail.com

Comparação de Funcionais da Densidade para a Previsão da Geometria de Complexo de Cobre (II)

Fernanda S. Tiago, Claudia C. Gatto & João B. L. Martins

Complexos de cobre (II) com hidrazona foram sintetizados e estudados experimentalmente devido a sua potencial aplicação farmacológica. Os resultados de Raios-X mostram uma inclinação dos complexos de hidrazona. Métodos de funcionais de densidade têm demonstrado bom comportamento para resultados de geometrias de complexos. Neste trabalho, foram comparados cinco funcionais para a otimização de geometria de complexo de cobre(II), para determinar o funcional com menor erro em relação aos resultados experimentais.

Palavras-chave: *hidrazonas, DFT, complexo de cobre (II), geometria.*

Copper (II) complexes with hydrazone has been recently experimentally synthesized and studied, due to its potential pharmacological applications. The experimental results of X-Ray showed a slightly bent geometry of hydrazone. Density functional methods have shown well behaved geometrical results for complexes. In this work, five functionals were compared for the geometry optimization of copper(II) complex in order to determine the functional with smallest error in relation to experimental data.

Keywords: *hydrazones, DFT, copper(II) complex, geometry.*

Introdução

A modelagem molecular de complexos metálicos para fins terapêuticos atua diretamente no sentido de esclarecer a estrutura destes complexos, além de contribuir para o entendimento da estrutura eletrônica do composto possibilitando assim a potencialização de sua ação no organismo [1-4].

Hidrazonas compõem uma classe de compostos, que apresentam complexas propriedades biológicas, incluindo antitumoral, antifúngica, atividades antituberculose e anticonvulsivantes [5-7]. Estes compostos são freqüentemente usados como ligantes, em química de coordenação, por possuírem um grupamento azotina –NHN=CH- e alguns de seus complexos metálicos apresentam propriedades biológicas acentuadas [8]. Assim, a busca de complexos que potencializem essas propriedades biológicas é um campo em estudo.

O desenho molecular tornou-se parte integrante da investigação e desenvolvimento de fármacos e materiais. A indústria farmacêutica foi o primeiro segmento a adotar maciçamente a modelagem computacional molecular, usando-a para discriminar os candidatos a fármaco que podem ser bem sucedidos, além do desenvolvimento de propriedades específicas ampliadas. O efeito econômico desse recurso é muito importante, pois minimiza a execução de experimentos, através da sua otimização.

Dessa forma, ao investigar do ponto-de-vista teórico, produtos de síntese de complexos, com ligantes hidrazona, visando esclarecer sua estrutura a um nível mais fundamental, além desse resultado poderá contribuir para propor derivados mais viáveis para aplicação como fármacos. Nesta proposta está também o desenvolvimento de um protocolo, que leve em consideração o balanço entre esforço computacional e qualidade de resultados, para então ser aplicado em sistemas análogos.

Detalhes Computacionais

Nesse trabalho foi comparada a eficácia de alguns funcionais de troca e correlação (B3LYP, PBE1PBE, B3PW91 (híbridos), CAM-B3LYP (híbrido de longo alcance), B97-D (puro), para os quais foi usado o conjunto de bases atômicas LANL2DZ para o cobre e 6-31G(d, p) para os demais átomos. Foram calculadas as geometrias e freqüências vibracionais de três complexos de cobre(II) com ligantes hidrazona, derivados de acetato de cobre, nitrato de cobre e cloreto de cobre previamente sintetizados e caracterizados por difração de Raios-X [9]. A geometria inicial de cada complexo foi obtida através do arquivo cif, proveniente das medidas experimentais de Raios-X. Todos os cálculos foram feitos utilizando-se o pacote computacional Gaussian 09 [10].

Resultados e Discussão

O cobre(II) possui número de coordenação seis, portanto o complexo apresenta geometria octaédrica distorcida, isso porque os ângulos das ligações diferem muito de 90º. O complexo de nitrato de cobre(II)-hidrazona possui em sua estrutura dois ânions nitrato e uma molécula do ligante hidrazona coordenados ao metal (Figura 1). Para fins de comparação com os dados experimentais de difração de Raios-X, foram selecionados comprimentos e ângulos de ligação que tivessem correlação direta com a formação da esfera de coordenação, pois este é o principal objetivo (Tabela 1). Esses dados selecionados foram usados para avaliar a eficácia das metodologias frente aos dados experimentais e assim determinar qual é o funcional que melhor retrata os dados a fim de proceder posteriormente para uma comparação de outros parâmetros de cálculo, tais como os conjuntos de bases empregados. As previsões teóricas concordam em grande grau com o experimental, os maiores desvios se verificam na planaridade do ligante hidrazona e nos comprimentos de ligação Cu-O (Tabela 1), para os oxigênios dos ânions nitrato e acetato, presentes nas esferas de coordenação. Experimentalmente, o ligante hidrazona encontra-se inclinado, essa inclinação foi subestimada em todos os casos.

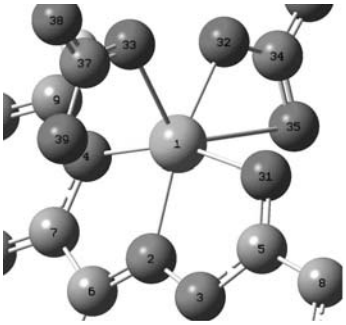

Figura 1. Complexo de nitrato de cobre(II)-hidrazona.

Tabela 1. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (graus) selecionados para o complexo de nitrato de cobre(II)-hidrazona.

	Exp.	B3LYP	PBE1PBE	CAM-B3LYP	B97-D	B3PW91
Cu-O33	2,267	1,919 (-15)	1,905 (-16)	1,896 (-16)	1,975 (-13)	1,914 (-15)
Cu-O32	1,963	2,128 (9)	2,123 (8)	2,118 (8)	2,163 (10)	2,112 (8)
Cu-O35	2,699	2,036 (-24)	2,012 (-25)	1,994 (-26)	2,124 (-21)	2,033 (-25)
Cu-O32-O35	81,91	56,73 (-31)	56,30 (-31)	55,81 (-32)	58,67 (-28)	57,01 (-30)
Cu-N2	1,947	2,201 (13)	2,190 (12)	2,184 (12)	2,214 (14)	2,181 (12)
Cu-N4	1,988	2,330 (17)	2,300 (16)	2,302 (16)	2,303 (16)	2,311 (16)
Cu-O31	1,999	2,303 (15)	2,272 (14)	2,246 (12)	2,451 (23)	2,311 (16)
Cu-O31-N2	49,47	52,10 (5)	52,34 (6)	52,53 (6)	50,65 (2)	51,57 (4)
Cu-N2-N4	50,61	56,80 (12)	56,43 (11)	56,50 (12)	55,64 (10)	56,61 (12)
Desvio	-	17,0%	17,1%	17,6%	17,6%	16,9%

*Entre parêntesis o desvio (%) em relação ao experimental.

Conclusões

Todos os funcionais testados apresentaram bons resultados na previsão geométrica dos complexos estudados, sendo para o complexo de nitrato de cobre a melhor previsão foi feita pelo funcional B3PW91, demonstrando a superioridade dos funcionais híbridos nesse tipo de cálculo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte financeiro do CNPq e da CAPES.

Referências

1. Govender, P.; Therrien, B.; Smith, G. S., European Journal of Inorganic Chemistry, **2012**, 2853-2862.
2. Gasser, G.; Metzler-Nolte, N., Current Opinion in Chemical Biology, 16, **2012**, 84-91.
3. Casini, A., Journal of Inorganic Biochemistry, 109, **2012**, 97-106.
4. Sathyadevi, P.; Krishnamoorthy, P.; Alagesan, M.; Thanigaimani, K.; Muthiah, P. T.; Dharmaraj, N., Polyhedron, 31, **2012**, 294-306.
5. El-Sabbagh, O. I.; Rady, H. M., European Journal of Medicinal Chemistry, 44, **2009**, 3680-3686.
6. Wiley, R. H.; Clevenger, R. L., Journal of Medicinal & Pharmaceutical Chemistry, 5, **1962**, 1367-&.
7. Fischer, L. J.; Ecanow, B., Journal of Pharmaceutical Sciences, 51, **1962**, 287-288.
8. Sharma, R. N.; Sharma, K. P.; Dixit, S. N., Asian Journal of Chemistry, 22, **2010**, 7621-7627.
9. Viana, B. F. L.; GATTO, C. C. In *34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química* Florianópolis/SC, **2011**.
10. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; J. A. Montgomery, J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

Fernanda S. Tiago*, Claudia C. Gatto & João B. L. Martins

Instituto de Química - Universidade de Brasília - Campus Universitário Darcy Ribeiro, Caixa Postal: 04478 Asa Norte - Brasília - DF Cep: 70910-000.

*e-mail: f_nandast@hotmail.com

Theoretical Study of SmI_2 Interaction with Monohaloethanes

Tácito D. F. Leite, José D. Santos & João B. L. Martins

SmI_2 é um reagente seletivo para reações de transferência de elétrons, promovendo importantes reações, tais como as reduções em síntese natural e hidrocarbonetos insaturados. Nós estudamos a formação de radical etil a partir de fluoroetano, cloroetano e bromoetano. Os cálculos foram realizados com funcional de densidade B3LYP, com pseudopontencial SDD para o samário e funções de base 6-31++G(2df,2pd) e 6-311++G(2df,2pd) para os outros átomos.

Palavras-chave: *SmI_2, transferência de elétrons, B3LYP.*

SmI_2 is a selective reagent for electron transfer reactions, promoting important reactions such as reductions in the natural synthesis and unsaturated hydrocarbons. We have studied the formation of ethyl radical from fluoroethane, chloroethane and bromoethane. The calculations were carried out using the B3LYP density functional with SDD pseudopotential for samarium and 6-31++G(2df,2pd) and 6-311++G(2df,2pd) basis sets for the other atoms.

Keywords: *SmI_2, electron transfer, B3LYP.*

Introdução

Single electron transfer chemistry constitutes an important field of organic chemistry[1,2]. Their reactions with nucleofugal leaving groups of alkyl and aryl halides are the most widely investigated group of organic synthesis[1-4]. The reactions of these groups with electron donors involve the breaking of the carbon-halogen bond and the reaction can be described as:

$$RX + e^- \rightarrow R' + X^-$$

In a stepwise reaction[1,2] the anion radical is formed as a first intermediate

$$RX + e^- \leftrightarrow RX^{\cdot -}$$
$$RX^{\cdot -} \rightarrow R^{\cdot}X^-$$

From the hard and soft acid and bases (HSAB), it is well known that as the "hardness" of the ion is reduced through the introduction of electron-withdrawing groups at R, inductive and resonance stabilization combine to render the beta-elimination pathway increasingly feasible kinetically.

Samarium(II) iodide is a selective single electron transfer reagent that promotes a number of important reduction reactions in organic synthesis. The application potential of this compound may not be fully realized until its coordination chemistry and dynamics is better understood. These reduction reactions also require a proton source. Despite the wide application of SmI_2 in organic synthesis, the knowledge about the structure and mechanisms of these reduction reactions are unknown[5-7]. The effects of proton donors (alcohols and water) on the rate of reduction of acetophenone by SmI_2 have been examined utilizing stopped-flow[6,8].

We have studied the following reactions, in gas phase:

$$C_2H_5\text{-}X + SmI_2 \rightarrow (C_2H_5\text{-}X)\bullet^- + (SmI_2)^+ \qquad (1)$$

$$(C_2H_5\text{-}X)\bullet^- \rightarrow C_2H_5\bullet + X^- \qquad (2)$$

where X=F, Cl, and Br. The electronic structure calculations were done.

COMPUTATIONAL DETAILS

The geometries of the electronic ground and excited states have been optimized with standard Density Functional Theory (DFT) using the three-parameter Becke3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) exchange-correlation (XC) functional in combination with 6-31++G(2df,2pd) and 6-311++G(2df,2pd) basis set. For samarium the Stuttgart/Dresden relativistic small core ECP (SDD) and basis set were used for the ground state calculations. The RHF method with the same basis set was also used for the optimization in order to compare the results. All calculations were carried out using the Gaussian03 program package[9].

Results and Discussions

The results of interaction energy (ΔE) are shown in Table 1 for the reaction **1**. The reactions are endothermic for both doublet and quartet states (Table 1). The B3LYP e HF results shows mainly the same values excepting the bromine results.

Table 1. The variations of energy (kcal.mol^{-1}) for the reactions are shown. Only doublet state results are shown.

		RHF (a)	RHF (b)	B3LYP (a)	B3LYP (b)
Δ H1	F	116.91	20.89	17.31	18.20
kcal.mol^{-1}	Cl	71.63	-24.89	-17.23	-17.09
	Br	66.29	1.90	-19.81	0.24
ΔH2	F	181.39	180.59	171.51	170.82
kcal.mol^{-1}	Cl	179.95	179.37	169.78	169.39
	Br	179.12	141.66	168.64	143.59

(a) 6-31++G(2df,2pd). (b) 6-311++G(2df,2pd)

The results are in accordance to the Bertran et al.[2] calculations for the dissociative electron transfer with fluorine. The 6-311 contraction scheme shows a large difference between the halogens in relation to the 6-31 contraction. In the case of quartet state, the ΔE values ranges between 200 and 250 kcal/mol.

In the formation of ethyl radical (reaction **2**), the calculations of doublet state using RHF/6-31++G (2df,2pd) are shown in Figure 1. The bromine atom is the best leaving group and is the most soft group from the HSAB theory, with the largest electronegativity (3.0) and ionic radii (196 pm).

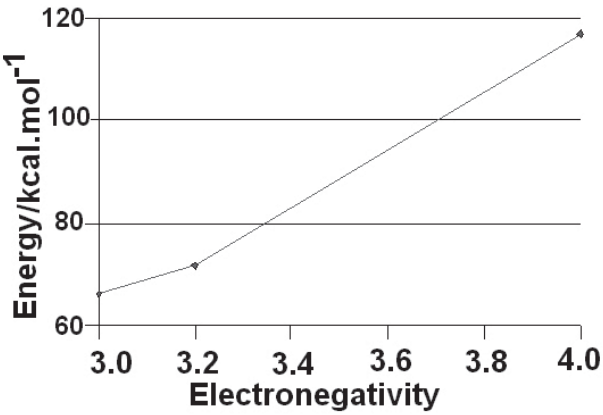

Figure 1. Energy difference of reaction-2 in relation to the electronegativity of leaving halogen at RHF/6-311++G(2df,2pd) level.

The HOMO orbitals of C_2H_5F, C_2H_5Cl, and C_2H_5Br at RHF/6-311++G(2df,2pd) are shown in Figure 2. C_2H_5Cl and C_2H_5Br show the same contribution mainly on chlorine and bromine, while C_2H_5F has a contribution over fluorine and C-H bond.

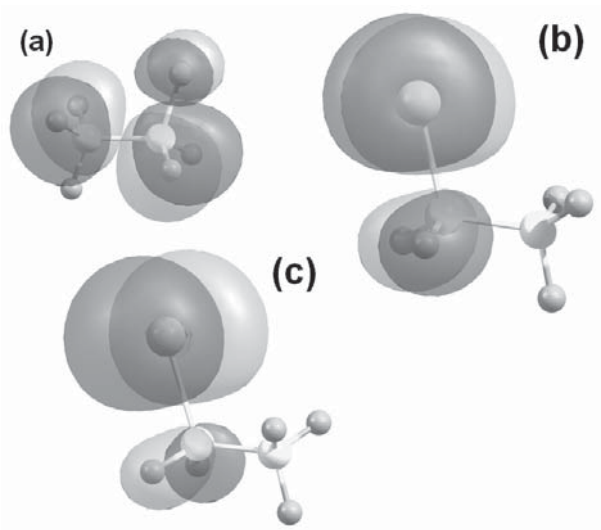

Figure 2. HOMO orbital of C_2H_5F, C_2H_5Cl, C_2H_5Br at RHF/6-311++G(2df,2pd) level.

Conclusions

The Hartree-Fock and hybrid B3LYP density functional methods show the same trend for the reaction with SmI_2. The analysis of reaction energy shows a linear relation with the electronegativity.

Table 2. Interatomic distance (Å) for the calculated C_2H_5 radical.

C2H5	RHF (a)	RHF (b)	B3LYP (a)	B3LYP (b)
D(C-C) (C2H5) Å	1.498	1.494	1.488	1.484
HOMO (eV)	-13.6	-13.6	-5.61	5.63

(a) 6-31++G(2df,2pd). (b) 6-311++G(2df,2pd)

Table 3. Interatomic distance (Å) for the calculated C_2H_5X and C_2H_5X- species at the ground state.

		RHF (a)	RHF (b)	B3LYP (a)	B3LYP (b)
D(C-C) Å	F	1.512	1.508	1.515	1.510
(C_2H_5X)	Cl	1.516	1.512	1.517	1.513
	Br	1.516	1.511	1.517	1.511
D(C-C) Å	F	1.508	1.504	1.512	1.506
(C_2H_5X-)	Cl	1.512	1.508	1.514	1.509
	Br	1.512	1.495	1.514	1.488
D(C-X) Å	F	1.370	1.368	1.401	1.401
(C_2H_5X)	Cl	1.799	1.798	1.818	1.816
	Br	1.936	1.959	1.954	1.980
D(C-X) Å	F	1.384	1.381	1.414	1.413
(C_2H_5X-)	Cl	1.822	1.820	1.843	1.840
	Br	1.958	4.271	2.013	?????

(a) 6-31++G(2df,2pd). (b) 6-311++G(2df,2pd)

Table 4. HOMO energies (eV) and charge of heteroatom (Q, au) for the calculated C_2H_5X molecule at the ground state.

C2H5		RHF (a)	RHF (b)	B3LYP (a)	B3LYP (b)
HOMO	F	-13.51	-13.52	-9.01	-9.25
(C_2H_5X)	Cl	-11.73	-11.73	-8.11	-8.13
	Br	-10.82	-10.82	-7.59	-7.61
HOMO	F	-9.71	-9.77	1.78	1.74
(C_2H_5X-)	Cl	-8.37	-8.40	1.73	1.70
	Br	-7.59	-3.94	1.70	-0.92
Q(X)	F	-0.33	-0.25	-0.24	-0.21
(C_2H_5X)	Cl	-0.24	-0.18	-0.18	-0.12
	Br	-0.14	-0.26	-0.09	-0.20
Q(X)	F	-0.41	-0.33	-0.33	-0.30
(C_2H_5X-)	Cl	-0.24	0.45	-0.20	-0.45
	Br	0.11	-1.00	-0.11	-0.97

(a) 6-31++G(2df,2pd). (b) 6-311++G(2df,2pd)

Acknowledgments

This work was financially supported by the CNPq, FINATEC and CAPES.

References

1. Ashby, E. C., Accounts Chem. Res., 21, **1988**, 414-421.
2. Bertran, J.; Gallardo, I.; Moreno, M.; Saveant, J. M., J. Am. Chem. Soc., 114, **1992**, 9576-9583.
3. Paddison, S. J.; Tschuikow-Roux, E., Int. J. Thermophys., 19, **1998**, 719-730.
4. Parthiban, S.; de Oliveira, G.; Martin, J. M. L., J. Phys. Chem. A, 105, **2001**, 895-904.
5. Chopade, P. R.; Prasad, E.; Flowers, R. A., J. Am. Chem. Soc., 126, **2004**, 44-45.
6. Davis, T. A.; Chopade, P. R.; Hilmersson, G.; Flowers, R. A., Org. Lett., 7, **2005**, 119-122.
7. Edmonds, D. J.; Johnston, D.; Procter, D. J., Chem. Rev., 104, **2004**, 3371-3403.
8. Dahlen, A.; Nilsson, A.; Hilmersson, G., J. Org. Chem., 71, **2006**, 1576-1580.
9. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; RobbJ., M. A.; Cheeseman, R.; Montgomery, J. A.; Jr., T. V.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; M. Ishida, T. N., Y. Honda, O. Kitao, ; H. Nakai, M. K., X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, ; V. Bakken, C. A., J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, ; O. Yazyev, A. J. A., R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, ; P. Y. Ayala, K. M., G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, ; V. G. Zakrzewski, S. D., A. D. Daniels, M. C. Strain, ; O. Farkas, D. K. M., A. D. Rabuck, K. Raghavachari, ; J. B. Foresman, J. V. O., Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, ; J. Cioslowski, B. B. S., G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, ; I. Komaromi, R. L. M., D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, ; C. Y. Peng, A. N., M. Challacombe, P. M. W. Gill, ; B. Johnson, W. C., M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, 2004.

Tácito D. F. Leite[1], José D. Santos[1] & João B. L. Martins[3*]

[1]Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Brasília, Reitoria SGAN 610, Módulos D, E, F e G, Brasília/DF, CEP 70860-100

[2]Universidade Estadual de Goiás (UEG), CET, Campus BR 153, km 98, CP 459, Anápolis, GO, CEP 75001-970

[3]Universidade de Brasília, Laboratório de Química Computacional, IQ, CP 4478, Brasília, DF, CEP 70904-970

*e-mail: lopes@unb.br

Estudo *ab initio* das Propriedades Eletrônicas de Moléculas Adsorvidas em Aglomerados Metálicos de Ouro

Hugo A. C. Tinoco, Augusto C. L. Moreira & Celso P. de Melo

Entender os fundamentos da transferência de carga em escala nanométrica é essencial para que possam ser projetados dispositivos à base de eletrônica molecular. Neste trabalho, implementamos para moléculas saturadas (isoladas e "estendidas") um estudo teórico da estabilidade de algumas grandezas como a carga na molécula, o "gap HOMO-LUMO" e a densidade local de estados. Usando-se métodos *ab initio* no nível Hartree-Fock (HF) e da teoria do funcional da densidade (DFT), realizamos um estudo da taxa de convergência dessas grandezas com o aumento do tamanho do sistema. Os nossos resultados indicam uma estabilização relativamente rápida dessas grandezas com um número limitado de átomos de ouro na molécula estendida.

Palavras-chave: *eletrônica molecular, densidade local de estados, transporte eletrônico.*

A better understanding of the charge transfer phenomenon at the nanoscale is essential for the design of molecular electronics devices. In the present work we implemented for (isolated and "extended") saturated molecules a theoretical study of the stability of physical quantities such as the molecular charge, the "HOMO-LUMO gap" and the local density of. Using *ab initio* methods at the Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT) levels, we performed a study of the convergence of these quantities with the increasing size of the system. Our results indicate a relatively rapid stabilization of these quantities with a limited number of gold atoms present in the extended molecule.

Keywords: *molecular electronic, local density of states, electronic transport.*

Introdução

Um grande desafio teórico atual é a descrição de dispositivos eletrônicos em que moléculas atuam como elementos ativos para o armazenamento e controle do fluxo de informações: a eletrônica molecular oferece novos limites para a miniaturização e funcionalidade[1]. No presente, o estado da arte correspondente consiste em fundir cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) com a Função de Green do Não Equilíbrio (NEGF), as quais, juntas, propiciam importantes contribuições para o entendimento do processo de transporte eletrônico[2]. Embora, do ponto de vista prático o conjunto DFT-NEGF seja de difícil implementação[3], modelos simplificados podem ser adotados mediante algumas considerações físicas. Parte da dificuldade consiste em uma boa descrição da interface molécula/eletrodos e, por tal motivo, é comum adicionar explicitamente ao sistema molecular de interesse átomos do metal que compõem os eletrodos e tratar essa "molécula estendida" em um mesmo nível teórico (*ab* initio). Mas o quão grande necessita ser essa "molécula estendida"? Esta é uma questão de grande importância uma vez que, a depender da quantidade de átomos inseridos, pode haver redundância entre as contribuições advindas da técnica NEGF com aquelas obtidas diretamente dos métodos *ab initio*, de modo a que modelos simplificados podem ser utilizados para se obter a função de transmissão correspondente[3].

O presente trabalho se propõe a investigar a taxa de convergência em função do aumento no tamanho da molécula estendida de algumas propriedades físicas como a densidade local de estados (LDOS), o gap HOMO-LUMO, a carga elétrica na parte orgânica do sistema, a 'posição' de alguns orbitais moleculares de fronteira – como, por exemplo, o último orbital molecular ocupado (HOMO) e o primeiro orbital molecular desocupado (LUMO) – bem como a diferença entre eles (ou seja, a separação HOMO-LUMO). Para isso utilizamos a técnica DFT como implementada no programa Gaussian03, com o funcional B3LYP e com a função de base 6-31 G, para determinarmos a geometria ótima das moléculas de: etano-di-tiol (a), butano-di-tiol (b), hexano-di-tiol (c), octano-di-tiol (d) e decano-di-tiol (e). Para cada uma das estruturas otimizadas, foram adicionados aglomerados de tamanho crescente (com geometrias pré-definidas) de ouro nas extremidades (Au_N, N = 0, 4, 11 e 21). Para cada sistema, cálculos de energia foram realizados utilizando-se tanto a nível DFT com os funcionais B3LYP e B3PW91, quanto Hartree-Fock (HF). Para os cálculos de energia, utilizamos a base LANL2DZ para átomos de ouro e 6-31G (d, p) para os demais átomos.

Resultados e Discussões

Os resultados das análises de população de Mulliken (Figura 1a), do GAP HOMO-LUMO (Figura 1b) bem como a densidade local de estados (LDOS) são mostrados na Figura 2 a-b.

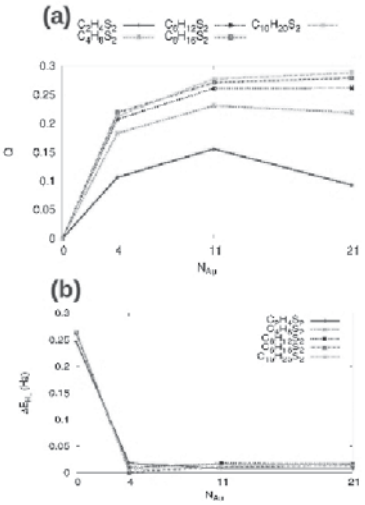

Figura 1. (a) Análise populacional de Mulliken, (b) Gap HOMO-LUMO

Vemos assim que existe uma convergência progressiva da quantidade de carga com o aumento do tamanho da molécula estendida. No entanto, tanto a separação HOMO-LUMO quanto a LDOS parecem não ter dependência com o tamanho da molécula, mas apenas com a quantidade de átomos de ouro nas extremidades. Em particular, para o LDOS note que, como poderia ser esperado, surge o alargamento de níveis de energia devido à hibridação com os orbitais dos aglomerados. Um fato interessante é que a distribuição eletrônica não sofre mais alterações consideráveis quando o numero de átomos de ouro da molécula estendida aumenta de 11 para 21 átomos. Portanto, tanto o alargamento quanto

a correção dos níveis de energia na molécula já estão 'embutidos' nos cálculos ab initio.

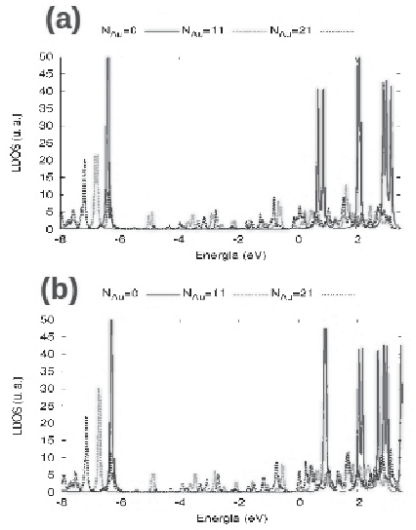

Figura2. (a) Densidade local de estados (LDOS) do butano-di-tiol, e (b) Densidade local de estados (LDOS) do butano-di-tiol, em função do número de átomos de ouro nas extremidades

Conclusões

De acordo com os resultados acima, podemos concluir que após a inserção de certa quantidade de átomos de ouro nas extremidades da molécula estendida, adicionar mais átomos metálicos nas extremidades passa a não alterar algumas propriedades físicas da molécula. Nesse limite, podemos afirmar que a molécula já foi completamente adsorvida pelos eletrodos e, assim, tanto a parte real quanto a parte imaginária da auto-energia (e conseqüentemente a função de transmissão) que surge num cálculo de transporte com a função de Green (NEGF) podem ser substituídos por modelos simplificados.

Agradecimentos

CAPES e CNPq, pelo suporte financeiro.

Referências

1. D. R. Ward, G. D. Scott, Z. K. Keane, N. J. Halas e D. Natelson, J. Phys. Condens. Matter, **2008**, 20, 374118.
2. T. Albrecht , A. Kornyshev e T. Bjørnholm, J. Phys. Condens. Matter, **2008**, 20, 370301.
3. M. di Ventra, Electrical Transport in Nanoscale Systems, Cambridge University Press, **2008**.

Hugo A. C. Tinoco[1*], Augusto C. L. Moreira[1] & Celso P. de Melo[1]

[1]Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901, Recife, PE, Brasil.

*e-mail: hadriel.rdsd@gmail.com

Modelagem Molecular de Novas Estruturas com Potencial Atividade Farmacológica

Leandro S. Bergmann & João B. L. Martins

Neste trabalho foram estudados derivados citotóxicos da nor-β-lapachona, uma hidroxi-naftoquinona substituída, 2-hidroxi-3-(3-metil-2 butenil)-1,4-naftalenodiona. O Método de funcional de densidade foi utilizado, com o funcional de troca-correlação híbrido B3LYP e função de base 6-311+G(2d). Todas as estruturas foram otimizadas com nível B3LYP/6-311+G(2d), após estudo conformacional com o método semi-empírico PM3. Inicialmente as geometrias foram otimizadas no vácuo no nível B3LYP. Numa segunda etapa foram otimizadas utilizando o método contínuo de solvente CPCM. Com o resultados de estrutura eletrônica foram realizados estudos estatísticos com o método das componentes principais, bem como o uso de regressão linear múltipla para avaliar a relação com a atividade destes compostos..

Palavras-chave: *lapachonas, efeito do solvente, DFT.*

In this work we have studied citotoxic derivatives of nor- β-lapachones,. The method of density functional was used with the hybrid exchange-correlation functional B3LYP, and 6-311+G(2d) basis function. All structures were optimized at the B3LYP/6-311+G(2d) level, followed by a conformational study with semi-empirical PM3 method. Initially, the geometries were optimized in the vacuum at B3LYP level. In a second step these geometries were optimized using the CPCM solvent continuum method. Statistical studies were carried out with the results of electronic structure, using the principal component analysis, as well as the multiple linear regression in order to analyze the relation with the activity of these compounds.

Keywords: *lapachones, solvent effect, DFT.*

Introdução

A busca por novos tratamentos anticancer, antibacterial, tripanomicida, entre outros, têm sido de grande importância na química medicinal[1]. Compostos que apresentam o derivado quinonóide são de interesse farmacólogico, estudados pela sua atividade antitumoral e antimalária[2-4]. Derivados citotóxicos da nor-β-lapachona fazem parte de uma crescente e contínua busca por novos compostos ativos. O lapachol é uma hidroxi-naftoquinona substituída, 2-hidroxi-3-(3-metil-2 butenil)-1,4-naftalenodiona, é extraída da casca de várias espécies de plantas do gênero Tabebuia.

A modelagem é um dos campos da química computacional que tem tido grande desenvolvimento nas últimas décadas. É caracterizada por aplicações da Mecânica Clássica e de métodos estocásticos, como Monte Carlo. Desta forma possibilita a predição do comportamento espacial e químico da interação entre um receptor biológico (macromolécula) e um ligante. O estudo de docking molecular é uma das aplicações da modelagem molecular mais utilizadas para desenhar o reconhecimento molecular[6,7].

Para esses sistemas é possível usar métodos híbridos que utilizam além das equações da mecânica molecular, as considerações da mecânica quântica para resolver parte do problema de reconhecimento molecular. São os métodos denominados QM/MM (Quantum Mechanics/ Molecular Mechanics)[6,8].

Estes estudos são fundamentais no desenho de novos fármacos e no melhoramento de modelos já existentes, levando a predição de agonistas modificados ou antagonistas atuantes no sitio ativo do receptor[6,9].

O uso de métodos de estrutura eletrônica torna possível obter informações acerca das interações, como o mapa de potencial eletrostático, o contorno da densidade eletrônica, a energia e os coeficientes dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO[10], bem como outros métodos podem obter a hidrofobicidade, lipofilicidade, interações eletrostáticas, ligações hidrogênio, interações com metais, IC_{50}, toxicidade, área de superfície polar, logP e logS, os quais são alguns exemplos das propriedades moleculares de maior interesse para a definição do padrão farmacofórico que serão usadas neste trabalho.

Os compostos estudados neste trabalho foram sintetizados por da Silva e colaboradores[1,3,4]. O objetivo deste trabalho é descrever a atividade dos compostos estudados através de suas propriedades eletrônicas, usando a teoria do funcional da densidade (DFT).

Metodologia

Para o estudo de estrutura eletrônica foram utilizados o método semi-empírico PM3 e o *ab initio* DFT com o funcional híbrido B3LYP.

Para o método *ab initio* foi empregada a função de base 6-311+G(2d). Todas as geometrias dos fármacos foram otimizadas em coordenadas internas com otimização completa de todos os parâmetros geométricos (distâncias, ângulos e diedros). Cálculos de freqüência vibracional foram utilizados para acompanhar o mínimo das geometrias obtidas, bem como correlacionar com dados experimentais.

Os estudos teóricos, para determinar os parâmetros estruturais e eletrônicos, foram realizados através do programa Gaussian 09[5]. Numa segunda etapa foram otimizadas utilizando o método contínuo de solvente CPCM[5]. Para traçar os componentes principais dos dados obtidos neste estudo, foi utilizado o método de análise multivariada PCA e de regressão linear múltipla, com o qual o mapeamento do perfil farmacofórico foi realizado.

Resultados e Discussão

A nomenclatura das moléculas era ensj + dois números. Os substituintes das moléculas, que apresentavam o núcleo estão representado na Figura 1.

As moléculas utilizadas para a realização dos cálculos computacionais são representadas na Figura 2. A maioria delas representa o núcleo representado pela Figura 1, sendo que, apesar do fato de que todas elas foram otimizadas, apenas as que apresentam este núcleo característico foram utilizadas para a regressão linear múltipla e a principal component analysis (PCA).

Os cálculos realizados em todas as moléculas são representados na tabela 1 a seguir.

Para a realização da regressão linear múltipla e da PCA, foram utilizadas apenas algumas propriedades aplicadas somente àquelas moléculas que apresentam o núcleo representado na figura. Tirando algumas moléculas que nao apresentam propriedades cruciais ou

que elas sejam muito discrepantes, as que sobraram para a realização da PCA e da regressão linear múltipla foram: ensj01, ensj04, ensj22, ensj23, ensj24, ensj25, ensj31, ensj33, ensj35, ensj38, ensj39, ensj40.

ensj01, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$,

ensj04, $R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = F$,

ensj22, $R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = NO_2$,

ensj23, $R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = Cl$,

ensj24, $R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = Br$,

ensj25, $R_1 = R_2 = R_4 = H$; $R_3 = OMe$,

ensj31, $R_1 = R_3 = Br$; $R_2 = R_4 = H$,

ensj32, $R_1 = R_4 = H$; $R_2 = R_3 = Cl$,

ensj33, $R_1 = NO_2$; $R_2 = R_4 = H$; $R_3 = OMe$,

ensj34, $R_1 = Me$; $R_2 = R_3 = H$; $R_4 = NO_2$,

ensj35, $R_1 = R_4 = H$; $R_2 = NO_2$; $R_3 = F$,

ensj36, $R_1 = R_3 = NO_2$; $R_2 = R_4 = H$,

ensj37, $R_1 = H$; $R_2 = R_3 = R_4 = OMe$,

ensj38, $R_1 = NO_2$; $R_2 = R_3 = R_4 = H$,

ensj39, $R_1 = Me$; $R_2 = R_3 = H$; $R_4 = NO_2$,

ensj40, $R_1 = R_2 = OMe$; $R_2 = R_3 = H$,

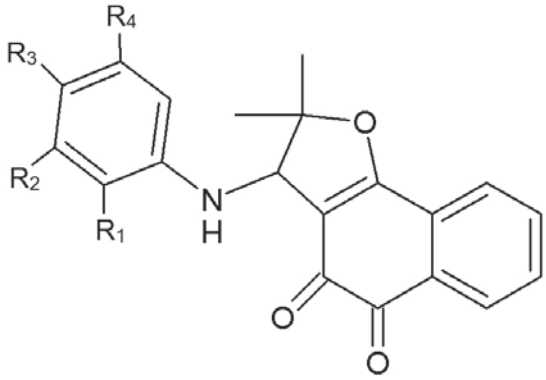

Figura 1. Representação do núcleo presente nas moléculas utilizadas para as análises.

A equação obtida para o HL-60 apresentou o um R^2 de 0,987438, enquanto que a equação para o HCT-8 apresentou 0,995041. As propriedades utilizadas para a regressão foram: E(HOMO), E(LUMO), E(HOMO-1), E(HOMO-2), E(HOMO-3), E(HOMO-4), E(HOMO-5), Dipolo, Frequência $(C=O)_1$, Frequência $(C=O)_2$, Frequência (R_2NH). Foram obtidas as seguintes equações para cada um dos IC_{50}:

HL-60 = 101,01*E(HOMO)-145,94*E(LUMO)-309,01*E(HOMO-1)+374,55*E(HOMO-2)-91,87*E(HOMO-3)+214,99*E(HOMO-4)+457,78*E(HOMO-5)+0,27*Freq.$(C=O)_1$+0,15*Freq.$(C=O)_2$-0,03*Freq.(R_2NH).

HCT-8 = 4,57*E(HOMO)-93,84*E(LUMO)-1003,61*E(HOMO-1)+1626,46*E(HOMO-2)-18,37*E(HOMO-3)-84,35*E(HOMO-4)+97,87*E(HOMO-5)+0,03*Freq.$(C=O)_1$+0,11*Freq.$(C=O)_2$-0,01*Freq.(R_2NH).

Analisando as equações, observa-se que as propriedades que mais influenciam o valor do IC_{50} são o HOMO-1 e o HOMO-2. Para uma melhor observação do que estes resultados significam, pode-se analisar uma representação gráfica dos orbitais eletrônicos em qualquer uma das moléculas. Como exemplo, os orbitais eletrônicos da molécula ensj22 são mostrados na Figura 3.

Um interessante padrão que vem da análise destes orbitais é que o HOMO está totalmente localizado no anel substituído, enquanto que o LUMO está totalmente localizado na nor-β-lapachona. Também é observado que o HOMO-1 e o HOMO-2 estão localizados no mesmo anel do LUMO.

A PCA foi feita com as mesmas moléculas e propriedades utilizadas para a realização da regressão linear múltipla. Para uma melhor análise, as moléculas podem ser divididas entre ativantes e desativantes de acordo com os substituintes ligados ao fragmento de arilamina. A Tabela 2 mostra a divisão.

A PCA (Figuras 4, 5, 6) de todas as moléculas mostra que tal análise é capaz de separar as moléculas de acordo com seus substituintes, não tendo nenhuma relação com o IC_{50}.

A molécula com os substituintes mais ativantes é o ensj40, com dois –OMe ligados ao fragmento de arilamina. Esta molécula fica no extremo direito da PCA, indicando que o poder ativante dos substituintes aumenta da esquerda para a direita. As moléculas com os substituintes mais desativantes são a ensj22 e a

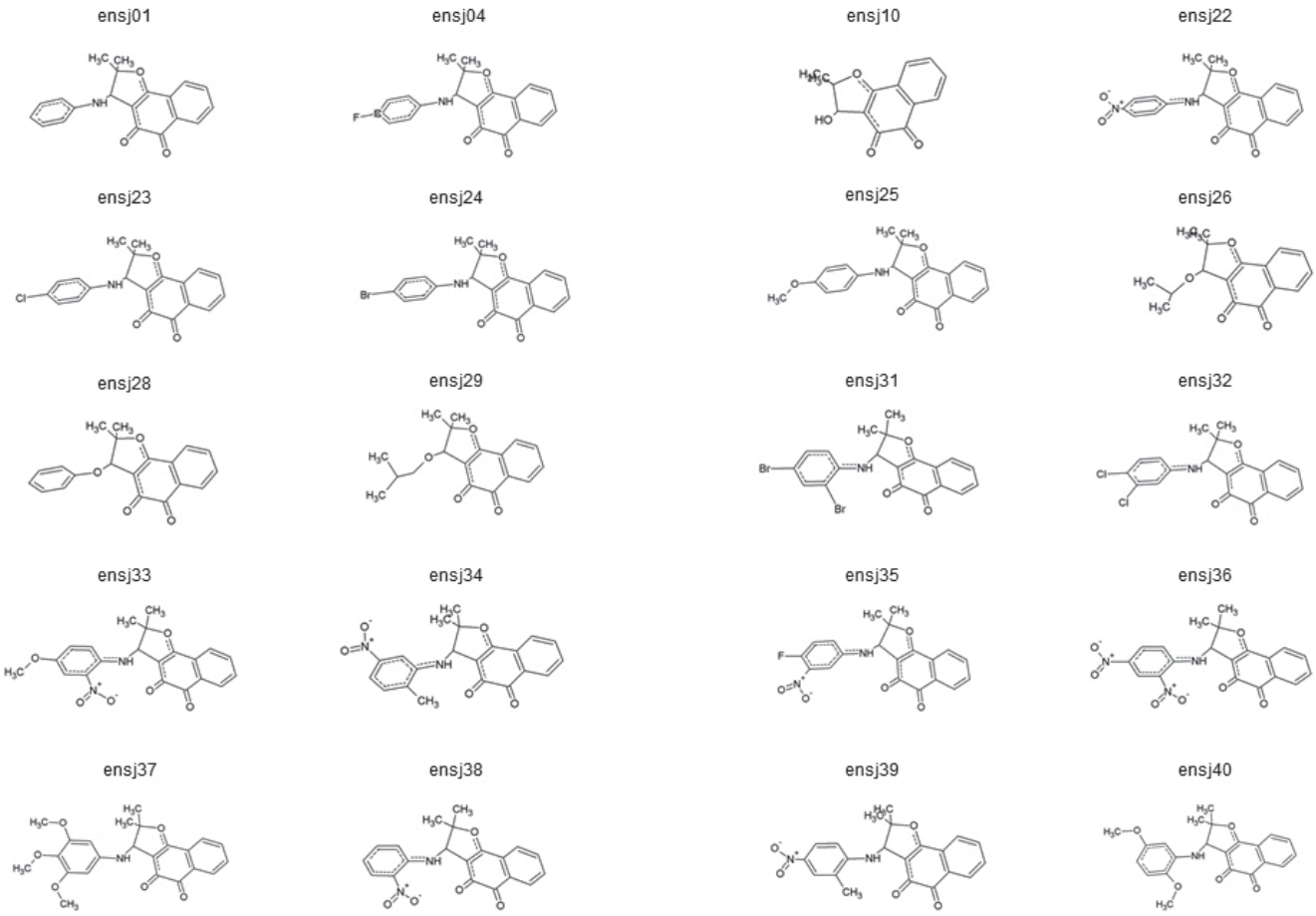

Figura 2. Representação de todas as moléculas utilizadas nos cálculos computacionais.

ensj38. Ambas se situam no extremo esquerdo da PCA, confirmando a hipótese de que o poder ativante dos substituintes aumenta da esquerda pra direita.

A divisão apenas ocorre quando se observa a PC1, enquanto que a PC2 não apresenta qualquer relação com o poder ativante dos substituintes. Uma PCA apenas das moléculas que se caracterizam como ativantes ou uma apenas das desativantes é outra tentativa de se achar alguma relação da PCA com as atividades dos compostos.

Uma análise detalhada dos valores de atividade de cada composto, levando em conta as posições que eles ocupam tanto na PC1 quanto na PC2, mostra baixa relação entre as PCA's e as atividades (IC_{50}) dos compostos estudados. As PCA's das moléculas ativantes e desativantes mostram que apesar de não existir qualquer relação que defina um padrão para os IC_{50}, elas conseguem dividir as moléculas mais ativantes das menos ativantes e as mais desativantes das menos desativantes.

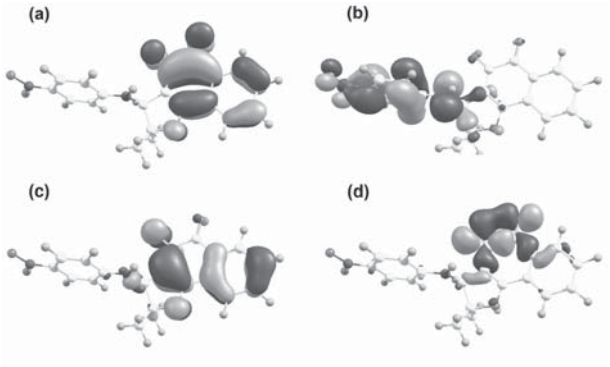

Figura 3. Representação do LUMO(a), HOMO(b), HOMO-1(c) e HOMO-2(d), da molécula ensj22.

Tabela 1. Energia dos orbitais (u.a.).

Molécula	HOMO	LUMO	HOMO-1	HOMO-2	HOMO-3	HOMO-4	HOMO-5
ensj01	-0.211	-0.126	-0.251	-0.262	-0.263	-0.285	-0.297
ensj04	-0.212	-0.126	-0.251	-0.264	-0.271	-0.285	-0.298
ensj10	-0.250	-0.136	-0.264	-0.285	-0.298	-0.300	-0.313
ensj22	-0.231	-0.127	-0.254	-0.266	-0.284	-0.286	-0.299
ensj23	-0.213	-0.134	-0.252	-0.264	-0.272	-0.285	-0.298
ensj24	-0.213	-0.126	-0.252	-0.264	-0.272	-0.285	-0.291
ensj25	-0.199	-0.133	-0.250	-0.262	-0.264	-0.283	-0.297
ensj26	-0.247	-0.133	-0.260	-0.274	-0.284	-0.296	-0.309
ensj28	-0.237	-0.135	-0.254	-0.264	-0.267	-0.286	-0.299
ensj29	-0.247	-0.133	-0.261	-0.274	-0.284	-0.296	-0.310
ensj31	-0.218	-0.126	-0.253	-0.264	-0.267	-0.285	-0.295
ensj32	-0.218	0.074	-0.252	-0.264	-0.267	-0.285	-0.298
ensj33	-0.217	-0.127	-0.253	-0.265	-0.286	-0.288	-0.298
ensj34	-0.223	-0.127	-0.253	-0.265	-0.277	-0.285	-0.298
ensj35	-0.224	-0.127	-0.253	-0.265	-0.285	-0.292	-0.298
ensj36	-0.250	-0.128	-0.257	-0.268	-0.287	-0.301	-0.306
ensj37	-0.201	-0.126	-0.230	-0.251	-0.261	-0.272	-0.281
ensj38	-0.231	-0.136	-0.254	-0.265	-0.286	-0.287	-0.299
ensj39	-0.228	-0.136	-0.254	-0.265	-0.275	-0.286	-0.299
ensj40	-0.199	-0.134	-0.230	-0.251	-0.263	-0.285	-0.295

Conclusão

A regressão múltipla linear mostrou que os orbitais HOMO-1 e HOMO-2 são de grande importância na determinação das atividades dos compostos estudados. A PCA, além de dividir os compostos entre ativantes e desativantes, foi capaz de determinar o poder ativante dos substituintes ligados ao fragmento arilamina com precisão razoável. A PCA não foi capaz de criar qualquer padrão relacionando as propriedades calculadas com os IC_{50} das moléculas estudadas. As figuras dos orbitais moleculares dos compostos mostra que o HOMO está totalmente localizado no anel substituido enquanto que o LUMO está totalmente localizado na nor-β-lapachona, sendo .que o HOMO-1 e o HOMO-2 estão localizados no mesmo anel do LUMO, apontando a importância desta parte do composto na determinação da atividade.

Tabela 2. Divisão das moléculas entre ativantes e desativantes de acordo com os substituintes ligados ao fragmento de arilamina.

Característica	Moléculas
Neutro	ensj01
Ativante Fraco/Médio	ensj04, ensj23, ensj24, ensj31, ensj32
Ativante Forte	ensj25, ensj37, ensj40
Desativante Forte	ensj22, ensj33, ensj34, ensj35, ensj36, ensj38, ensj39.

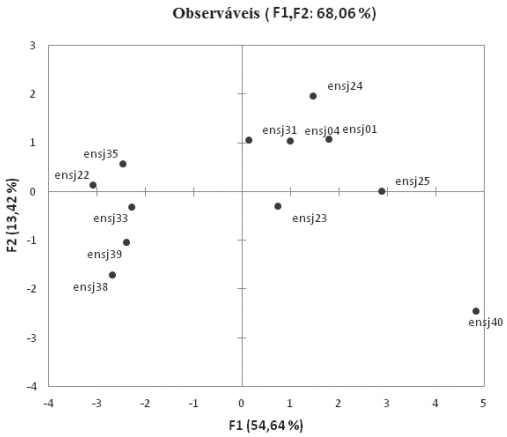

Figura 4. PCA de todas as moléculas utilizadas para a regressão, sem IC_{50}.

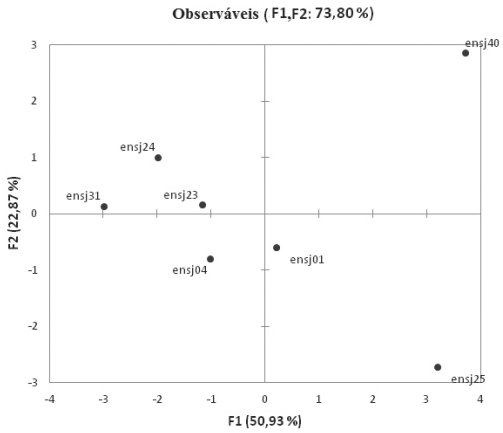

Figura 5. PCA das moléculas caracterizadas como ativantes.

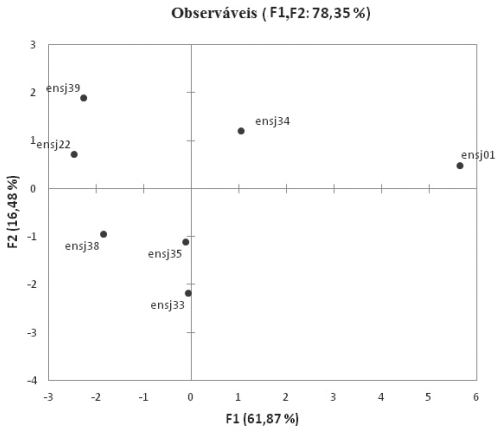

Figura 6. PCA das moléculas caracterizadas como desativantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IQ-UnB, ao CNPq e ao INCTNM.

Bibliografia

1. da Silva, M. N.; Souza, M. C. B. V. d.; Ferreira, V. F.; Pinto, A. V.; Pinto, M. d. C. R. F.; Wardell, S. M. S. V.; Wardell, J. L. Arkivoc **2003**, 1, 156 - 168.
2. Bonifazi, E. L.; Ríos-Luci, C.; León, L. G.; Burton, G.; Padrón, J. M.; Misico, R. I. Bioorg. Med. Chem. **2010**, 18, 2621.
3. da Silva, E. N.; Cavalcanti, B. C.; Guimarães, T. T.; Pinto, M. d. C. F. R.; Cabral, I. O.; Pessoa, C.; Costa-Lotufo, L. V.; Moraes, M. O. d.; Andrade, C. K. Z. d.; Santos, M. R. d.; Simone, C. A. d.; Goulart, M. O. F.; Pinto, A. V. Eur. J. Med. Chem. **2011**, 43, 399.
4. Júnior, E. N. da S.; Menna-Barreto, R. F. S.; Pinto, M. C. F. R.; Silva, R. S. F.; Teixeira, D. V.; Souza, M. C. B. V. d.; Simone, C. A. d.; Castro, S. L. d.; Ferreira, V. F.; Pinto, A. V. Eur. J. Med. Chem. **2008**, 43, 1774.
5. Gaussian 09, Revision C.02, M. J. Frisch. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
6. Nemukhin, A. V.; Lushchekina, S. V.; Bochenkova, A. V.; Golubeva, A. A.; Varfolomeev, S. D.; J. Mol. Model. **2008**. 14, 408.
7. Magalhães, C. S.; Barbosa, H. J. C.; Dardene, L. E.in Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular, Morgon, N. H; Coutinho K.; 1st ed., Editora Livraria da Física: São Paulo, **2007**, cap. 14.
8. Moliner, V.; Martí, S.; J. Chem. Theory Comput. **2005**, 1, 1008.
9. Brooijmans, N.; Kuntz, I. D.; Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct. **2003**, 32, 335.
10. Kuntz, I. D.; Blaney, J. M.; Oatley, S. J.; Langridge, R.; Ferrin, T. E; J. Mol.Biol. **1982**, 161, 269.

Leandro S. Bergmann* & João B. L. Martins

Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química, Universidade de Brasília - CP 4478, Brasília, DF, Brasil, 70904970.

*e-mail: leandro.bergmann@gmail.com

José R. S. Politi

Como a Indústria Farmacoquímica Pode se Beneficiar da Dinâmica Molecular

O crescimento econômico brasileiro ocorrido no início desse século e a crise que se instalou nas principais economias ocidentais montaram um panorama que projetou o país a uma posição de destaque mundial. A imagem do Brasil no exterior se alterou drasticamente, sendo visto, atualmente, como uma potência ascendente.

A indústria Química aproveitou esse ambiente e obteve um aumento sistemático de suas exportações, alcançando a marca de US$ 13,1 bilhões de dólares em 2010 e US$ 15,7 bilhões* de dólares em 2011. O segmento de produtos farmacêuticos seguiu essa mesma tendência com US$ 1,276 bilhões de dólares em exportações em 2010 e US$ 1,448 bilhões de dólares em 2011. Contudo, esse expressivo crescimento das exportações foi acompanhado por um respectivo aumento das importações. Essa composição gerou um déficit recorrente, que atingiu U$S 22,1 bilhões de dólares em 2010 e U$S 20,1 bilhões de dólares em 2011. Esse desequilíbrio da balança comercial evidencia a existência de uma oportunidade, de crescimento da Indústria Química e Farmoquímica por meio da inclusão de novas técnicas e o desenvolvimento de novos produtos. Esse investimento em investigação e desenvolvimento é capaz de alterar substancialmente o quadro atual da balança comercial e aumentar a competitividade das empresas.

Nessa perspectiva de inovação tecnológica, a Dinâmica Molecular se destaca, por ser uma das mais modernas técnicas e já apresentar contribuições para as indústrias Química e Farmoquímica. Ela também apresenta um grande potencial de crescimento, como toda técnica moderna.

A Dinâmica Molecular é a designação dada à simulação computacional do movimento das partículas, que formam um sistema de interesse. Nessa simulação, as diversas interações existentes entre as partículas, que compõem o sistema, são descritas por funções matemáticas. O conjunto de funções e parâmetros utilizados para representar as interações em uma Dinâmica Molecular é denominado campo de força. Atualmente, a grande versatilidade da Dinâmica Molecular se deve, basicamente, à existência de uma grande variedade de campos de força, que foram desenvolvidos especificamente para simular diferentes sistemas.

Uma das primeiras contribuições de impacto da Dinâmica Molecular ocorreu com o estudo do enovelamento de uma proteína globular bovina[1]. Alguns anos depois, essa metodologia foi aplicada na simulação de ácidos nucléicos e moléculas orgânicas[2]. Essa técnica também se mostrou útil não só na descrição espacial desses sistemas como também no estudo de outras propriedades, em especial as propriedades espectroscópicas[3].

A Indústria Farmoquímica já se beneficia de métodos da Química Computacional, para aumentar sua eficiência no desenvolvimento de novas drogas. Atualmente, um projeto de nova droga tem 35% de chances de se tornar um produto viável. A Dinâmica Molecular contribui de variadas formas com esse fator.

A eficiência de uma droga está diretamente relacionada com o seu reconhecimento pelo receptor. Esse é um processo dinâmico, cujo componente cinético não pode ser acessado, por RMN ou cristalografia de raio-X, mas pode ser analisado por meio da Dinâmica Molecular. Dessa forma, as informações espectroscópicas de um pró-fármaco são aprimoradas com os dados da Dinâmica Molecular, para a obtenção de um panorama mais completo do processo, o que melhora a avaliação da eficiência da molécula teste.

Outra situação de destaque é o reconhecimento de sítios de ligação críptico (cryptic binding sites), que são regiões alternativas da molécula para a recepção de drogas e que aumentam significativamente a eficiência da droga. A identificação desses sítios por métodos cristalográficos é muito difícil. A ferramenta mais adequada para isso é a Dinâmica Molecular. Um caso exemplar dessa utilização foi a realização da Dinâmica

Molecular do HIV integrase[4]. Nessa simulação, foi encontrado um sítio críptico que não havia sido identificado por meio de estruturas cristalográficas. Esse achado direcionou as pesquisas da Companhia Merck, resultando na produção do ratelgravir, um efetivo anti-retroviral, inibidor do HIV integrase.

O docking molecular, que é um método para a previsão da orientação e a energia de ligação entre uma molécula e seu receptor, também é aprimorado com a utilização da Dinâmica Molecular. As análises de docking considerando as moléculas rígidas e relaxadas, por meio da Dinâmica Molecular, são frequentemente muito diferentes. A aproximação entre um fármaco e a macromolécula receptora promove modificações estruturais e energéticas, em ambas as moléculas. Estas alterações podem ser determinantes na avaliação estrutural e energética dessa interação.

Os aspectos levantados a respeito da Dinâmica Molecular mostram a atual capacidade de inovação, existente nessa técnica, para a Indústria Farmoquímica Brasileira. Porém, essa capacidade é pequena frente ao potencial latente desse método. O aumento contínuo da capacidade de processamento dos computadores, o aprimoramento dos programas e dos algoritmos de cálculo, aliados ao desenvolvimento de campos de força mais elaborados, não permitem enxergar, em curto prazo, quais são os limites existentes para essa técnica. Por isso, as Indústrias Farmoquímicas que incorporem a Dinâmica Molecular na sua inovação tecnológica terão uma vantagem competitiva ímpar em médio prazo, pois, além do domínio da técnica, elas irão influenciar no seu desenvolvimento, por meio de parcerias com as universidades e os centros de pesquisa, para que a Dinâmica Molecular atenda as suas necessidades de maneira específica.

Referências

1. McCammon, J. A.; Gelin, B. R.; Karplus, M. Nature, 267, **1977**, 585-590.
2. Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz Jr., K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; J. Am. Chem. Soc. 117, **1995**, 5179-5197
3. Talley, T. T.; Yalda, S.; Ho, K-Y; Tor, Y.; Soti, F.S.; Kem, W.R.; Taylor, P. Biochemistry, 45, **2006**, 8894-8902.
4. Schames, J.R., R.H. Henchman, J.S. Siegel, C.A. Sotriffer, H. Ni, J.A. McCammon. Discovery of a Novel Binding Trench in HIV Integrase. J. Med. Chem. 47, **2004**, 1879-1881.

José R. S. Politi

Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, Brasília, DF.

e-mail: politi@unb.br

Instruções para envio de artigos para a Revista Processos Químicos

Prezado(a) autor(a),

Para que seu artigo possa entrar em nosso processo de avaliação para possível publicação na revista Processos Químicos, o mesmo deverá satisfazer as seguintes condições:

► Utilizar somente o editor Microsoft Word, numerando todas as páginas;

► Conter no máximo 40 laudas, incluindo Figuras, Tabelas, Esquemas etc;

► Conter Resumo e Abstract, ambos com até 100 palavras;

► Conter Palavras-chave e Keywords, ambos com até 3 palavras;

► Título com no máximo 20 palavras;

► Titulação do autor (créditos). Dados pessoais do autor: endereço, telefone, e-mail;

► As figuras, tabelas, esquemas etc devem ser colocadas após as referências e devidamente identificadas. Se escaneadas, devem ser em alta resolução (800 dpi/ bitmap para traços) com extensão TIF ou JPEG. As fotos ou desenhos com cor (300 dpi/grayscale) devem ser enviadas com extensão tif/jpg, para não termos problemas ao aplicá-las no padrão da Revista. Outras extensões possíveis: CDR, EPS ou CDX. No caso particular de esquemas contendo estruturas químicas, estas deverão ter sempre a mesma dimensão, para que possam ser reduzidas uniformemente. Considerar que as figuras deverão ter largura máxima de uma coluna (8,5 cm) ou, excepcionalmente, de 2 colunas (17,5 cm).

► As figuras (gráficos, esquemas, etc.) deverão ter qualidade gráfica adequada (usar somente fundo branco).

► A primeira página deverá conter o título do trabalho, nome e endereço dos autores (para a revista, a menor unidade é o departamento). Havendo autores com diferentes endereços estes deverão se seguir imediatamente ao nome de cada autor. Os autores devem ser agrupados por endereço. Indicar com asterisco(*) o autor para correspondência, colocando seu e-mail no rodapé desta página (um só e-mail). A segunda página deverá conter o título, o resumo e o abstract do trabalho;

► As referências bibliográficas deverão ser numeradas e todas citadas no final do artigo. Será utilizada a abreviatura da revista como definida no *Chemical Abstracts Service Source Index* (ver *http://www.cas.org/sent.html*). Caso a abreviatura autorizada de uma determinada revista não puder ser localizada e não for óbvio como o título deve ser abreviado, deve-se citar o título completo. Exemplos de citações:

1. Varma, R. S.; Singh, A. P.; *J. Indian Chem. Soc.* **1990**, *67*, 518.
2. Provstyanoi, M. V.; Logachev, E. V.; Kochergin, P. M.; Beilis, Y. I.; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zadev.; Khim. Khim. Tekhnol.* **1976**, *19*, 708.
3. Lemos, T. L. G.; Andrade, C. H. S.; Guimarães, A. M.; Wolter-Filho, W.; Braz-Filho, R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7*, 123;
4. Ângelo, A. C. D.; de Souza, A.; Morgon, N. H.; Sambrano, J. R.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 473.
5. Regitz, M. Em *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*; Regitz, M.; Scherer, O. J., eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1990, cap. 2.
6. Cotton, F.A.: Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley: New York, 1988.

► Espaço duplo entre linhas;

► Fonte: *Times New Roman* 12;

► Enviar uma cópia do artigo, acompanhada de carta de encaminhamento à Editoria da Revista Processos Químicos, através do site **www.rpqsenai.org.br**. Maiores informações podem ser obtidas através do endereço eletrônico *revistapq.senai@sistemafieg.org.br*.

A Revista Processos Químicos agora também está na rede.

cannes/dep

Todo o conhecimento e pesquisa que você já se acostumou a ler na Revista Processos Químicos, agora estão à sua disposição no site:

www.rpqsenai.org.br

No site, você vai encontrar todos os PDFs das revistas completas e também por artigos. Acesse e acompanhe a revista pelo site. É você o tempo todo online com a evolução dos processos químicos.

FIEG SESI SENAI IEL ICQ BRASIL

FIEG SENAI