Universidade Federal do Espírito Santo Centro de Ciências Exatas Programa de Pós-Graduação em Física

Amanda Ziviani de Oliveira

Rotações óticas CAM-B3LYP em comprimentos de onda diferentes: comparação com resultados CCSD

Vitória

2015

Amanda Ziviani de Oliveira

Rotações óticas CAM-B3LYP em comprimentos de onda diferentes: comparação com resultados CCSD

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física na área de concentração em Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Elias Jorge

Universidade Federal do Espírito Santo Centro de Ciências Exatas Programa de Pós-Graduação em Física

> Vitória 2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP) (Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Oliveira, Amanda Ziviani de, 1990-

O48r Rotações óticas CAM-B3LYP em comprimentos de onda diferentes : comparação com resultados CCSD / Amanda Ziviani de Oliveira. – 2015.

63 f. : il.

Orientador: Francisco Elias Jorge.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Conjuntos de bases gaussianas (Mecânica quântica). 2. Rotação ótica. 3. Solventes. I. Jorge, Francisco Elias. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53



"Rotações óticas CAM-B3LYP em comprimentos de onda diferentes: comparação com resultados CCSD."

Amanda Ziviani de Oliveira

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física. Aprovada por:

Prof/Dr. Sergio Emanuel Galembeck (USP) Prof. Dr. Francisco Elias Jorge (Orientador/UFES)

Prof. Dr. Paulo José Pereira de Oliveira (IFES)

Vitória-ES, 30 de outubro de 2015.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao professor Francisco Elias Jorge pela orientação, oportunidade de trabalho e conhecimento transmitido.

Ao Laboratório de Química Quântica Computacional (LQQC–Ufes).

Aos colegas do PPGFis.

Aos amigos, em especial ao Stéphane pelo apoio e compreensão.

Não por orgulho meu, mas antes por me faltar o raso de paciência, acho que sempre desgostei de criaturas que com pouco e fácil se contentam. Sou deste jeito. (João Guimarães Rosa, Grande Sertão: Veredas)

Resumo

Uma sequência hierárquica de conjuntos de bases juntamente com um funcional corrigido de longo alcance (CAM-B3LYP) foram usados para calcular rotações óticas eletrônicas em três comprimentos de onda (355,0, 589,3 e 633,0 nm) de quatorze moléculas quirais rígidas cujos valores experimentais estão disponíveis na literatura. Como os resultados mostraram ser sensíveis à qualidade do conjunto de bases, limites de conjuntos de bases completo foram estimados. Atenção especial foi dada a cinco compostos particularmente difíceis. Nestes casos, verifica-se que correções vibracionais devem ser adicionadas às rotações óticas de equilíbrio CAM-B3LYP para corrigir os sinais. Em geral, os limites dos conjuntos de bases completo relatados neste trabalho estão em boa concordância com os dados experimentais e com aqueles obtidos a um nível de teoria mais alto. Para alguns compostos, os efeitos de solvente foram considerados.

Abstract

A hierarchical sequence of basis sets along with one long-range corrected functional (CAM-B3LYP) are used to calculate electronic optical rotations at three wavelengths (355.0, 589.3, and 633.0 nm) of fourteen rigid chiral molecules whose experimental values are available in the literature. As the results show to be sensitive to the basis set quality, complete basis set limits are estimated. Special attention is given to five particularly difficult compounds. In these cases, one verifies that vibrational corrections must be added to the CAM-B3LYP equilibrium optical rotations to correct signs. In general, the complete basis set limits reported in this work are in good agreement with the experimental data and with those obtained at a higher level of theory. For some compounds, solvent effects are taken into account.

Lista de ilustrações

Figura 1 –	Moléculas 1–14: 1, methyloxirane; 2, dimethyloxirane; 3, methylthii-
	rane; 4, dimethylthiirane; 5, trans-dimethylaziridine; 6, dimethylallene;
	7, norbornenone; 8, α -pinene; 9, β -pinene; 10, cis-pinane; 11, trans-
	pinane; 12, endo-isocamphane; 13, exo-isocamphane; 14, 1,1-dimethyl-
	$4-methylenespiro[2.5] octane. \qquad . \qquad$

Lista de tabelas

Tabela 1 –	Rotações óticas (deg/(dm g/mL)) teórica e experimental em fase gasosa.	49
Tabela 2 –	Rotações óticas (deg/(dm g/mL)) CAM-B3LYP em fase gasosa e em	
	solução e experimental em fase gasos a $(\lambda$ = 589,3 nm). \ldots \ldots \ldots	52

Lista de abreviaturas e siglas

AO	Atomic orbital							
AXZP	Augmented basis set of valence X zeta quality plus polarizations functions							
CAM	Coulomb-attenuating method							
CBS	Complete basis set							
CCSD	Coupled-Cluster with single and double excitations							
cc-pVXZ	Correlation consistent polarized valence basis set of X zeta quality							
CF	Configuration functions							
DFT	Density functional theory							
ECD	Electronic circular dichroism							
GCHF	Generator coordinate HF							
GGA	Generalized-gradient approximation							
GIAO	Gauge-invariant atomic orbital							
GTF	Gaussian-type function							
HF	Hartree-Fock							
HFR	Hartree-Fock-Roothaan							
НК	Hohenberg-Kohn							

KS Kohn-Sham

- LDA Local density approximation
- LSDA Local-spin-density approximation
- MO Molecular orbital
- OR Optical rotation
- PCM Polarizable continuum model
- SCF Self-consistent field
- STF Slater-type function
- SO Spin-orbital
- TDDFT Time-dependent DFT
- ZPVC Zero-point vibrational correction

Sumário

	Introdução	14
I	MÉTODOS <i>AB INITIO</i> E TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	17
1	MÉTODOS AB INITIO E TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSI-	
	DADE	18
1.1	Introdução	18
1.2	Método de Hartree	18
1.3	Método Hartree-Fock para moléculas	21
1.4	Método Hartree-Fock-Roothaan	26
1.5	Teoria do funcional da densidade	29
н	BASES E FUNÇÕES DE BASE	36
2	BASES E FUNÇÕES DE BASE	37
2.1	Introdução	37
2.2	Orbitais hidrogenoides	38
2.3	Funções Tipo Slater	38
2.4	Funções Tipo Gaussianas	40
2.5	Conjunto de Bases Mínimo	40
2.6	Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido	41
2.7	Bases de Valência	41

2.8	Base de Valência Separada	42
2.9	Funções de Polarização	42
2.10	Funções Difusas	43
2.11	Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado	44
ш	ROTAÇÕES ÓTICAS CAM-B3LYP EM COMPRIMEN-	
	TOS DE ONDA DIFERENTES	45
3	ROTAÇÕES ÓTICAS CAM-B3LYP EM COMPRIMENTOS DE ONDA	4
•		
	DIFERENTES	40
3.1	Introdução	46
3.2	Detalhes Computacionais	47
3.3	Resultados e Discussão	48
	Conclusões	54
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

Introdução

Moléculas quirais apresentam atividade ótica. Como em qualquer frequência, enantiômeros de uma molécula quiral exibem rotação ótica (*optical rotation*, OR) eletrônica de igual magnitude e sinais opostos, é possível determinar a configuração absoluta de uma molécula quiral a partir de medidas de OR. Para isso, faz-se necessário ter uma metodologia confiável que relaciona atividade ótica e estrutura molecular.

Polavarapu [1] publicou os primeiros cálculos *ab initio* de rotação ótica, então em 2000, Cheeseman e colaboradores [2], estudando o efeito de conjuntos de bases diferentes em cálculos de OR de (S)-methyloxirane e (R,R)-dimethylthiirane, verificaram que a qualidade do conjunto de bases bem como a adição de funções difusas ao conjunto de bases são cruciais para melhorar a concordância entre teoria e experimento. Três anos depois, aos níveis Hartree-Fock (HF), teoria do funcional da densidade (density functional theory, DFT) e coupled-cluster, as ORs de 13 moléculas na linha D do sódio foram calculadas [3] e comparadas com o experimento. O desempenho dos dois métodos correlacionados superou o método HF. Este é considerado o primeiro estudo sistemático mostrando a importância de usar função de onda correlacionada em cálculos de OR. A influência da correlação eletrônica em propriedades óticas de sistemas moleculares grandes foi verificada posteriormente [4–11].

A DFT dependente do tempo (*time-dependent* DFT, TDDFT) [12, 13] é uma ferramenta poderosa em cálculos de energia de transição e propriedades de estados excitados porque representa o melhor compromisso entre precisão e custo computacional. Os resultados dependem consideravelmente do funcional de troca-correlação escolhido. Mesmo assim, a TDDFT tem sido aplicada com sucesso em cálculos de OR [14–19] e dicroísmo circular eletrônico (*electronic circular dichroism*, ECD) [20–23] de vários compostos.

Contudo, na literatura, ainda se encontram vários exemplos de discordância entre sinais e/ou magnitudes de OR teórica e experimental. Essas discrepâncias têm sido atribuídas à negligência de alguns efeitos, a saber: interação soluto solvente [24], correção vibracional [25, 26] e mais altas ordens de correlação eletrônica [27]. Verifica-se que em média as correções vibracionais são cerca de 20% da OR de equilíbrio calculada. Outras razões de divergência são atribuídas aos conjuntos de bases empregados.

Conjuntos de bases padrões para calcular OR, em alguns casos fornecem sinais diferentes para o mesmo composto. Então, é importante realizar cálculos de OR para mais de um comprimento de onda de luz incidente para atribuir uma configuração absoluta a um composto. Para isso, faz-se necessário ter conjuntos de bases que sejam capazes de fornecerem resultados com a mesma qualidade para comprimentos de onda diferentes.

Recentemente, Jorge e colaboradores [28], estudando os espectros ECD de oito alquenos, verificaram que o desempenho do funcional CAM-B3LYP foi consideravelmente mais preciso que aquele do funcional B3LYP e que o tamanho do conjunto de bases teria apenas um efeito marginal. Conclusões semelhantes foram anteriormente relatadas para outros compostos [14,20]. Com isto em mente, decidimos testar a precisão que pode ser atingida com o funcional CAM-B3LYP juntamente com uma sequência hierárquica de conjuntos de bases na determinação da OR de algumas moléculas notoriamente difíceis.

Neste trabalho, a TDDFT em combinação com os conjuntos de bases aumentados de qualidades dupla, tripla, quádrupla e quíntupla zeta de valência mais funções de polarização (AXZP, X = D, T, Q e 5) [29–31] para os elementos de H até Ar foram empregados para computar a OR específica em três comprimentos de onda (355,0, 589,3 e

633,0 nm) de 14 moléculas quirais rígidas [32]. Essas moléculas foram escolhidas porque existem valores experimentais disponíveis. Os resultados foram comparados com dados teórico e experimental disponíveis na literatura. Ênfase foi dada para a dependência da OR com o tamanho do conjunto de bases. Para sete moléculas, efeitos de solventes foram

estimados.

Parte I

Métodos ab initio e Teoria do Funcional da

Densidade

Métodos *ab initio* e Teoria do Funcional da Densidade

1.1 Introdução

Neste Capítulo é apresentado o formalismo do método HF, que usa a aproximação de campo central para simplificar a equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons. Esta aproximação, baseia-se no movimento de um elétron sob a influência de um potencial efetivo de simetria esférica criado pelo núcleo e demais elétrons. Os fundamentos da teoria do funcional da densidade, uma alternativa aos métodos *ab initio*, que utiliza o conceito de densidade de probabilidade eletrônica, considera a correlação eletrônica e, em geral, demanda menos tempo computacional que métodos *ab initio* correlacionados, são discutidos.

1.2 Método de Hartree

O operador Hamiltoniano, considerando um núcleo puntiforme e infinitamente pesado, para um átomo de n elétrons é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ij}},$$
(1.1)

onde o primeiro termo em (1.1) é o operador energia cinética para o *i*-ésimo elétron, o segundo termo é a energia potencial de atração entre o *i*-ésimo elétron e o núcleo de carga Ze'. Para um átomo neutro, Z = n. O último termo é a energia potencial de interação intereletrônica. A restrição j > i evita a contagem dupla de cada repulsão intereletrônica

e evita termos como e'^2/r_{ii} . Note que $e'^2 \equiv e^2/4\pi\epsilon_0$. A interação spin-órbita e outras correções menores foram omitidas do operador Hamiltoniano acima [33].

Devido ao termo de repulsão intereletrônica e'^2/r_{ij} , a equação de Schrödinger não é separável. Em 1928, Hartree propôs que a função de onda total de um átomo de muitos elétrons fosse aproximada por um simples produto de orbitais atômicos (*atomic orbitals*, AOs) [34]

$$\varphi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1)g_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots g_n(r_n, \theta_n, \phi_n), \qquad (1.2)$$

onde $g_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$ é a função associada ao *i*-ésimo elétron, sendo aproximada pelo produto de um fator radial e um harmônico esférico

$$g_i = h_i(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i).$$

$$(1.3)$$

Cada g é uma autofunção de um operador monoeletrônico. Para o i-ésimo elétron

$$\hat{O}_i |g_i\rangle = \epsilon_i |g_i\rangle, \qquad i = 1, 2, \dots, n,$$
(1.4)

onde o autovalor ϵ_i é a energia de um elétron para $|g_i\rangle$ e é chamado de energia orbital. O operador monoeletrônico [35] é dado por

$$\hat{O}_{i} = -\frac{\hbar^{2}}{2m_{e}} \sum_{i=1}^{n} \nabla_{i}^{2} - \sum_{i=1}^{n} \frac{Ze'^{2}}{r_{i}} + V_{i}, \qquad (1.5)$$

onde os primeiros dois termos constituem o Hamiltoniano de um átomo hidrogenoide e V_i é a energia potencial Coulombiana devido a interação do *i*-ésimo elétron com os demais elétrons do átomo.

A energia potencial média de repulsão entre um elétron em $|g_i\rangle$ e um em $|g_j\rangle$ é dada por

$$V_{ij} = \mathbf{e}^{\prime 2} \int \frac{|g_i\rangle |g_j\rangle}{r_{ij}} dv_j, \qquad (1.6)$$

onde dv_j é um elemento infinitesimal de volume em coordenadas esféricas. O número de integrais V_{ij} é igual ao número de elétrons que interagem com o *i*-ésimo elétron. Dessa forma

$$V_i = \mathbf{e}^{\prime 2} \sum_{j \neq i}^n \int \frac{|g_i\rangle |g_j\rangle}{\mathbf{r}_{ij}} dv_j.$$
(1.7)

Substituindo (1.7) em (1.5), obtém-se

$$\hat{O}_{i} = -\frac{\hbar^{2}}{2m_{e}} \sum_{i=1}^{n} \nabla_{i}^{2} - \sum_{i=1}^{n} \frac{Ze'^{2}}{r_{i}} + e'^{2} \sum_{j \neq i}^{n} \int \frac{|g_{i}\rangle |g_{j}\rangle}{r_{ij}} dv_{j}.$$
(1.8)

A partir das equações (1.4) e (1.8), determina-se g_i , que depende dos demais orbitais. Este procedimento, aplica-se a cada orbital. Portanto, inicialmente escolhe-se um conjunto arbitrário de orbitais g_1, g_2, \ldots, g_n , onde cada orbital depende de um parâmetro variacional. Para cada elétron, usa-se os orbitais considerados para calcular o potencial que aparece em (1.7) e, a seguir, constrói-se o operador de (1.8). Resolve-se (1.4) para cada elétron e obtém-se um novo conjunto de orbitais $g_1^1, g_2^1, \ldots, g_n^1$. Repete-se o procedimento até obter um conjunto de orbitais $g_1^{k+1}, g_2^{k+1}, \ldots, g_n^{k+1}$, que dentro de uma precisão préestabelecida, seja igual ao conjunto de orbitais $g_1^k, g_2^k, \ldots, g_n^k$ utilizado no passo precedente. Esse conjunto de orbitais final fornece a função de onda total de campo autoconsistente (*self-consistent field*, SCF) de Hartree.

Para determinar a energia atômica na aproximação SCF, parece natural fazer a soma das energias orbitais $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \ldots + \epsilon_n$, o que não é correto. Calculando a energia do orbital ϵ_1 , iterativamente resolve-se a equação de Schrödinger de um elétron (1.8). A energia potencial em (1.8) inclui, numa média, a energia das repulsões entre os elétrons 1 e 2, 1 e 3, ..., 1 e *n*. Quando se resolve para ϵ_2 , a equação de Schrödinger de um elétron inclui repulsões entre os elétrons 2 e 1, 2 e 3, ..., 2 e *n*. Portanto, $\sum_i \epsilon_i$, contará cada repulsão intereletrônica duas vezes. Para obter a expressão da energia total *E* do átomo, deve-se fazer

$$E = \sum_{i=1}^{n} \epsilon_{i} - e^{\prime 2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} \iint \frac{|g_{i}(i)|^{2} |g_{j}(j)|^{2}}{r_{ij}} dv_{i} dv_{j},$$

$$= \sum_{i} \epsilon_{i} - \sum_{i} \sum_{j>i} J_{ij},$$
(1.9)

onde as repulsões médias dos elétrons nos orbitais (1.2) foram subtraídas da soma das energias orbitais e a notação J_{ij} foi usada para representar as integrais de Coulomb [33].

1.3 Método Hartree-Fock para moléculas

Embora a teoria de Hartree tenha dado alguma atenção ao spin e ao princípio de Pauli ao colocar não mais que dois elétrons em cada orbital espacial, qualquer aproximação para a função de onda verdadeira deveria incluir explicitamente o spin e deveria ser antissimétrica para a troca de dois elétrons quaisquer. Então, em vez de orbitais espaciais, devem-se usar spin-orbitais (*spin-orbitals*, SOs) e considerar uma combinação linear antissimétrica de produtos de SOs. Isso foi proposto simultaneamente em 1930 por Fock [36] e Slater [37]. Um cálculo SCF que utiliza SOs antissimétrizados é chamado cálculo HF.

As equações diferenciais para determinar os orbitais HF têm a mesma forma geral que (1.4)

$$\hat{F} | u_i \rangle = \epsilon_i | u_i \rangle, \qquad i = 1, 2, \dots, n,$$

$$(1.10)$$

onde u_i é o *i*-ésimo SO, o operador \hat{F} , chamado de operador de Fock, é o Hamiltoniano HF efetivo e o autovalor ϵ_i é a energia do SO *i*. Contudo, o operador \hat{F} possui termos extras quando comparado com o Hamiltoniano efetivo de Hartree dado por (1.5). A expressão da energia HF total do átomo envolverá as integrais de troca K_{ij} em adição as integrais que ocorrem na expressão (1.9). Os princípios de cálculos SCF moleculares são essencialmente os mesmos que os usados em cálculos SCF atômicos. Neste trabalho, somente as configurações de subcamadas fechadas serão consideradas. Para subcamadas abertas, as fórmulas são mais complicadas. Para calcular a energia e outras propriedades moleculares a partir da função de onda HF, integrais da forma $\langle D'|\hat{A}|D\rangle$, onde D' e D são determinantes de Slater [38] de SOs ortonormais e \hat{A} é um operador, devem ser computadas.

A função de onda molecular HF é escrita como um produto antissimetrizado de SOs, cada SO u_i é um produto de um orbital espacial θ_i e uma função de spin σ_i , sendo σ_i igual a α ou β . Portanto, tem-se $u_i = \theta_i \sigma_i$ e $\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle = \delta_{ij}$, onde $\langle u_i(1) | u_j(1) \rangle$ envolve a soma sobre as coordenadas de spin do elétron 1 e uma integração sobre suas coordenadas espaciais. Se u_i e u_j têm funções de spin diferentes, então, a ortogonalidade de u_i e u_j é assegurada. Se u_i e u_j tem a mesma função de spin, então, a ortogonalidade é devido aos orbitais espaciais θ_i e θ_j . Para um sistema de n elétrons, D é dado por

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \cdots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \cdots & u_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \cdots & u_n(n) \end{vmatrix}.$$
 (1.11)

O operador \hat{A} tipicamente possui a forma

$$\hat{A} = \sum_{i} \hat{a}_i + \sum_{j} \sum_{i>j} \hat{b}_{ij}, \qquad (1.12)$$

onde o operador de um elétron \hat{a}_i envolve somente operadores coordenadas e momento do elétron i e o operador de dois elétrons \hat{b}_{ij} envolve operadores coordenadas e momentos dos elétrons i e j.

A expressão para a energia molecular eletrônica HF é dada pelo teorema variacional, $E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} | D \rangle, \text{ onde } D \text{ é um determinante de Slater da função de onda HF}, \hat{H}_{el} \text{ e}$ V_{NN} são os operadores eletrônico e nuclear, respectivamente. Uma vez que V_{NN} não envolve coordenadas eletrônicas e D é normalizado, tem-se $\langle D|V_{NN}|D\rangle = V_{NN} \langle D|D\rangle = V_{NN}$. O operador \hat{H}_{el} é a soma dos operadores de um elétron \hat{a}_i e de dois elétrons \hat{b}_{ij} ; assim tem-se $\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{a}_i + \sum_j \sum_{i>j} \hat{b}_{ij}$, onde $\hat{a}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{i\alpha}$ e $\hat{b}_{ij} = 1/r_{ij}$, em unidades atômicas. O Hamiltoniano \hat{H}_{el} é o mesmo que o Hamiltoniano \hat{H} para um átomo, exceto que $\sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{i\alpha}$ substitui Z/r_i em \hat{a}_i . Portanto, a energia HF de uma molécula diatômica ou poliatômica com subcamadas fechadas é dada por

$$E_{HF} = 2\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}, \qquad (1.13)$$

$$H_{ii}^{\text{core}} = \langle \varphi_i(1) | \hat{H}^{\text{core}}(1) | \varphi_i(1) \rangle = \left\langle \varphi_i(1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right| \varphi_i(1) \right\rangle, \quad (1.14)$$

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1)\varphi_j(2) \right\rangle, \quad K_{ij} = \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(1)\varphi_i(2) \right\rangle, \quad (1.15)$$

onde o símbolo do operador de um elétron foi trocado de \hat{a}_1 para $\hat{H}^{core}(1)$. O Hamiltoniano $\hat{H}^{core}(1)$ omite as interações do elétron 1 com os outros elétrons. As somas sobre $i \in j$ são sobre os n/2 orbitais espaciais ocupados φ_i dos n elétrons da molécula. Nas integrais de Coulomb J_{ij} e de troca K_{ij} , a integração é sobre as coordenadas espaciais dos elétrons 1 e 2.

O método HF procura por orbitais que minimizam a integral variacional E_{HF} . Cada orbital molecular (molecular orbital, MO) é considerado ortonormalizado: $\langle \varphi_i(1) | \varphi_j(1) \rangle = \delta_{ij}$. Pode-se pensar que uma energia mais baixa poderá ser obtida caso a restrição de ortogonalidade seja omitida, mas isso não ocorre [39]. Uma função de onda antissimétrica de subcamada fechada é um determinante de Slater. Propriedades de determinantes podem ser usadas para mostrar que um determinante de Slater de orbitais não ortogonais é igual a um determinante de Slater cujos orbitais foram ortogonalizados pelo procedimento de Schmidt ou por qualquer outro [33]. De fato, o requisito de antissimetria remove a não ortogonalidade dos orbitais.

A derivação da equação que determina os φ_i 's ortonormais que minimiza E_{HF} é complicada e será omitida [40]. Os MOs HF de subcamadas fechadas ortogonais satisfazem

$$\hat{F}(1) |\varphi_i(1)\rangle = \epsilon_i |\varphi_i(1)\rangle, \qquad (1.16)$$

em unidades atômicas \hat{F} é

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} \left[2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right], \qquad (1.17)$$

$$\hat{H}^{\text{core}}(1) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}, \qquad (1.18)$$

onde os operadores de Coulomb \hat{J}_{j} e de troca \hat{K}_{j} são definidos por

$$\hat{J}_{j}f(1) = f(1) \int |\varphi_{1}(2)|^{2} \frac{1}{r_{12}} dv_{2}, \qquad (1.19)$$

$$\hat{K}_j f(1) = \varphi_j(1) \int \frac{\varphi_j^*(2) f(2)}{r_{12}} dv_2, \qquad (1.20)$$

onde f é uma função arbitrária e as integrais são definidas sobre todo o espaço.

O primeiro termo a direita de (1.18) é o operador para a energia cinética de um elétron. O segundo termo é o operador energia potencial para as atrações entre um elétron e os núcleos. O operador de Coulomb $\hat{J}_j(1)$ é a energia potencial de interação entre o elétron 1 e uma nuvem eletrônica com densidade $-|\varphi_j(2)|^2$. O fator 2 em (1.17) ocorre porque existem dois elétrons em cada orbital espacial. O operador de troca não tem uma interpretação física simples, mas surge a partir da restrição da função de onda total ser antissimetrizada com respeito à troca de elétrons. O operador de troca está ausente nas equações de Hartree (1.4). Os MOs HF φ_i em (1.16) são autofunções do mesmo operador \hat{F} , cujos autovalores são as energias orbitais ϵ_i .

O operador Hamiltoniano e a função de onda verdadeira envolvem as coordenadas de todos \mathbf{n} elétrons. O operador $\hat{\mathbf{F}}$ é um operador de um elétron (isto é, envolve as coordenadas de somente um elétron) e (1.16) é uma equação diferencial de um elétron. Isso foi indicado em (1.16) escrevendo $\hat{\mathbf{F}} \in \boldsymbol{\varphi}_i$ como funções das coordenadas do elétron 1. Obviamente as coordenadas de qualquer elétron poderiam ser usadas. O operador $\hat{\mathbf{F}}$ é peculiar no sentido que depende apenas de suas próprias autofunções [ver (1.16) a (1.20)], que não são conhecidas inicialmente. Assim, as equações HF devem ser resolvidas por um processo iterativo.

Para obter a expressão das energias orbitais ϵ_i , aplica-se $\langle \varphi_i(\mathbf{1}) |$ em (1.16). Utilizando a propriedade de ortonormalidade, obtém-se

$$\epsilon_{i} = \left\langle \varphi_{i}(1) \left| \hat{H}^{\text{core}}(1) \left| \varphi_{i}(1) \right\rangle + \sum_{j} \left[2 \left\langle \varphi_{i}(1) \left| \hat{J}_{j}(1) \right| \varphi_{i}(1) \right\rangle - \left\langle \varphi_{i}(1) \left| \hat{K}_{j}(1) \right| \varphi_{i}(1) \right\rangle \right],$$

$$\epsilon_i = H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}),$$
 (1.21)

onde H_{ii}^{core} , $J_{ij} \in K_{ij}$ são definidos em (1.14) e (1.15).

Somando (1.21) sobre os n/2 orbitais ocupados, obtém-se

$$\sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{\text{core}} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}).$$
(1.22)

Resolvendo essa equação para $\sum_{i} H_{ii}^{core}$ e substituindo o resultado em (1.13), obtém-se a energia HF total em termos de ϵ_i

$$E_{HF} = 2\sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}.$$
 (1.23)

Como existem apenas dois elétrons por MO, a quantidade $2\sum_{i} \epsilon_{i}$ é a soma das energias orbitais e a subtração da soma dupla em (1.23) evita a contagem dupla de cada repulsão intereletrônica.

1.4 Método Hartree-Fock-Roothaan

Um desenvolvimento que tornou possível o cálculo de funções de onda SCF precisas a um custo computacional baixo foi proposto por Roothaan [41], que consiste em expandir os orbitais espaciais φ_i como combinações lineares de um conjunto de funções de base conhecidas χ_s ,

$$\varphi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s. \tag{1.24}$$

Para representar corretamente os MOs, as funções de base χ_s devem formar um conjunto completo, isto é, ter um número infinito de funções de base. Na prática, deve-se usar um número finito **b** de funções de base. Se **b** é suficientemente grande e as funções χ_s são criteriosamente escolhidas, podem-se representar os MOs com erros pequenos. A fim de evitar confusão, usam-se as letras r, s, $t \in u$ para rotular as funções de base χ e as letras $i, j, k \in l$ para rotular os MOs φ .

Substituindo a expansão (1.24) nas equações HF (1.16), obtém-se

$$\sum_{s} c_{si} \hat{F} \chi_{s} = \epsilon_{i} \sum_{s} c_{si} \chi_{s}.$$
(1.25)

Multiplicando por χ_r^* e integrando, têm-se as equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)

$$\sum_{s=1}^{b} c_{si} (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b.$$
 (1.26)

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle$$
, $S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle$. (1.27)

As equações (1.26) formam um conjunto de b equações homogêneas lineares simultâneas nas b incógnitas c_{si} (s = 1, 2, ..., b), que descrevem o MO φ_i em (1.24). Para uma solução não trivial, tem-se

$$\det(F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0. \tag{1.28}$$

Esta é a equação secular cujas raízes dão as energias orbitais ϵ_i . As equações HFR (1.26) devem ser resolvidas através de um processo iterativo, uma vez que as integrais F_{rs} dependem dos orbitais φ_i , os quais por sua vez dependem dos coeficientes desconhecidos c_{si} .

Inicia-se com um conjunto de MOs ocupados da forma de (1.24). Esse conjunto inicial de MOs é usado para calcular o operador \hat{F} a partir das equações (1.17) até (1.20). Então, os elementos de matriz (1.27) são calculados e a equação secular (1.28) é resolvida para dar um conjunto inicial de ϵ_i 's. Esses ϵ_i 's são usados para resolver (1.26) para dar um conjunto de coeficientes melhorado, isto é, um conjunto de MOs melhorados, os quais são usados para calcular um \hat{F} melhorado, e assim por diante. O procedimento é repetido até não ocorrerem melhoramentos nos coeficientes dos MOs e nas energias de um ciclo para o próximo, dentro de uma precisão previamente estabelecida.

Para resolver as equações HFR (1.26), primeiro expressam-se os elementos de matriz F_{rs} em termos das funções de base χ ,

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{F}(1) | \chi_s(1)
angle$$
 ,

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{H}^{core}(1) | \chi_s(1) \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} \left[2 \langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) \chi_s(1) \rangle - \langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) \chi_s(1) \rangle \right].$$
(1.29)

Substituindo f por χ_s em (1.19) e integrando sobre todas as coordenadas do elétron 1, obtém-se:

$$\hat{J}_{j}(1)\chi_{s}(1) = \chi_{s}(1) \int \frac{\varphi_{j}^{*}(2)\varphi_{j}(2)}{r_{12}} dv_{2} = \chi_{s}(1) \sum_{t} \sum_{u} c_{tj}^{*} c_{uj} \int \frac{\chi_{t}^{*}(2)\chi_{u}(2)}{r_{12}} dv_{2}.$$
(1.30)

Multiplicando por $\chi_r^*(1)$ e integrando sobre todas as coordenadas do elétron 1, obtém-se

$$\langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) \chi_s(1) \rangle = \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \iint \frac{\chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2,$$

$$\langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) \chi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (rs|tu),$$
 (1.31)

onde a integral de repulsão de dois elétrons é definida como

$$(rs|tu) = \iint \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}}dv_1dv_2.$$
(1.32)

A notação de (1.32) não deve ser interpretada como uma integral de recobrimento.

Analogamente, substituindo f por χ_s em (1.20), obtém-se

$$\langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) \chi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (ru|ts).$$
 (1.33)

Substituindo (1.33) e (1.31) em (1.29) e mudando a ordem da somatória, encontra-se a expressão desejada para F_{rs} em termos das integrais sobre as funções de base χ

$$F_{rs} = H_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^{b} \sum_{u=1}^{b} P_{tu} \left[(rs|tu) - \frac{1}{2} (ru|ts) \right], \qquad (1.34)$$

$$P_{tu} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj}, \qquad t, u = 1, 2, \dots, b.$$
(1.35)

As quantidades P_{tu} são chamadas de elementos da matriz densidade. Substituindo a expansão (1.24) na função densidade de probabilidade eletrônica $\rho(x,y,z) = \sum_j n_j |\varphi_j|^2$ para uma molécula de subcamadas fechadas [42], obtém-se

$$\rho = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \varphi_j^* \varphi_j = \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{rs} \chi_r^* \chi_s.$$
(1.36)

Para expressar a energia HF em termos das integrais sobre as funções de base χ , primeiro resolve (1.22) para $\sum_{i} \sum_{j} (2J_{ij} - K_{ij})$ e, então, substitui o resultado em (1.23) para obter

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i + \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + V_{NN}.$$

Usando a expansão (1.24) tem-se

$$H_{ii}^{\text{core}} = \langle \varphi_i | \hat{H}^{\text{core}} | \varphi_i \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle \chi_r | \hat{H}^{\text{core}} | \chi_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{\text{core}}.$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{b} \sum_{s=1}^{b} P_{rs} H_{rs}^{core} + V_{NN}.$$
 (1.37)

No procedimento de Roothaan quanto maior for o conjunto de funções de base χ_s , maior será o grau de flexibilidade na expansão dos SOs e menor será o valor esperado da energia total.

1.5 Teoria do funcional da densidade

Métodos *ab initio* sempre começam com a aproximação HF, em que as equações HF são primeiro resolvidas para obter SOs, que podem ser usados para construir funções de configuração (*configuration functions*, CF). Atualmente, os métodos interação de configuração (*configuration interaction*, CI), a teoria de perturbação de Møller–Plesset de segunda ordem (*second-order pertubation theory Møller-Plesset*, MP2) e o método CC com excitações simples, duplas e triplas (CC *with single, double and triple excitations*, CCSDT) são largamente usados por químicos teóricos. Entretanto, eles têm limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes em moléculas contendo muitos átomos [43].

Uma alternativa aos métodos CI, MP2 e CCSDT é a DFT. Em contraste aos métodos *ab initio* que usam CF, a DFT começa com o conceito de densidade de probabilidade eletrônica. Uma razão para a crescente popularidade da DFT, que considera em parte a correlação eletrônica, é que demanda menos tempo computacional pelo fato de transformar um sistema de 3N graus de liberdade em apenas 3 graus de liberdade. Esta é a vantagem. Entretanto, só é possível calcular a energia para o estado fundamental. A DFT conduz a resultados em boa concordância com os experimentais a um custo computacional ao nível do método HF.

A ideia básica da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade de probabilidade total, ρ [44,45]. Para um sistema de n elétrons, $\rho(\vec{r})$ denota a densidade eletrônica total num ponto \vec{r} do espaço. A energia eletrônica E é dita ser um funcional da densidade eletrônica, representada por $E[\rho]$, no sentido que para uma dada função $\rho(\vec{r})$ existe uma única energia correspondente.

O conceito de um funcional da densidade para a energia foi a base de alguns modelos úteis, como o modelo de Thomas-Fermi [46]. Entretanto, foi apenas após 1964 que uma prova final foi dada por Hohenberg e Kohn que a energia e todas as outras propriedades eletrônicas do estado fundamental são unicamente determinadas pela densidade eletrônica. Infelizmente, o teorema de Hohenberg-Kohn [47] não esclarece nada a respeito da variação da energia com a densidade. Este afirma somente que tal funcional existe. O passo sucessivo no desenvolvimento da DFT vem com a derivação de um conjunto de equações de um elétron a partir das quais, em teoria, pode-se obter a densidade eletrônica ρ .

Nesta Seção, trataremos exclusivamente de sistemas cujos elétrons emparelhados possuem os mesmos orbitais espaciais de um elétron (como na teoria HF restrita). Kohn e Sham mostraram que a energia eletrônica exata do estado fundamental de um sistema de n elétrons [48] pode ser escrita como

$$E[\rho] = -e^{\prime 2} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(\vec{r}_{1})}{r_{1\alpha}} d\vec{r}_{1} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{e}} \sum_{i=1}^{n} \langle \theta_{i}^{KS}(\vec{r}_{1}) | \nabla_{1}^{2} | \theta_{i}^{KS}(\vec{r}_{1}) \rangle + \frac{e^{\prime 2}}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_{1})\rho(\vec{r}_{2})}{r_{12}} d\vec{r_{1}} d\vec{r_{2}} + E_{xc}[\rho], \qquad (1.38)$$

onde $\theta_i^{KS}(\vec{r})$ são os orbitais espaciais Kohn-Sham (KS) de um elétron. O primeiro termo em (1.38) representa a atração núcleo-elétron com a soma sobre todos os n núcleos com índice α e número atômico Z_{α} . O segundo termo representa a energia cinética dos elétrons. O terceiro termo representa a interação de Coulomb entre a distribuição de carga total (somada sobre todos os orbitais) em $\vec{r_1} \in \vec{r_2}$. O último termo $E_{xc}[\rho]$ é a energia de trocacorrelação do sistema que também é um funcional da densidade e considera todas as interações elétron-elétron não clássicas. Destes termos, apenas o último não se sabe como obtê-lo exatamente. Embora o teorema HK diga que $E \in E_{xc}$ devem ser funcionais da densidade eletrônica, nada se sabe sobre a forma analítica exata de E_{xc} , então, utilizam-se formas aproximadas para ele.

A densidade de carga ρ do estado fundamental da molécula é dada por

$$\rho = \sum_{i=1}^{n} |\theta_i^{KS}|^2, \tag{1.39}$$

onde θ_i^{KS} são os orbitais KS encontrados ao se resolver as equações KS que podem ser resolvidas aplicando o princípio variacional para a energia dos elétrons E com a densidade de carga dada por (1.39). As equações KS para os orbitais de um elétron $\theta_i^{KS}(\vec{r})$ possuem a forma

$$v_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}.$$
(1.40)

Caso E_{xc} seja conhecida, v_{xc} pode ser prontamente obtido. A importância dos orbitais KS é que eles permitem que ρ seja computado a partir de (1.39). As equações KS são resolvidas de maneira autoconsistente. Inicialmente a densidade de carga ρ é escolhida (para sistemas moleculares frequentemente usa-se uma superposição de densidades atômicas). Usando alguma função aproximada, que é fixada em todas as iterações, para a dependência funcional de $E_{\rm xc}$ com a densidade ρ , calcula-se $v_{\rm xc}$ como função de \vec{r} . Resolve-se o conjunto de equações KS a fim de obter um conjunto inicial de orbitais KS. Esse conjunto é usado para computar uma densidade melhorada a partir de (1.39), e o processo é repetido até que a densidade de probabilidade e a energia de troca-correlação tenham convergido. A energia eletrônica é então encontrada a partir de (1.38).

Os orbitais θ_i^{KS} de cada iteração podem ser encontrados numericamente ou podem ser expressos em termos de um conjunto de funções de base. No último caso, resolvem-se as equações KS para encontrar os coeficientes da expansão do conjunto de bases. Como no método HF, uma variedade de conjuntos de funções de base pode ser usada.

O funcional de energia de troca-correlação tem sido alvo de esquemas diferentes para obter sua forma aproximada. A principal fonte de erro na DFT surge da natureza aproximativa de E_{xc} . Na aproximação de densidade local (*local density aproximation*, LDA)

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}, \qquad (1.41)$$

onde $\epsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca-correlação de um elétron, num gás de elétrons homogêneo, com densidade eletrônica ρ constante. Num gás de elétrons homogêneo hipotético, um número infinito de elétrons viaja através de um espaço de volume infinito, onde há uma distribuição contínua e uniforme de carga positiva para manter a eletroneutralidade.

A expressão acima para a energia de troca-correlação é nitidamente uma aproximação, uma vez que cargas positivas e cargas negativas não estão uniformemente distribuídas em moléculas. A fim de considerar a não homogeneidade da densidade eletrônica, frequentemente, uma correção não local envolvendo o gradiente de ρ na energia de troca-correlação de (1.41) é adicionada.

Para moléculas com camada aberta e geometrias moleculares próximas à dissociação, a aproximação de densidade de spin local (*local-spin-density approximation*, LSDA) conduz a resultados melhores que a LDA. Na LDA, elétrons com spins opostos emparelhados um com o outro têm o mesmo orbital espacial KS, enquanto a LSDA permite tais elétrons terem diferentes orbitais KS espaciais. Ambas as aproximações baseiam-se no modelo de gás de elétron uniforme, que é apropriado para um sistema em que ρ varia pouco com a posição. A LSDA lida separadamente com as densidades eletrônicas $\rho^{\alpha}(\vec{r})$ (elétrons de spin- α) e $\rho^{\beta}(\vec{r})$ (elétrons de spin- β). Funcionais que vão além da LSDA têm como objetivo corrigir a LSDA devido a variação da densidade eletrônica com a posição. Isso é feito adicionando os gradientes de $\rho^{\alpha}(\vec{r})$ e $\rho^{\beta}(\vec{r})$ ao integrando

$$E_{xc}^{GGA}\left[\rho^{\alpha}(\vec{r}),\rho^{\beta}(\vec{r})\right] = \int f\left(\rho^{\alpha}(\vec{r}),\rho^{\beta}(\vec{r}),\vec{\nabla}\rho^{\alpha}(\vec{r}),\vec{\nabla}\rho^{\beta}(\vec{r})\right)d\vec{r},\qquad(1.42)$$

onde f é alguma função das densidades de spin e de seus gradientes. As letras GGA significam aproximação do gradiente generalizado (generalized-gradient approximation, GGA). O funcional $E_{xc}^{GGA}[\rho^{\alpha}(\vec{r}),\rho^{\beta}(\vec{r})]$ é usualmente separado em integrais de troca e de correlação, os quais são modelados separadamente:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}.$$
 (1.43)

Alguns funcionais de troca E_x de gradiente generalizado comumente usados são os de Perdew e Wang de 1986 (PW86) [49] e o de Becke de 1988 (B) [50]. A forma explícita do funcional de troca B é

$$E_{x}^{B} = E_{x}^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^{\sigma})^{4/3} \chi_{\sigma}^{2}}{1 + 6b \chi_{\sigma} \ln (\chi_{\sigma} + (\chi_{\sigma}^{2} + 1)^{1/2})} d\vec{r}, \qquad (1.44)$$

onde $\chi_{\sigma} \equiv |\vec{\nabla} \rho^{\sigma}| / (\rho^{\sigma})^{4/3}$ e **b** é um parâmetro empírico cujo valor é 0,0042 em unidades atômicas, que foi determinado ajustando as energias HF de troca conhecidas de vários átomos, e

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int [(\rho)^{4/3} + (\rho^{\beta})^{4/3}] d\vec{r}.$$
 (1.45)

Funcionais de correlação de gradiente generalizado E_c comumente usados incluem o de Lee-Yang-Parr (LYP) [51], que inclui ambos os termos local e não local, o de correlação de Perdew (P86) [52] e o de correlação de gradiente corrigido de Perdew-Yang de 1991 (PW91) [53]. Um funcional GGA frequentemente usado é o BP86, composto por B para E_x e P86 para E_c [54].

Funcionais de troca-correlação híbridos são largamente usados. A ideia básica por trás dos funcionais híbridos é misturar o funcional de energia de troca calculado a partir de algum método SCF com aqueles obtidos a partir da DFT a fim de melhorar o desempenho. Por exemplo, o funcional híbrido B3LYP [55] (onde o 3 indica um funcional de três parâmetros), idealizado em 1993, é definido como

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_x E_x^B + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} + a_0 E_x^{exact}, \quad (1.46)$$

onde E_c^{VWN} é o funcional de correlação de Vosko, Wilk, e Nusair [56]. Os valores dos parâmetros $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ foram ajustados para fornecerem energias de atomização molecular em boa concordância com os resultados experimentais. E_x^{exact} usa uma definição de HF para E_x e é dado por

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \right\rangle.$$
(1.47)

A parte não Coulombiana dos funcionais de troca tipicamente decresce muito rapidamente, tornando-se imprecisa a distâncias grandes, e imprópria para modelar alguns processos como a polarizabilidade de cadeias longas e excitações com transferência de carga. Vários esquemas foram desenvolvidos para lidar com esses casos, como a correção de longo alcance do funcional B3LYP, que usa o método de Coulomb atenuado (*Coulombattenuating method*, CAM), denominado CAM-B3LYP [57]. O funcional CAM-B3LYP combina as características de funcionais híbridos, como o B3LYP, com os funcionais de Hirao e colaboradores [58] corrigidos para longo alcance. Aqui, deve-se ressaltar que este funcional foi utilizado por nós para calcular rotações óticas em três comprimentos de ondas diferentes de quatorze moléculas quirais rígidas. Parte II

Bases e Funções de Base

2 Bases e Funções de Base

2.1 Introdução

Cálculos atômicos utilizavam originalmente métodos de integração numérica para resolver as equações HF. As funções radiais resultantes dessas equações eram tabeladas para vários valores de r. Roothaan propôs em 1951 representar os orbitais HF como uma combinação linear de um conjunto completo de funções conhecidas, chamadas funções de base. Desde então, com o desenvolvimento do método HFR e com o crescente número de aplicações desse método, tem havido uma procura grande por funções de base que melhor descrevam as propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares. A escolha da base é fundamental em cálculos HFR. As bases são denominadas de acordo com o tipo, número e características das funções utilizadas. Estas características estão associadas aos parâmetros a serem otimizados.

Neste Capítulo, são apresentadas as bases e funções de base mais utilizadas na literatura. São discutidas as funções do tipo Slater (*Slater-type functions*, STFs) e Gaussianas (*Gaussian-type functions*, GTFs), suas vantagens e desvantagens. É feita uma discussão a respeito do número de funções utilizadas para representar orbitais atômicos. Funções de polarização e difusa, presentes em alguns conjuntos de bases, são discutidas devido sua importância na descrição de elétrons que participam efetivamente da ligação química.

2.2 Orbitais hidrogenoides

As soluções exatas da equação de Schrödinger não relativística do átomo de hidrogênio foram utilizadas inicialmente como funções de átomos multieletrônicos. A forma geral [59] dos orbitais hidrogenoides (1.3) é

$$g_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi), \qquad (2.1)$$

onde $R_{n,l}(\mathbf{r})$ é uma função radial e $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ são os harmônicos esféricos. Essas funções possuem a seguinte forma

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{2\alpha}{n}\right)^l e^{-\alpha/n} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\alpha}{n}\right), \qquad (2.2)$$

$$Y_{l,m}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}, \qquad (2.3)$$

onde $\alpha = Zr/a_0$, sendo Z o número atômico e a_0 o raio de Bohr. $n, l \in m$ são os números quântico principal, angular e magnético, respectivamente. $L_{n+l}^{2l+1}(2\alpha/n)$ são os polinômios associados de Laguerre. $P^{|m|}(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre [60].

No modelo de partículas independentes, os orbitais hidrogenoides são funções de um elétron e dependem dos números quânticos e das coordenadas espaciais. Cálculos atômicos utilizando esses orbitais geram integrais difíceis de serem calculadas devido à complexidade dos polinômios envolvidos, isto é, apesar das bases serem ortogonais, a convergência é lenta em cálculos SCF e a medida que o número quântico aumenta a situação computacional piora.

2.3 Funções Tipo Slater

Devido à dificuldade em expressar os AOs em termos de funções radiais hidrogenoides, Slater propôs, em 1930, representar um AO usando funções exponenciais sem nós

$$R_{n',s}(r) = r^{n'-1} e^{-(Z-s)r/n'},$$
(2.4)

onde n' é o número quântico principal efetivo e s é uma constante de blindagem, ambos dados pelas regras de Slater [61] e válidos para quase toda a tabela periódica.

Para $n = 1, 2, 3, 4, 5, \ldots e n' = 1, 2, 3, 3, 7, 4, 0, \ldots$, pelas regras de Slater,

$$egin{aligned} R_{1s} &pprox \exp{(-\zeta_{1s}r)}, \ R_{2s} &pprox r \exp{(-\zeta_{2s}r)}, \ R_{3s} &pprox r^2 \exp{(-\zeta_{3s}r)}, \ R_{4s} &pprox r \exp{(-\zeta_{4s}r)}, \end{aligned}$$

onde $\zeta_{ns} = (Z - s)r/n'$ é um parâmetro variacional.

Bagus e colaboradores [62] desenvolveram em 1972 um programa SCF atômico geral e eficiente, que se baseia no método de expansão analítica. Utilizando este programa Clementi e Roetti [63] calcularam em 1974 um número grande de orbitais atômicos analíticos para os átomos de He até Kr. As funções de base utilizadas por Clementi e Roetti possuem a seguinte forma radial

$$R_{n,l} = (2\zeta)^{n+1/2} (2!)^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r}, \qquad (2.5)$$

onde o expoente orbital ζ foi determinado através da minimização da energia eletrônica total do átomo e n só pode assumir valores inteiros. Estas funções são conhecidas como STFs.

2.4 Funções Tipo Gaussianas

Em 1950, Boys propôs o uso de GTFs em cálculos moleculares [64], para facilitar a solução de integrais envolvendo mais que dois núcleos, uma vez que o uso de STFs torna-se muito complicado nestes casos. Ao nível atômico, STFs dão maior precisão que GTFs [65]. As GTFs possuem a seguinte forma radial

$$R_{\mathcal{L},n,l,m}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}^{2n-2-l} \mathbf{e}^{-\zeta \mathbf{r}^2/a_0^2},\tag{2.6}$$

onde ζ é um parâmetro variacional.

As GTFs apresentam certa deficiência na descrição de regiões próximas e afastadas do núcleo. Consequentemente, deve-se utilizar mais GTFs para descrever os orbitais atômicos que STFs, para descrever satisfatoriamente estas regiões. O tempo computacional cresce com o número de parâmetros a serem otimizados, portanto, em geral usam-se GTFs contraídas com o objetivo de diminuir o número de coeficientes a serem otimizados. Em cálculos de estruturas moleculares torna-se inviável o uso de STFs devido às dificuldades dos cálculos de integrais multicêntricas de dois elétrons. Para contornar este problema, faz-se uso de GTFs, uma vez que duas GTFs de centros diferentes equivalem a uma GTF centrada em um único ponto [66].

2.5 Conjunto de Bases Mínimo

O conjunto de bases mínimo, também conhecido como *single-zeta*, usa uma única função para representar cada AO ocupado com números quânticos $n \in l$. Por exemplo, para o H e He têm-se apenas uma única função para representar o orbital 1s, do Li até Ne têm-se cinco funções para representar os orbitais 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Devido às limitações deste conjunto, ele nos fornece apenas informações qualitativas a respeito da ligação química.

Para um conjunto de bases mínimo, deve-se ter uma função de base precisa, de modo que possa compensar o número reduzido de funções utilizadas em cálculos atômicos e moleculares. Como os resultados de inúmeras propriedades físicas obtidas com bases mínimas não foram satisfatórios, conjuntos maiores foram propostos.

2.6 Conjuntos de Bases Dupla Zeta e Estendido

Com a finalidade de melhorar a precisão dos resultados gerados por uma base mínima, utilizam-se duas funções para descrever cada orbital atômico correspondente. A este conjunto dá-se o nome de *double-zeta*, onde se representa cada orbital por uma combinação linear de duas funções de base de expoentes diferentes. Este conjunto de bases pode ser utilizado em cálculos de moléculas de tamanho médio.

Com o intuito de melhorar a precisão da função de onda total, faz-se necessário aumentar o número de funções de base. A qualquer conjunto maior que o *double-zeta* dá-se o nome de conjunto estendido. Este último, em geral, é utilizado em cálculos de propriedades de moléculas pequenas.

2.7 Bases de Valência

Em cálculos moleculares, pode-se também utilizar um conjunto de bases de valência. Bases de valência são aquelas formadas somente pelos orbitais externos (orbitais de valência) dos átomos que participam das ligações químicas. Geralmente, utilizam-se as bases de valência em cálculos semi-empíricos de moléculas grandes.

2.8 Base de Valência Separada

As bases de valência separada nada mais são que uma extensão das bases de valência. Nesta base, as funções de valência são duplicadas. As bases de valência separada 3-21G [67], 4-31G [68] e 6-31G [69], têm duas funções de base para cada orbital de valência, enquanto que uma única função é usada para descrever cada orbital da camada interna, uma vez que as camadas internas atômicas contribuem pouco para a maioria das propriedades físicas e químicas de moléculas.

A forma da base 6-31G é idêntica à 4-31G, exceto que os orbitais das camadas internas são substituídos por uma combinação linear de seis Gaussianas. A diferença da base 6-311G [70] para a base 6-31G é que se adiciona mais uma função Gaussiana primitiva para descrever a camada externa.

2.9 Funções de Polarização

A adição de funções de polarização aos conjuntos de bases atômicas permite uma melhor descrição dos elétrons em um orbital molecular, uma vez que se consegue uma descrição das deformações sofridas pelos orbitais atômicos que participam de uma ligação química. O orbital atômico é a região do espaço onde há maior densidade de probabilidade de encontrar o elétron. Mesmo sabendo que para regiões afastadas do núcleo a probabilidade de encontrar o elétron é pequena (mesmo para átomos no estado fundamental), em cálculos atômicos precisos, deve-se considerar a probabilidade de encontrar o elétron em orbitais

É possível obter bons resultados de propriedades químicas de moléculas como energia de dissociação, momentos dipolares, etc., através da inclusão de funções de polarização

a um conjunto de bases. Dentre os conjuntos de bases contendo funções de polarização mais utilizados na literatura destacam-se: STO-3G^{*}, 3-21G^{*}, 6-31G^{*}, 6-31G^{**}, 6-3111^{**}. Os conjuntos de bases 6-31G^{*} e 6-31G^{**} são formados pela adição de funções de polarização à base 6-31G. Um asterisco (*) indica que funções de polarização de simetria d foram adicionadas aos átomos pesados, e a presença de dois asteriscos (**) indica que além de adicionar funções de polarização de simetria d aos átomos pesados, uma função de polarização de simetria p foi adicionada ao átomo de hidrogênio.

2.10 Funções Difusas

As funções difusas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados. Utilizam-se estas funções para melhorar a representação de sistemas que tenham densidades eletrônicas significativas a longas distâncias. As funções difusas são mais usadas para átomos metálicos em seu estado neutro, com o propósito de descrever satisfatoriamente os complexos metálicos, uma vez que átomos metálicos possuem orbitais de simetria d, que têm característica difusa, ou seja, possuem regiões de densidades eletrônicas significativas afastadas do núcleo.

Os conjuntos 3-21+G; 6-31+G^{*} são formados a partir dos conjuntos 3-21G e 6-31G^{*} através da adição de quatro funções altamente difusas (s, p_x, p_y, p_z) a cada átomo pesado. Os conjuntos 3-21++G e 6-31++G^{*} também incluem uma função s altamente difusa em cada átomo de hidrogênio.

Neste trabalho, utilizamos conjuntos de bases contendo funções de polarização e difusas para calcular rotações óticas de quatorze moléculas orgânicas.

2.11 Método Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado

Mohallem e colaboradores [71] desenvolveram o método coordenada geradora HF (generator coordinate HF, GCHF), que tem sido usado com sucesso para gerar conjuntos de bases de GTFs e STFs para vários sistemas atômicos e moleculares [72–77].

Jorge e de Castro [78] introduziram uma modificação ao método GCHF, que produziu melhoramento da energia HF atômica sem adição de novas funções de base. Nesta aproximação, o novo espaço da coordenada geradora, Ω_k , é discretizado para cada simetria s, p, d e f em três seqüências aritméticas independentes,

$$\Omega_{k} = \begin{cases} \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = 1, \dots, K, \\ \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = K+1, \dots, L, \\ \Omega_{min} + (k-1)\Delta\Omega, & k = L+1, \dots, M. \end{cases}$$
(2.7)

Tal procedimento foi denominado método GCHF melhorado. Agora, para um dado valor de M, o número de parâmetros a serem otimizados para cada simetria com o uso da equação (2.7) é três vezes maior que do método GCHF original. Jorge e de Castro denominaram os conjuntos de bases gerados pelo método GCHF melhorado de triplamente otimizados.

Deve-se observar que o uso da da equação (2.7) faz com que uma malha de pontos de discretização $\{\Omega_k\}$ não seja mais igualmente espaçada, visto que agora usa-se três sequencias aritméticas independentes para gerar os expoentes das funções de base de cada simetria.

Parte III

Rotações óticas CAM-B3LYP em

comprimentos de onda diferentes

3 Rotações óticas CAM-B3LYP em comprimentos de onda diferentes

3.1 Introdução

Cálculos de rotações óticas em três comprimentos de onda distintos (355,0, 589,3, e 633,0 nm) de quatorze moléculas orgânicas quirais rígidas (ver Fig. 1) foram realizados usando a TDDFT [12,13] em conjunção com a sequência hierárquica de conjuntos de bases AXZP (X = D, T, Q e 5) para os elementos de H até Ar [29–31]. Ênfase foi dada para a convergência da rotação ótica com respeito ao tamanho do conjunto de bases e para estimativas dos limites dos conjuntos de base completos (*complete basis set*, CBS). Os resultados foram comparados com valores experimentais [4, 5, 79, 80] e teóricos [3, 5, 81] reportados na literatura.



Figura 1 – Moléculas 1–14: 1, methyloxirane; 2, dimethyloxirane; 3, methylthiirane; 4, dimethylthiirane; 5, trans-dimethylaziridine; 6, dimethylallene; 7, norbornenone; 8, α-pinene; 9, β-pinene; 10, cis-pinane; 11, trans-pinane; 12, endo-isocamphane; 13, exo-isocamphane; 14, 1,1-dimethyl-4-methylenespiro/2.5/octane.

3.2 Detalhes Computacionais

As ORs foram calculadas usando a TDDFT como implementada no código Gaussian 09 [82]. Com o propósito de garantir resultados independentes da origem, orbitais atômicos invariantes de gauge (gauge-invariant atomic orbitals, GIAOs) foram usados.

Como a sequência hierárquica de conjuntos de bases AXZP (X = D, T, Q e 5) [29–31] fornece um compromisso aceitável entre custo computacional e erro de truncamento de conjunto de bases, ela foi usada juntamente com o funcional híbrido CAM-B3LYP [57]. Com o objetivo de facilitar a comparação com outros resultados de OR reportados na literatura, as geometrias de equilíbrio $B3LYP/6-31G^*$ relatadas nas Refs. [79,80,83] foram empregadas nos cálculos.

Quando necessário, usamos a forma de extrapolação,

$$Y_R(X) = Y_R(\infty) + \frac{A}{X^3},$$
 (3.1)

proposta por Helgaker e colaboradores [84] para estimar a OR no limite do CBS. $Y_R(X)$ é o valor da OR na distância internuclear R, X denota a função angular mais alta do conjunto de bases usado, $Y_R(\infty)$ é o valor no limite do CBS e A é um parâmetro de ajuste sem significado físico. Como existem duas incógnitas em (3.1), $Y_R(\infty)$ e A, pelo menos dois conjuntos de bases consecutivos são necessários para a extrapolação. De agora em diante, os limites dos CBS serão designados como CBS(X-1, X). Por exemplo, CBS(3,4)representa a estimativa obtida a partir dos conjuntos de bases de qualidades tripla e quádrupla zeta.

Em 589,3 nm, a OR experimental de algumas moléculas foram registradas em solução. Nesses casos, o modelo contínuo polarizável (*polarizable continuum model*, PCM) [85], como disponível no programa Gaussian 09, foi aplicado por nós usando as geometrias

moleculares dos estados fundamentais em "fase gasosa". Todos solventes (tolueno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, n-heptano, éter, e n-hexano) considerados nesse trabalho são não polares.

3.3 Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra as ORs específicas GIAO-CAM-B3LYP/AXZP [32] e experimental [4,5,79,80] em fase gasosa de algumas moléculas exibidas na Fig. 1 em 355,0, 589,3, e 633,0 nm. Valores teóricos prévios foram também incluídos [3,5,81]. A partir desta Tabela, algumas tendências gerais podem ser observadas: (1) Em geral, a OR cresce ou decresce monotonicamente com o aumento do tamanho do conjunto de bases. (2) As variações maiores na OR ocorrem quando se vai de ADZP para ATZP. Resultados semelhantes foram previamente relatados [14, 18, 81, 86] para vários compostos. Isto sugere que se deve ter cuidado com resultados obtidos a partir de um conjunto de bases de qualidade dupla zeta. (3) Exceto para umas poucas moléculas, que são reconhecidas como casos difíceis, os sinais das ORs teórica foram corretamente previstos.

Em geral, a diferença entre os resultados das ORs calculados com os dois conjuntos de bases maiores é menor que 1,5%. Nesses casos, considera-se que a convergência foi alcançada e que a OR obtida com o conjunto de bases maior pode ser considerada uma estimativa boa do limite do CBS. Este critério falha apenas para a molécula 1 (em 355,0 nm), molécula 3 (em 355,0 e 589,3 nm) e molécula 9 (em 589,3 e 633,0 nm). Para esses compostos, a equação (3.1) foi usada para estimar os limites dos CBS, a saber [32]: molécula 1 [-1,49 deg/(dm g/mL)], molécula 3 [24,26 e 40,55 deg/(dm g/mL)] e molécula 9 [-2,98 e -1,11 deg/(dm g/mL)]. A razão para usar os limites dos CBS é para "eliminar" o erro de truncamento de conjuntos de bases.

							1
λ (nm)	Molécula	ADZP ^a	$ATZP^{a}$	$AQZP^{a}$	$A5ZP^{a}$	Valor teórico	Experimental ^o
355,0	1	-8,23	-5,68	0,21	-0,62	-19,8 ^c	$7,5 \pm 0,3$
	3	87,58	50,63	36,21	30,38	79,6 ^c	$64,7\pm2,3$
	7	-7112,23	-6986,00	-6981,71	-6985,95	$-3902,3^{d}$	-4916,1
	8	200,01	187,01	187,46	—	171,6 ^e	$188,2 \pm 2,2$
	9	-117,90	-112,11	-110,19	—	-74,1 ^d	$-69,7 \pm 3,3$
	10	51,96	50,05	50,69	—	35,8 ^e	$61,9 \pm 3,5$
589,3	2	44,98	42,51	42,00	42,27	78,3 ^f	58,8 ^g (neat)
	3	53,76	45,68	43,07	41,84	47,0 ^c	51,2 g (neat)
	4	159,85	140,54	138,45	137,42	156,0 ^f	$129,0^{g} \ (neat)$
	8	60,00	55,46	55,48	_	53,7 ^e	55,0 ^h
	9	-5,53	-4,00	-3,41	_	-2,0 ^e	2,8 ^h
	10	13,53	12,96	13,18	—	8,8 ^e	14,2 ^h
	11	-1,29	-2,27	-2,33	—	0,0 ^e	$-15,9^{g} (neat)$
$633,\!0$	1	-11,54	-10,87	-9,38	-9,53	-14,7 ^d	$-8,4 \pm 0,2$
	3	46,79	40,04	37,87	36,82	$41,0^{d}$	$36,5 \pm 1,7$
	7	-750,81	-745,69	-745,34	-745,80	$-462,2^{d}$	-480,9
	8	51,28	47,37	47,38	—	46,0 ^e	$46,3 \pm 2,5$
	9	-3,29	-1,97	-1,47	—	$2,0^{d}$	$4,66 \pm 0,6$
	10	11,44	10,95	11,14	_	7,4 ^e	$12,2 \pm 2,6$

Tabela 1 – Rotações óticas (deg/(dm g/mL)) teórica e experimental em fase gasosa.

^a Este trabalho (CAM-B3LYP) [32]. Conjuntos de bases das Refs. [29–31].

^b Da Ref. [4].

^c CCSD/LPol-fl [81].

d CCSD/LPol-ds [81].

^e CCSD/aug-cc-pVDZ(C,O)+cc-pVDZ(H) [5].

f CCSD/aug-cc-pVDZ [3].

^g Das Refs. [79, 80].

^h Da Ref. [5].

Em 355,0 nm, apenas o procedimento CAM-B3LYP/AQZP dá corretamente o sinal da OR do *methyloxirane*. Ele compara melhor com o valor experimental $[(7,5 \pm 0,3)$ deg/(dm g/mL)] que aquele [-19,8 deg/(dm g/mL)] calculado a partir de um nível de teoria mais elevado, CCSD/LPol-fl [81]. Aqui, deve-se mencionar que B3LYP em conjunção com qualquer conjunto de bases AXZP (X = D, T, Q e 5) fornece uma OR positiva para a molécula **1** em 355,0 nm. Por exemplo, ao nível B3LYP/A5ZP, obtém-se **23,28** deg/(dm g/mL). Contudo, de acordo com Tam e colaboradores [87], esse tipo de resultado é uma consequência da previsão incorreta do funcional B3LYP, isto é, uma consequência das limitações deste funcional na previsão do limite assintótico correto para estados excitados difusos. Por outro lado, Ruud e Zanasi [88] mostraram que para resolver a discrepância entre teoria e experimento para o *methyloxirane* ao nível de teoria *coupled-cluster*, faz-se

necessário adicionar correções vibracionais ao valor de equilíbrio da OR. Similarmente, ao combinar-se as correções vibracionais de ponto zero (*zero-point vibrational correction*, ZPVC) harmônica e anarmônica reportadas na Ref. [88] ao nível B3LYP/aug-cc-pVT [48,1 deg/(dm g/mL] com a OR CAM-B3LYP/CBS(4,5), encontra-se 46,6 deg/(dm g/mL), a qual exibe o sinal correto.

Para os outros compostos, os métodos CAM-B3LYP e CCSD preveem corretamente os sinais das ORs em 355,0 nm. Para *methylthiirane* e *norbornenone*, as ORs CAM-B3LYP/A5ZP são subestimadas. Consequentemente, o método *ab initio* apresenta um desempenho melhor, bem como a concordância com os resultados experimentais melhora significativamente. Para os compostos 8 e 10, as ORs CAM-B3LYP/AQZP estão em melhor concordância com os valores experimentais que as CCSD/aug-cc-pVDZ(C,O)+ccpVDZ(H), enquanto para o composto 9 o oposto ocorre. Para α -pinene, nosso resultado está dentro das barras de erro experimental.

Para β -pinene em 589,3 nm, os resultados das ORs CBS(3,4) e CCSD/aug-ccpVDZ(C,O)+cc-pVDZ(H) são negativos [-2,98 e -2,0 deg/(dm g/mL)], enquanto que a OR experimental em fase gasosa [5] tem um valor positivo pequeno [2,8 deg/(dm g/mL)]. Parece que ambos os métodos não podem alcançar esta precisão. Mais uma vez, parece que a divergência residual entre CAM-B3LYP ou CCSD e experimento pode ser superada com a inclusão de correções vibracionais [89]. Infelizmente, não há ZPVC disponível na literatura para β -pinene em 589,3 nm. No entanto, os resultados encontrados em 355,0 e 633,0 nm [89] indicam que a correção mencionada acima deve ser positiva, em concordância com a expectativa. Para *trans-pinene*, o sinal correto é obtido somente ao nível de teoria CAM-B3LYP, no entanto, deve-se notar que a OR de equilíbrio CCSD/augcc-pVDZ(C,O)+cc-pVDZ(H) é igual a 0,0 deg/(dm g/mL) [5]. Para as moléculas 2, 3, 4, 8 e 10 em 589,3 nm, os sinais corretos são previstos por ambos os métodos teóricos e em geral a concordância com o experimento é boa (ver Tabela 1). Por exemplo, para α -pinene e cis-pinene, os resultados das ORs CAM-B3LYP/AQZP (valores experimentais [5] em parênteses) são, respectivamente, 55,48 (55,0) e 13,18 (14,2) deg/(dm g/mL).

Em 633,0 nm, o funcional CAM-B3LYP em conjunção com qualquer conjunto de bases mostrado na Tabela 1 preveem o sinal errado da OR em um caso: β -pinene. O sinal correto é obtido ao nível CCSD/LPol-ds [2,0 deg/(dm g/mL)] [81], uma vez que o valor experimental encontrado é 4,66 ± 0,6 deg/(dm g/mL) [4]. Contudo, adicionando a ZPVC harmônica [89] calculada ao nível de teoria GIAO-B3LYP/aug-cc-pVD[T]Z ao resultado CBS(3,4) [-1,11 deg/(dm g/mL)], obtém-se 6,7 deg/(dm g/mL), que está em concordância satisfatória com o experimento. Isto confirma a importância da inclusão de correções vibracionais em cálculos de ORs de ângulos pequenos CAM-B3LYP. Para methylthiirane, α -pinene e cis-pinane, as ORs de equilíbrio CAM-B3LYP estão dentro das barras de incerteza experimentais, enquanto que para methyloxirane, o resultado está quase dentro das barras de incerteza experimental. Mais uma vez, para norbornenone, a OR CAM-B3LYP/A5ZP foi subestimada. Parece que o funcional CAM-B3LYP não funciona bem para este composto. Isto não acontece com CCSD.

Em 589,3 nm, é mais comum encontrar na literatura valores de ORs experimentais para algumas moléculas em solução, então, com o propósito de ter uma comparação adequada e também para estimar o efeito do solvente, calculam-se ORs para as moléculas 1, 5, 6, 7, 12, 13 e 14 em fase gasosa e usando o modelo PCM [85]. Nossos resultados [32] são mostrados na Tabela 2 bem como os valores experimentais correspondentes em solução.

	0	,	/				
Molécula	Fase gasosa	Solvente	$\mathrm{ADZP}^{\mathrm{c}}$	ATZP^{c}	$AQZP^{c}$	$A5ZP^{c}$	Experimental
1	-10,47 ^a	CCl_4	-8,21	-7,59	-5,70	-5,99	-18,7 ^d
5	79,56 ^a	n-heptano	79,82	73,15	73,26	73,45	103,8 ^d
6	133,03 ^a	éter	136,19	128,49	129,84	129,23	$81,0^{d}$
7	-909,21 ^a	n-hexano	_	-1019,84	-1020,53	-1020,53	$-1146,0^{d}$
12	-7,05 ^b	tolueno	-3,93	-3,24	-3,53	—	6,6 ^e
13	7,66 ^b	tolueno	12,48	8,85	8,43	—	15,8 ^e
14	-38,62 ^b	CHCl_3	-32,05	-33,48	-34,10	—	-32,1 ^f

Tabela 2 – Rotações óticas (deg/(dm g/mL)) CAM-B3LYP em fase gasosa e em solução e experimental em fase gasosa ($\lambda = 589,3$ nm).

^a Este trabalho [32]. Conjunto de bases A5ZP da Ref. [31].

^b Este trabalho [32]. Conjunto de bases AQZP da Ref. [30].

^c Este trabalho [32]. Conjuntos de bases das Refs. [29–31].

^f Da Ref. [83].

Como na fase gasosa, os resultados das ORs em solução aumentam ou diminuem monotonicamente com a qualidade do conjunto de bases. Teoricamente, a partir da Tabela 2 é evidente que existe um intervalo percentual grande de dependência do solvente. A molécula 6 tem a menor dependência de solvente percentual (2,9%), enquanto a molécula 12 apresenta a maior (99,7%). O efeito do solvente para a OR é em média 31,6% do valor da fase gasosa. Isto é consistente com o estudo relatado por McCann e colaboradores [80] ao nível GIAO-B3LYP/aug-cc-pVDZ com *cis-pinane* e *trans-pinane* (ver Fig. 1). Eles concluíram que a negligência dos efeitos de solvente em cálculos de OR podem também contribuir significativamente para os erros encontrados. Nosso conjunto de dados maior confirma a observação deles. A partir da Tabela 2, fica claro que a inclusão dos efeitos de solvente em cálculos de OR nem sempre melhora a concordância entre teoria e experimento. Por exemplo, para *methyloxirane*, este efeito reduz o resultado de -10,47 (fase gasosa) para -5,99 deg/(dm g/mL) comparado ao valor experimental de -18,7 deg/(dm g/mL)[79]. Além disso, para endo-isocamphane, a inclusão do efeito de solvente não é suficiente para prever o sinal correto. Certamente, é uma contribuição importante, mas não deve ser a dominante. Mais investigações que incluam simultaneamente correções vibracionais e

^d Da Ref. [79].

^e Da Ref. [80].

efeitos de solvente a um nível de teoria correlacionada são necessárias para resolver este problema.

Conclusões

ORs eletrônicas em três comprimentos de onda diferentes de quatorze moléculas quirais rígidas foram computadas aos níveis de teoria GIAO-CAM-B3LYP/AXZP (X = D, T, Q e 5) [32]. Um estudo sistemático da convergência de conjuntos de bases foi realizado. A aproximação TDDFT juntamente com o modelo PCM foram usados para estimar efeitos de solvente em OR.

Algumas conclusões podem ser tiradas a partir de nossos resultados:

- Os resultados da OR em fase gasosa ou em solução são sensíveis à qualidade do conjunto de bases. Mesmo assim, eles sempre aumentam ou diminuem com o aumento do tamanho do conjunto de bases.
- Em geral, o conjunto de bases de qualidade dupla zeta de valência mostrou não ser confiável para calcular OR.
- As ORs eletrônicas nas geometrias de equilíbrio reportadas nesse trabalho confirmam a importância de considerar as correções vibracionais, principalmente para compostos que têm ORs de ângulos pequenos. Para *methyloxirane* (em 355,0 nm) e β-pinene (em 633,0 nm), os sinais corretos foram corretamente previstos com CAM-B3LYP somente após a adição da ZPVC.
- Considerando os dados experimentais, o funcional CAM-B3LYP mostrou ser competitivo com o método CCSD em cálculos de ORs de equilíbrio.
- Finalmente, para sete compostos, a dependência do solvente sobre a OR foi examinada.
 Verifica-se que o efeito de solvente pode dar uma contribuição significativa para

a OR calculada, consequentemente, se negligenciado, pode ser mais uma fonte de erro. Para corrigir o sinal da OR do *endo-isocamphane*, não apenas os efeitos de solvente, mas também as correções vibracionais devem ser incluídas em cálculos correlacionados.

Em sumário, as ORs CAM-B3LYP [32] dos quatorze compostos estudados nesse trabalho em geral dão uma concordância boa com os valores experimentais. Como mencionado anteriormente, outras melhorias na teoria são necessárias, mas os cálculos CAM-B3LYP de ORs mostraram ser uma opção confiável na determinação de configurações absolutas de moléculas quirais rígidas conformacionalmente e quando comparados com qualquer método *ab initio* correlacionado, representam o melhor compromisso entre precisão e custo computacional. O método CAM-B3LYP juntamente com a sequência hierárquica de conjuntos de bases AXZP (X = D, T, Q e 5) mostraram ser uma boa escolha para estudos de compostos maiores em comprimentos de onda diferentes.

Os conjuntos de bases AXZP para os elementos de H até Ar estão disponíveis no site <<u>https://bse.pnl.gov/bse/portal/></u>, onde os conjuntos de bases são fornecidos em formatos apropriados para os programas moleculares mais comumente usados.

Referências Bibliográficas

1 POLAVARAPU, P. L. Ab initio molecular optical rotations and absolute configurations. Mol. Phys., v. 91, n. 3, p. 551 – 554, 1997. Citado na página 14.

2 CHEESEMAN, J. R. et al. Hartree–Fock and density functional theory ab initio calculation of optical rotation using GIAOs: Basis set dependence. J. Phys. Chem. A, v. 104, n. 5, p. 1039 – 1046, 2000. Citado na página 14.

3 RUUD, K. et al. Coupled-cluster calculations of optical rotation. *Chem. Phys. Lett.*, v. 373, n. 5–6, p. 606 – 614, 2003. Citado 4 vezes nas páginas 14, 46, 48 e 49.

4 WILSON, S. M. et al. Nonresonant optical activity of isolated organic molecules. J. Phys. Chem. A, v. 109, n. 51, p. 11752 – 11764, 2005. Citado 5 vezes nas páginas 14, 46, 48, 49 e 51.

5 CRAWFORD, T. D.; STEPHENS, P. J. Comparison of time-dependent densityfunctional theory and coupled cluster theory for the calculation of the optical rotations of chiral molecules. *J. Phys. Chem. A*, v. 112, n. 6, p. 1339 – 1345, 2008. Citado 6 vezes nas páginas 14, 46, 48, 49, 50 e 51.

6 POLAVARAPU, P. L. Optical rotation: Recent advances in determining the absolute configuration. *Chirality*, v. 14, n. 10, p. 768 – 781, 2002. Citado na página 14.

7 GRIMME, S. Density functional calculations with configuration interaction for the excited states of molecules. *Chem. Phys. Lett.*, v. 259, n. 1–2, p. 128 – 137, 1996. Citado na página 14.

8 GRIMME, S.; FURCHE, F.; AHLRICHS, R. An improved method for density functional calculations of the frequency-dependent optical rotation. *Chem. Phys. Lett.*, v. 361, n. 3–4, p. 321 – 328, 2002. Citado na página 14.

9 GRIMME, S. Calculation of frequency dependent optical rotation using density functional response theory. *Chem. Phys. Lett.*, v. 339, n. 5–6, p. 380 – 388, 2001. Citado na página 14.

10 NORMAN, P.; RUUD, K.; HELGAKER, T. Density-functional theory calculations of optical rotatory dispersion in the nonresonant and resonant frequency regions. J. Chem. Phys., v. 120, n. 11, p. 5027 – 5035, 2004. Citado na página 14.

11 KONGSTED, J. et al. Coupled cluster calculations of the optical rotation of S-propylene oxide in gas phase and solution. *Chem. Phys. Lett.*, v. 401, n. 4–6, p. 385–392, 2005. Citado na página 14.

12 RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density–functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, v. 52, p. 997 – 1000, 1984. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 46.

13 CASIDA, M. E. Time-dependent density functional response theory for molecules. In: CHONG, D. P. (Ed.). *Recent Advances in Density Functional Methods*. Singapore: World Scientific, 1995. v. 1, p. 155 – 192. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 46.

14 SREBRO, M.; AUTSCHBACH, J. Tuned range-separated time-dependent density functional theory applied to optical rotation. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 8, n. 1, p. 245 – 256, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 48.

15 CAMPOS, C. et al. Basis set convergence on optical rotation DFT calculations. *Chem. Phys. Lett.*, v. 494, n. 4–6, p. 170 – 173, 2010. Citado na página 15.

16 LAURENT, A. D.; JACQUEMIN, D. TD-DFT benchmarks: A review. Int. J. Quant. Chem., v. 113, n. 17, p. 2019 – 2039, 2013. Citado na página 15.

17 ZHAO, S. et al. Study of conformational and optical rotation for the alaninamide. *Int. J. Quant. Chem.*, v. 107, n. 4, p. 1015 – 1026, 2007. Citado na página 15.

18 NETO, A. C.; JORGE, F. E. Density functional theory calculations of optical rotation: Employment of ADZP and its comparison with other basis sets. *Chirality*, v. 19, n. 1, p. 67 – 73, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 48.

19 RUUD, K.; HELGAKER, T. Optical rotation studied by density-functional and coupled-cluster methods. *Chem. Phys. Lett.*, v. 352, n. 5–6, p. 533 – 539, 2002. Citado na página 15.

20 PESCITELLI, G. et al. Vibronic coupling dominates the electronic circular dichroism of the benzene chromophore 1lb band. J. Org. Chem., v. 78, n. 15, p. 7398 – 7405, 2013. Citado na página 15.

21 WANG, Y. et al. Time-dependent density functional theory calculations on the chiroptical properties of rubroflavin: Determination of its absolute configuration by comparison of measured and calculated CD spectra. *Int. J. Quant. Chem.*, v. 93, n. 4, p. 265 – 270, 2003. Citado na página 15.

22 POLAVARAPU, P. L. Why is it important to simultaneously use more than one chiroptical spectroscopic method for determining the structures of chiral molecules? *Chirality*, v. 20, n. 5, p. 664 - 672, 2008. Citado na página 15.

23 AUTSCHBACH, J. Computing chiroptical properties with first-principles theoretical methods: Background and illustrative examples. *Chirality*, v. 21, n. 1E, p. E116 – E152, 2009. Citado na página 15.

24 STEPHENS, P. et al. Prediction of optical rotation using density functional theory: 6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octanes. *Tetrahedron: Asymmetry*, v. 11, n. 12, p. 2443 – 2448, 2000. Citado na página 15.

25 RUUD, K.; TAYLOR, P. R.; ÅSTRAND, P.-O. Zero-point vibrational effects on optical rotation. *Chem. Phys. Lett.*, v. 337, n. 1–3, p. 217 – 223, 2001. Citado na página 15.

26 MORT, B. C.; AUTSCHBACH, J. A pragmatic recipe for the treatment of hindered rotations in the vibrational averaging of molecular properties. *ChemPhysChem*, v. 9, n. 1, p. 159 – 170, 2008. Citado na página 15.

27 KONGSTED, J. et al. Coupled cluster and density functional theory studies of the vibrational contribution to the optical rotation of (S)-propylene oxide. J. Am. Chem. Soc., v. 128, n. 3, p. 976 – 982, 2006. Citado na página 15.

28 JORGE, F. E.; JORGE, S. S.; SUAVE, R. N. Electronic circular dichroism of chiral alkenes: B3LYP and CAM-B3LYP calculations. *Chirality*, v. 27, n. 1, p. 23 – 31, 2015. Citado na página 15.

29 NETO, A. C. et al. Gaussian basis sets for correlated wave functions. Hydrogen, helium, first- and second-row atoms. J. Mol. Struct., v. 718, n. 1–3, p. 219 – 224, 2005. Citado 5 vezes nas páginas 15, 46, 47, 49 e 52.

30 FANTIN, P. et al. Augmented Gaussian basis sets of triple and quadruple zeta valence quality for the atoms H and from Li to Ar: Applications in HF, MP2, and DFT calculations of molecular dipole moment and dipole (hyper)polarizability. *J. Mol. Struct.*, v. 810, n. 1–3, p. 103 – 111, 2007. Citado 5 vezes nas páginas 15, 46, 47, 49 e 52.

31 OLIVEIRA, P. J. P. de; JORGE, F. E. Augmented Gaussian basis set of quintuple zeta valence quality for H and from Li to Ar: Applications in DFT calculations of molecular electric properties. *Chem. Phys. Lett.*, v. 463, n. 1–3, p. 235 – 239, 2008. Citado 5 vezes nas páginas 15, 46, 47, 49 e 52.

32 JORGE, F. E.; OLIVEIRA, A. Z. de; SILVA, T. P. CAM-B3LYP optical rotations at different wavelengths: Comparison with CCSD results. *Int. J. Quant. Chem.*, v. 116, n. 1, p. 21 – 26, 2016. Citado 7 vezes nas páginas 16, 48, 49, 51, 52, 54 e 55.

33 LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. 6. ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 19, 21 e 24.

34 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, v. 24, p. 89 – 132, 1 1928. Citado na página 19.

35 PRASAD, R. K. *Quantum Chemistry.* 2. ed. [S.l.]: New Age International, 2000. Citado na página 19.

36 FOCK, V. Bemerkung zum virialsatz. Z Physik, Springer, v. 63, n. 11-12, p. 855 – 858, 1930. Citado na página 21.

37 SLATER, J. C. Note on Hartree's method. *Phys. Rev.*, APS, v. 35, n. 2, p. 210, 1930. Citado na página 21.

38 PARR, R. G.; YANG, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York, NY: Oxford University Press, 1989. Citado na página 22.

39 SCHAEFER, H. F. Applications of Electronic Structure Theory. New York, NY: Springer Science+Business Media, 1977. v. 4. Citado na página 23.

40 LOWE, J. P.; PETERSON, K. *Quantum Chemistry.* 3. ed. [S.l.]: Academic Press, 2005. Citado na página 24.

41 ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, APS, v. 23, n. 2, p. 69, 1951. Citado na página 26.

42 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Mineola, New York: Dover Publications, 1989. Citado na página 28.

43 DREIZLER, R. M.; ENGEL, E. *Density Functional Theory*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. Citado na página 29.

44 ANDZELM, J.; WIMMER, E. DGauss - a density functional method for molecular and electronic structure calculations in the 1990s. *Phys. B: Condens. Matter*, v. 172, n. 1, p. 307 – 317, 1991. Citado na página 30.

45 TOM, Z. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. *Chem. Rev.*, v. 91, n. 5, p. 651 – 667, 1991. Citado na página 30.

46 LUNDQVIST, S.; MARCH, N. H. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas.* [S.1.]: Plenum Press New York, 1983. Citado na página 30.

47 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864 – B871, Nov 1964. Citado na página 30.

48 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, v. 140, p. A1133 – A1138, Nov 1965. Citado na página 31.

49 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, v. 33, p. 8800 – 8802, Jun 1986. Citado na página 33.

50 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, v. 38, p. 3098 – 3100, Sep 1988. Citado na página 33.

51 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlationenergy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, v. 37, p. 785 – 789, Jan 1988. Citado na página 34.

52 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, v. 23, p. 5048 – 5079, May 1981. Citado na página 34.

53 PERDEW, J. P.; ZIESCHE, P.; ESCHRIG, H. *Electronic Structure of Solids '91: Proceedings of the 75th WE-Heraeus-Seminar.* Berlin: Akademie Verlag, 1991. v. 17. Citado na página 34.

54 LEWARS, E. Computional Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003. Citado na página 34.

55 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys., v. 98, n. 7, p. 5648 – 5652, 1993. Citado na página 34.

56 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. *Can. J. Phys.*, v. 58, n. 8, p. 1200 – 1211, 1980. Citado na página 34.

57 YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.*, v. 393, n. 1–3, p. 51 – 57, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 47.

58 HIRAO, K. et al. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. J. Chem. Phys, v. 120, n. 18, p. 8425 – 8433, 2004. Citado na página 35.

59 EYRING, H.; WALTER, J.; KIMBALL, G. E. *Quantum chemistry*. [S.l.]: Wiley New York, 1944. v. 64. Citado na página 38.

60 WANG, Z. X.; GUO, D. R. *Special Functions*. [S.l.]: World Scientific, 1989. Citado na página 38.

61 SLATER, J. C. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, v. 36, p. 57 – 64, Jul 1930. Citado na página 39.

62 BAGUS, P. S.; GILBERT, T. L.; ROOTHAAN, C. C. J. Hartree-Fock wavefunctions of nominal accuracy for he through Rb+ calculated by the expansion method. *J. Chem. Phys*, v. 56, n. 10, p. 5195 – 5196, 1972. Citado na página 39.

63 CLEMENTI, E.; ROETTI, C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$. At. Data Nucl. Data Tables, v. 14, n. 3–4, p. 177 – 478, 1974. Citado na página 39.

64 BOYS, S. F. Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proc. R. Soc. A*, The Royal Society, v. 200, n. 1063, p. 542 - 554, 1950. Citado na página 40.

65 MCWEENY, R. Gaussian approximations, to wave functions. *Nature*, v. 166, p. 21 – 22, 1950. Citado na página 40.

66 SHAVITT, I. The Gaussian function in calculations of statistical mechanics and quantum mechanics. In: ALDER, B.; FERNBACH, S.; ROTENBERG, M. (Ed.). *Methods in Computational Physics: Advances in Research and Applications*. New York: Academic Press, 1963. v. 2, p. 1 – 45. Citado na página 40.

67 BINKLEY, J. S.; POPLE, J. A.; HEHRE, W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 102, n. 3, p. 939 – 947, 1980. Citado na página 42.

68 DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. J. Chem. Phys., v. 54, n. 2, p. 724 – 728, 1971. Citado na página 42.

69 HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Selfconsistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 56, n. 5, p. 2257 – 2261, 1972. Citado na página 42.

70 MCLEAN, A.; CHANDLER, G. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z = 11–18. J. Chem. Phys., v. 72, n. 10, p. 5639 – 5648, 1980. Citado na página 42.

71 MOHALLEM, J. R.; DREIZLER, R. M.; TRSIC, M. A Griffin–Hill–Wheeler version of the Hartree–Fock equations. *Int. J. Quant. Chem.*, v. 30, n. S20, p. 45 – 55, 1986. Citado na página 44.

72 SILVA, A. da; TRSIC, M. Gaussian- and Slater-type bases for ground and certain low-lying excited states of positive and negative ions of the atoms H through Xe based on the generator coordinate Hartree–Fock method. *Can. J. Chem.*, v. 74, n. 8, p. 1526 – 1534, 1996. Citado na página 44.

73 JORGE, F. E.; MUNIZ, E. P. Accurate adapted Gaussian basis sets for the atoms from H through Xe. Int. J. Quant. Chem., v. 71, n. 4, p. 307 – 312, 1999. Citado na página 44.

74 JORGE, F. E.; MARTINS, R. F. Accurate universal basis set for H through Xe for Hartree–Fock calculations. *Chem. Phys.*, v. 233, n. 1, p. 1 – 7, 1998. Citado na página 44.

75 JORGE, F. E.; FANTIN, P. A. A universal basis set for cations and anions generated with the generator coordinate Hartree–Fock method. *Chem. Phys.*, v. 249, n. 2, p. 105 – 111, 1999. Citado na página 44.

76 JORGE, F. E.; FRANCO, M. L. A universal Gaussian basis set for positive and negative ions from H through Xe. *Chemical Physics*, v. 253, n. 1, p. 21 – 26, 2000. Citado na página 44.

77 JORGE, F. E.; HOSN, H. M. A. Gaussian basis sets for isoelectronic series of the atoms He to Ne. *Chem. Phys.*, v. 264, n. 3, p. 255 – 265, 2001. Citado na página 44.

78 JORGE, F. E.; CASTRO, E. V. R. de. Improved generator coordinate Hartree–Fock method: Application to first-row atoms. *Chem. Phys. Lett.*, v. 302, n. 5–6, p. 454 – 460, 1999. Citado na página 44.

79 STEPHENS, P. J. et al. Calculation of optical rotation using density functional theory. J. Phys. Chem. A, v. 105, n. 22, p. 5356 - 5371, 2001. Citado 5 vezes nas páginas 46, 47, 48, 49 e 52.

80 MCCANN, D. M.; STEPHENS, P. J.; CHEESEMAN, J. R. Determination of absolute configuration using density functional theory calculation of optical rotation: Chiral alkanes. *J. Org. Chem.*, v. 69, n. 25, p. 8709 – 8717, 2004. Citado 5 vezes nas páginas 46, 47, 48, 49 e 52.

81 MACH, T. J.; CRAWFORD, T. D. Basis set dependence of coupled cluster optical rotation computations. J. Phys. Chem. A, v. 115, n. 35, p. 10045 – 10051, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 46, 48, 49 e 51.

82 FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 09 Revision B.01.* 2009. Gaussian Inc. Wallingford, CT. Citado na página 47.

83 MCCANN, D.; STEPHENS, P. Determination of absolute configuration using density functional theory calculations of optical rotation and electronic circular dichroism: Chiral alkenes. J. Org. Chem., v. 71, n. 16, p. 6074 – 6098, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 52.

84 HELGAKER, T. et al. Basis-set convergence of correlated calculations on water. J. Chem Phys., v. 106, n. 23, p. 9639 – 9646, 1997. Citado na página 47.

85 MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chem. Phys.*, v. 55, n. 1, p. 117 – 129, 1981. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 51.

86 HEDEGåRD, E. D.; JENSEN, F.; KONGSTED, J. Basis set recommendations for DFT calculations of gas-phase optical rotation at different wavelengths. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 8, n. 11, p. 4425 – 4433, 2012. Citado na página 48.

87 TAM, M. C.; RUSS, N. J.; CRAWFORD, T. D. Coupled cluster calculations of optical rotatory dispersion of (S)-methyloxirane. *J. Chem. Phys.*, v. 121, n. 8, p. 3550 – 3557, 2004. Citado na página 49.

88 RUUD, K.; ZANASI, R. The importance of molecular vibrations: The sign change of the optical rotation of methyloxirane. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 117, n. 23, p. 3660 – 3662, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 50.

89 PEDERSEN, T. B.; KONGSTED, J.; CRAWFORD, T. D. Gas phase optical rotation calculated from coupled cluster theory with zero-point vibrational corrections from density functional theory. *Chirality*, v. 21, n. 1E, p. E68 – E75, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 51.