

Série Tecnologia Mineral

Revisão de alguns principais métodos utilizados em modelagem molecular Parte II - Métodos Quânticos

Kelly Fernandes Pessôa

Julio Cesar Guedes Correia

Alexandre Nelson Martiniano Carauta

Fernanda Barbosa da Silva

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Revisão de Alguns dos Principais Métodos Utilizados em Modelagem Molecular PARTE II - MÉTODOS QUÂNTICOS

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

Gilberto Kassab

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações

Elton Santa Fé Zacarias

Secretário-Executivo

Gustavo Zarif Frayha

Diretor de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

Isabela Sbampato Batista de Paula

Coordenadora-Geral das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração - COADM

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador do Núcleo Regional do Espírito Santo - CONES

José Antônio Pires de Mello

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

ISSN 0103-7382

ISBN 978-85-8261-087-9

STM - 99

Revisão de Alguns dos Principais Métodos Utilizados em Modelagem Molecular PARTE II – MÉTODOS QUÂNTICOS

Kelly Fernandes Pessôa

Química Bacharel, pela Fundação Técnico Educacional Souza
Marques (FTESM). Bolsista PCI do CETEM/MCTIC

Julio Cesar Guedes Correia

Químico Industrial, D.Sc. em Engenharia Mineral pela EPUSP
Pesquisador Titular do CETEM/MCTIC

Alexandre Nelson Martiniano Carauta

Químico, D.Sc. pela PUC/RJ
Professor da Fundação Técnico Educacional Souza Marques
(FTESM). Pesquisador Colaborador do LABMOL

Fernanda Barbosa da Silva

Química Industrial, D.Sc. pela EQ/UFRJ
Bolsista PCI do CETEM/MCTIC

CETEM/MCTIC

2018

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Marisa Bezerra de Mello Monte

Editora

Claudio Luiz Schneider

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Arnaldo Alcover Neto (CETEM), Fernando A. Freitas Lins (CETEM), Regina Coeli C. Carrisso, (CETEM), Reiner Neumann (CETEM), Ronaldo Luiz C. dos Santos (CETEM), Achilles Junqueira B. Dutra (UFRJ), Antonio E. Clark Peres (UFMG), José Aury de Aquino (CDTN), José Farias de Oliveira (UFRJ), Lino R. de Freitas (CVRD), Luciano Tadeu da S. Ramos (CVRD), Mário Rui M. Leite (IGM-PORTUGAL) e Maurício L. Torem (PUC-RIO).

A Série Tecnologia Mineral publica trabalhos na área minerometalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Julio Cesar Guedes Correia

Revisão

Ana Maria Silva Vieira de Sá

CRB7 3982

Catálogo na Fonte

Pessoa, Kelly Fernandes

Revisão de alguns dos principais métodos utilizados em modelagem molecular – Parte II – Métodos quânticos / Kelly Fernandes Pessoa [et al.].

— Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2018.

51p. (Série Tecnologia Mineral, 99)

1. Modelagem molecular. 2. Semiempírico. 3. *Ab Initio* I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Pessoa, Kelly Fernandes. III. Correia, Julio Cesar Guedes. IV. Carauta, Alexandre Nelson Martiniano. V. Silva, Fernanda Barbosa da. VI. Título. VII. Série.

CDD – 541.22

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
1.1 Síntese da Teoria	11
2 OBJETIVO	27
3 MÉTODOS DE MECÂNICA QUÂNTICA	28
3.1 Método <i>Ab Initio</i>	28
3.2 Método Variacional de HARTREE-FOCK	29
3.3 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	37
3.4 Método Semiempírico	41
4 CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

RESUMO

A modelagem molecular é uma ferramenta poderosíssima que, se bem utilizada, pode elucidar detalhes do comportamento macroscópico dos mais variados sistemas químicos, a partir de uma investigação em nível atômico e molecular. Diversos métodos de cálculo em diferentes níveis de teoria fazem parte das técnicas utilizadas em modelagem molecular, incluindo desde métodos baseados nas equações da mecânica clássica, como a Mecânica Molecular, até aqueles baseados nas equações da mecânica quântica, como os semiempíricos e *ab initio*. A implementação dessas diferentes teorias em códigos de computadores faz parte do que denominamos de Química Computacional e o avanço nessa área é que tem possibilitado a abordagem de sistemas cada vez mais complexos e a utilização de modelos mais próximos da realidade. A popularização da modelagem molecular ocorreu com o seu sucesso na indústria farmacêutica, no desenvolvimento de novos fármacos, há algumas décadas atrás, mas atualmente, ela pode ser encontrada como técnica principal ou auxiliar de investigação em diversas áreas de estudo em ciência aplicada, na indústria e em pesquisa tecnológica.

Palavras-chave

Modelagem molecular, semiempírico, *ab initio*, DFT.

ABSTRACT

Molecular modeling is a very powerful tool that, if well used, can elucidate details of the macroscopic behavior of the most varied chemical systems, based on an investigation at atomic and molecular level. Several methods of computation at different levels of theory are part of the techniques used in molecular modeling, including methods based on the equations of classical mechanics such as Molecular Mechanics, to those based on the quantum mechanics equations such as semiempirical and *ab initio*. The implementation of these different theories in computer codes is part of what we call Computational Chemistry and the advance in this area is that it has made possible the approach of increasingly complex systems and the use of models closer to reality. The popularization of molecular modeling occurred with its success in the pharmaceutical industry, in the development of new drugs, a few decades ago, but today it can be found as a main technique or research aid in several areas of study in applied science, industry and technological research.

Keywords

Molecular modeling, semi-empirical, *ab initio*, DFT.

1 | INTRODUÇÃO

A mecânica quântica é fundamental, pois suas realizações no século XX tem permitido o aprendizado da química mais aprofundada do que nos anos 20, quando foram divulgadas as bases da teoria quântica (ARROIO et. al, 2005; GILBERT, 2007; JENSEN, 1999; GRANT e RICHARDS, 1995). Podendo ser aplicado na prática em diversos ramos como a espectroscopia, microscopia eletrônica, e a modelagem molecular. Utilizando a termodinâmica estatística, de integração da linguagem e de conceitos químicos, permitindo a interpretação de propriedades macroscópicas fundamentadas no nível atômico-molecular.

Os métodos de mecânica quântica molecular são classificados como *ab initio* ou semiempíricos. Métodos semiempíricos utilizam um Hamiltoniano mais simples do que o Hamiltoniano molecular correto e possui parâmetros cujos valores são ajustados para preencher dados experimentais ou resultados de cálculos *ab initio*. Portanto, uma parametrização quase completa da interação eletrônica é a chave deste método. Os mais conhecidos são: AM1, MINDO/3, MNDO, MNDO-d, CNDO, Huckel e a série PM3, PM5, PM6 e PM7. Uma vantagem considerável, entretanto, é que podemos estudar efeitos quânticos sobre sistemas que não são apenas fragmentos triviais de sistemas nos quais estamos realmente interessados. Por este motivo é um cálculo mais rápido, menos preciso, podendo ser utilizado na minimização de energia e otimização das moléculas.

Os cálculos *ab initio* operam com o Hamiltoniano correto e não usam outros dados experimentais além das constantes físicas fundamentais. É preciso e é recomendado para moléculas menores, pois o seu custo computacional é elevado, já que precisa de uma quantidade grande de memória e tempo de cálculo. Em átomos com mais de um elétron o problema se agrava devido aos efeitos de repulsão e atração dos

elétrons entre si e destes para com o núcleo. A solução vem através de um cálculo variacional, chamado de campo auto-consistente, onde se busca obter uma função de onda que melhor descreva a molécula incluindo as interações eletrônicas que são traduzidas em termos matemáticos (integrais). Um cálculo Hartree-Fock SCF busca o produto anti-simétrico ϕ de funções de um elétron que minimizam $\langle \phi^* | H | \phi \rangle$, onde o H é o Hamiltoniano verdadeiro. Este método do campo auto consistente (SCF) de Hartree-Fock é o método mais importante na prática, e representa o mais baixo nível na qual a interação entre elétrons pode ser descrita completamente. O termo *ab initio* não deve ser interpretado como totalmente correto, já que um cálculo *ab initio* SCF emprega a aproximação ao considerar um ψ com produto anti-simétrico de um elétron e também um conjunto de base finita e portanto incompleta.

A busca para funções de onda eletrônica precisas de moléculas poliatômicas baseia-se principalmente no método dos orbitais moleculares. A presença de vários núcleos aumenta o nível de dificuldade computacional, pois ao contrário das moléculas diatômicas cuja função de onda eletrônica é uma função de um único parâmetro, à distância internuclear, a função de onda eletrônica de uma molécula poliatômica depende simultaneamente de vários parâmetros, como comprimento das ligações, ângulos entre as ligações e ângulos de diedros relativos às rotações em torno dos comprimentos de ligação que definem a conformação molecular. Um tratamento teórico completo de uma molécula poliatômica envolve cálculos, portanto, de funções de onda eletrônicas para uma extensão de cada um destes parâmetros; as distâncias e ângulos de equilíbrio serão aquelas que minimizam a energia eletrônica, incluindo a repulsão nuclear.

1.1 | Síntese da Teoria

De acordo com a mecânica quântica, a energia e várias propriedades de um estado estacionário de uma molécula podem ser obtidas por meio da solução da equação diferencial parcial de *Schrödinger*, como vista na Equação [5].

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad [5]$$

Onde \hat{H} é o operador hamiltoniano usado para aplicar operações a ψ podendo ser desmembrado em termos para energia cinética e energia potencial, ψ é a função de onda que permite a descrição de informações sobre o sistema; e E é a energia total. O quadrado da função de onda é o que vai permitir obter a probabilidade de se encontrar a partícula em um dado espaço (ATKINS & PAULA, 2013).

O Hamiltoniano, H , como na mecânica clássica, é a soma das energias cinética e potencial, conforme a Equação [6].

$$H = T + V \quad [6]$$

O operador energia cinética, T é uma soma de operadores diferenciais, como visto na Equação [7].

$$T = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad [7]$$

A soma é sobre todas as partículas i (núcleos + elétrons) e m_i é a massa da partícula i , h é a constante de Planck. O operador energia potencial é a interação coulombiana, descrita na Equação [8].

$$V = \sum_i \sum_j \left(\frac{e_i e_j}{r_{ij}} \right), \text{ para } i < j \quad [8]$$

Onde a soma é sobre os pares distintos de partículas (i, j) , com cargas e_i, e_j separadas pela distância r_{ij} . Para elétrons, $e_i = -e$, enquanto para um núcleo com número atômico Z_i , $e_i = + Z_i e$.

O Hamiltoniano descrito acima é não relativístico e torna-se não apropriado conforme as velocidades das partículas, particularmente elétrons, aproximam-se da velocidade da luz. Certos efeitos magnéticos, por exemplo, acoplamento spin-órbita, interações spin-spin, entre outros, também estão omitidos deste Hamiltoniano devido ao seu pequeno efeito, principalmente nas discussões das energias químicas.

O caminho para a solução da equação de *Schrödinger* envolve várias aproximações, pois em termos moleculares a solução desta equação é muito complexa e ela própria, como foi apresentada, desconsidera os efeitos relativísticos mesmo apesar da velocidade do elétron ser significativa quando comparado a velocidade da luz. A função de onda (Ψ) só é capaz de descrever de maneira exata o átomo de hidrogênio (situação mais simples onde só existe um elétron em torno de um núcleo). Mesmo para o íon H_2^+ , caso mais simples depois do átomo de hidrogênio, já se torna necessário incluir uma aproximação.

A mais utilizada é a chamada *Born-Oppenheimer* onde a solução é uma descrição eletrônica para uma distância interatômica fixa, que simplifica o problema através da consideração de que os núcleos, devido a sua superioridade mássica, estariam relativamente estáticos em relação aos elétrons, separando assim o movimento eletrônico do nuclear.

Assim é obtido como solução o orbital molecular que, por sua vez, também por aproximação, é tido como uma combinação linear de orbitais atômicos. No caso de moléculas, orbitais são combinados de

acordo com suas simetrias no formalismo do orbital molecular (MO) e no formalismo das ligações de valência (VB) de acordo com as ligações entre os átomos (CARAUTA et al., 2001).

Quantitativamente, a aproximação de *Born-Oppenheimer*, pode ser formulada escrevendo a equação de *Schrödinger* para os elétrons no campo dos núcleos fixados, conforme Equação [9].

$$H^e \Psi^e(r, R) = E^{eff}(R) \Psi^e(r, R) \quad [9]$$

Aqui Ψ^e é a função de onda eletrônica, que depende das coordenadas eletrônicas r , como também das coordenadas nucleares, R . O Hamiltoniano, H^e , corresponde ao movimento dos elétrons, no campo dos núcleos fixados e é expresso pela Equação [10].

$$H^e = T^e + V \quad [10]$$

onde T_e é a energia cinética eletrônica, equação 11:

$$T_e = - \left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \right) \sum_i e \left(\frac{\partial^2}{\partial X_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_i^2} \right), \quad [11]$$

E V é a energia potencial coulombiana, na Equação [12].

$$V = - \sum_i e \sum_s n \left(\frac{Z_s e^2}{r_{is}} \right) + \sum_i e \sum_j e \left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \sum_s n + \sum_t n \left(\frac{Z_s Z_t e^2}{R_{st}} \right), \quad [12]$$

para $i < j$ e $s < t$ (e = elétron e n =núcleo).

A primeira parte da Equação [12] corresponde á atração elétron-núcleo, a segunda á repulsão elétron-elétron, e a terceira á repulsão nuclear-nuclear. A última é independente das coordenadas eletrônicas e é uma contribuição constante para a energia para qualquer configuração nuclear particular.

O principal objetivo dos estudos teóricos de estruturas eletrônicas é resolver, ao menos aproximadamente, a equação de *Schrödinger*, e portanto encontrar a função potencial nuclear efetivo $E^{\text{eff}}(\mathbf{R})$. A superfície de potencial, $E(\mathbf{R})$, independente se do núcleo ou do elétron, é fundamental para a descrição quantitativa das estruturas químicas e processos reacionais. Como a solução da equação eletrônica de *Schrödinger* é para a energia mais baixa, $E(\mathbf{R})$, é a superfície de energia potencial para o estado fundamental. Quando explorado como uma função de \mathbf{R} , ela geralmente tem um número de mínimo local. Essas são as estruturas de equilíbrio. A geometria correspondente ao mínimo de $E(\mathbf{R})$, seria a geometria que uma molécula teria, se os núcleos fossem de fato estacionários. Na prática movimento nuclear finito ocorre devido à vibração de ponto zero, mesmo a baixas temperaturas.

Se há vários potenciais mínimos distintos, a molécula tem um número de formas isoméricas, e a teoria pode ser usada para explorar tanto suas estruturas quanto suas energias relativas. Adicionalmente, a superfície de potencial pode conter os chamados “pontos de sela” (*saddle points*), ou seja, pontos estacionários, onde há um ou mais direções ortogonais na qual a energia corresponde a um máximo. Matematicamente falando, a matriz da segunda derivada de E em relação às coordenadas nucleares tem um ou mais autovalores negativos em tal ponto. Um ponto de sela com um autovalor negativo frequentemente corresponde a uma estrutura de transição para uma reação química. Isto é definido como um ponto de mais baixa energia máximo, sobre um vale conectando dois mínimos sobre a superfície de potencial.

1.1.1 | A Teoria dos Orbitais Moleculares

A teoria dos orbitais moleculares é uma aproximação da mecânica quântica molecular que utiliza funções e um elétron ou orbitais para aproximar a função de onda completa. Um orbital molecular, $\psi(x, y, z)$, é uma função das coordenadas cartesianas, x, y, z , de um único elétron. Seu quadrado ψ^2 (ou módulo $|\psi^2|$ se ψ é complexo), é interpretado como a distribuição probabilística do elétron no espaço. Para descrever a distribuição de um elétron completamente, a dependência sobre as coordenadas de spin ξ , também deve ser incluída. Esta coordenada toma um dos dois valores possíveis $\pm 1/2$, e medida a componente angular de spin ao longo do eixo z , em unidades de $h/2\pi$. Para o spin alinhado ao longo do eixo z positivo, as funções de onda de spin são descritas como $\alpha(\xi)$. Então:

$$\alpha(+1/2) = 1 \quad \alpha(-1/2) = 0$$

Similarmente, para o spin ao longo do eixo z negativo, as funções de onda spin é $\beta(\xi)$, tal que:

$$\beta(+1/2) = 0 \quad \beta(-1/2) = 1$$

A função de onda completa para um único elétron é o produto de um orbital molecular e uma função de spin $\psi(x, y, z)$, $\alpha(\xi)$ ou $\psi(x, y, z)$, $\beta(\xi)$ e é chamado spin-orbital, sendo generalizado por $X(x, y, z, \xi)$.

Pode parecer que o mais simples tipo de função de onda apropriada para a descrição de um sistema de n elétrons seria na forma de um produto de spin-orbitais, tal como a Equação [13].

$$\Psi = X_1(1)X_2(2) \dots X_n(n) \quad [13]$$

Onde $X_i(i)$ é descrita para $X_i(x_i, y_i, z_i, \xi_i)$, o spin-orbital do elétron i . Contudo tal função de onda não é uma função aceitável, pois não tem

a propriedade de anti-simetria. Se as coordenadas dos elétrons i e j podem ser trocadas entre si, o produto $\dots X_i(i) \dots X_j(j) \dots$ torna-se $X_j(j) \dots X_i(i) \dots$ que não é equivalente a multiplicar por -1 . Para assegurar anti-simetria, os spin-orbitais podem ser arranjados na forma de uma função de onda do tipo determinante, conforme a Equação [14].

$$\psi = \begin{vmatrix} X_1(1) & X_2(1) & \dots & X_n(1) \\ X_1(2) & X_1(2) & \dots & X_1(2) \\ X_1(n) & X_2(n) & \dots & X_{1n}(n) \end{vmatrix} \quad [14]$$

O determinante acima tem a propriedade anti-simétrica. Expandindo, o determinante torna-se a soma do produto de spin orbitais, como na Equação [15].

$$\psi_{determinante} = D = \sum_p (-1)^p P[X_1(1) X_2(2) \dots X_n(n)] \quad [15]$$

Onde P é um operador de permutação, trocando as coordenadas, $1, 2, \dots, n$ de acordo com as $n!$ permutações possíveis entre os n elétrons. $(-1)^p$ é $+1$ ou -1 para as permutações pares e ímpares, respectivamente.

Não é possível para um orbital molecular ser ocupado por dois elétrons de mesmo spin. Este é o princípio da exclusão de Pauli, se se verifica porque a função de onda do tipo determinante tende a zerar se duas colunas forem idênticas. A maior parte das moléculas tem um número par de elétrons no seu estado fundamental e pode ser representada por funções de onda de camada fechada, com orbitais duplamente ocupados ou vazios. Duas outras propriedades dos orbitais moleculares são de fundamental importância: a possibilidade de os orbitais serem ortogonais uns com os outros, tais como a Equação [16].

$$S_{ij} = \int \psi_i \psi_j dx dy dz = 0, \text{ para } i \neq j \quad [16]$$

E a possibilidade de serem normalizadas como na Equação [17].

$$\sum_{\xi} \alpha(\xi)\beta(\xi) + \alpha\left(+\frac{1}{2}\right)\beta\left(+\frac{1}{2}\right) + \alpha\left(-\frac{1}{2}\right)\beta\left(-\frac{1}{2}\right) = 0 \quad [17]$$

Esta normalização corresponde a exigência que a probabilidade de encontrar o elétron em qualquer lugar do espaço é um. A função de onda do tipo determinante pode ser normalizada pela multiplicação por um fator de $(n!)^{-1/2}$.

Com essas características, pode-se escrever uma função de onda de orbitais moleculares multi-eletrônica para uma molécula com camada fechada, no estado fundamental com n elétrons, ocupando duplamente $n/2$ orbitais, conforme Figura 3.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(1)\alpha(1) & \phi_{1s}(2)\alpha(2) & \dots & \phi_{1s}(n)\alpha(n) \\ \phi_{1s}(1)\beta(1) & \phi_{1s}(2)\beta(2) & \dots & \phi_{1s}(n)\beta(n) \\ \phi_{2s}(1)\alpha(1) & \phi_{2s}(2)\alpha(2) & \dots & \phi_{2s}(n)\alpha(n) \\ \phi_{2s}(1)\beta(1) & \phi_{2s}(2)\beta(2) & \dots & \phi_{2s}(n)\beta(n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \end{vmatrix}$$

Figura 3. Determinante de Slater (TELLEZ, 2009).

1.1.2 | Expansão em Conjunto de Bases

A aplicação prática da teoria dos orbitais moleculares, impõe mais uma restrição aos orbitais moleculares: eles devem ser expressos como combinações lineares de um grupo finito de N funções prescritas de um elétron conhecidas como funções de base. A escolha da base para a realização de um cálculo *ab initio* está fundamentada pelo princípio variacional da Aproximação de *Born-Oppenheimer* e da intuição química que limita a flexibilidade matemática expressa no método do campo autoconsistente, pois impõe ao sistema que o valor da energia calculada a partir de uma função de onda aproximada nunca será inferior que o da energia verdadeira. Os conjuntos de base são aproximações à verdadeira função de onda e, por isso as energias derivadas deles são sempre elevadas (RODRIGUEZ, 2007). Se as funções de base são $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$, então um orbital individual ψ_i pode ser descrita conforme Equação [18].

$$\psi_i = \sum (\mu = 1 \dots N) c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad [18]$$

Onde $c_{\mu i}$ são os coeficientes da expansão dos orbitais moleculares. Em versões qualitativas simples da teoria dos orbitais moleculares, orbitais atômicos, dos átomos constituintes são usados como funções de base. Tais tratamentos são frequentemente descritos como teoria da combinação linear do orbital atômico. Para prover um grupo de base para que seja bem definida para qualquer configuração nuclear e, portanto, útil para um modelo teórico, é conveniente definir um particular grupo de funções de base associada com cada núcleo, dependente somente da carga sobre aquele núcleo. Tais funções podem ter as propriedades de simetria dos orbitais atômicos e podem ser classificadas como funções do tipo s, p, d, f, de acordo com suas propriedades angulares.

Dois tipos de funções de base atômicas tiveram seu uso difundido. Os orbitais atômicos do tipo Slater (STOs), que foram propostos por Slater (1930) como uma forma de simplificação da parte radial das funções hidrogenóides, possuindo uma parte radial exponencial. Embora a parte exponencial das STOs represente bem a dependência da distância entre núcleo e elétron para o átomo de hidrogênio, elas não têm nenhum nó radial, estes são introduzidos fazendo-se combinações lineares de STOs. A forma geral normalizada é descrita conforme a Equação [19].

$$\begin{aligned}\phi_{1s} &= \left(\frac{\xi_1^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(\xi_1 r) \\ \phi_{2s} &= \left(\frac{\xi_2^5}{96\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r \exp(-\xi_2 \frac{r}{2}) \\ \phi_{2ps} &= -\left(\frac{\xi_2^5}{32\pi}\right)^{\frac{1}{2}} x \exp(-\xi_2 \frac{r}{2})\end{aligned} \quad [19]$$

Onde ξ_1 e ξ_2 são constantes determinantes do tamanho dos orbitais. STOs dão uma razoável representação dos orbitais atômicos com valores de ξ padrões recomendados por Slater. A dependência exponencial garante uma rápida convergência com o aumento do número de funções, contudo, o cálculo de integrais de dois elétrons de três e quatro centros não pode ser feita analiticamente. Dessa forma, o uso de STOs é apropriado para o cálculo de propriedades físicas e químicas de sistemas atômicos e diatômicos (permitindo atingir-se alta precisão nos cálculos) e em métodos semiempíricos onde as integrais de três e quatro centros são desprezadas (ARRUDA, 2009).

O segundo tipo de bases consiste de funções atômicas do tipo Gaussiana. Essas são potenciais de x , y , z multiplicadas pela $\exp(-\alpha r^2)$, α sendo uma constante determinada pelo tamanho, isto é, extensão radial da função. Na forma normalizada as dez primeiras funções são do tipo da Equação [20].

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_x(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} x \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_y(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} y \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_z(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} z \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{xx}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} x^2 \exp(-\alpha r^2) \quad [20]$$

$$g_{yy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} y^2 \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{zz}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} z^2 \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{xy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} xy \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{xz}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} xz \exp(-\alpha r^2)$$

$$g_{yz}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} yz \exp(-\alpha r^2)$$

As funções gaussianas g_s , g_x , g_y e g_z têm as simetrias dos orbitais atômicos s e dos três tipos p . As seis funções de segunda ordem g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} , g_{xy} , g_{xz} , e g_{yz} , não tem simetria angular dos orbitais atômicos. Contudo eles podem ser combinados para dar um grupo de cinco orbitais do tipo d , isto é, g_{xy} , g_{xz} , g_{yz} e as duas funções descritas na Equação [21].

$$g_{zz-rr} = \frac{1}{2} (2g_{zz} - g_{xx} - g_{yy}) \quad [21]$$

$$g_{xx-yy} = \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}} (g_{xx} - g_{yy})$$

A sexta combinação linear representa uma função do tipo s , como a Equação [22].

$$g_{rr} = 5^{-\frac{1}{2}} (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \quad [22]$$

De uma maneira similar, as dez funções de terceira ordem podem ser recombinadas em um grupo de sete funções atômicas do tipo f e um grupo adicional de três funções p .

As funções do tipo gaussianas são menos satisfatórias do que as STOs como representação de orbitais atômicos. Contudo a grande vantagem consiste em que todas as integrais podem ser avaliadas explicitamente, sem recorrer à integração numérica.

A terceira possibilidade é utilizar a combinação linear de funções gaussianas como funções de base. Essas funções de base são chamadas de gaussianas contraídas e podem ser representadas, como por exemplo, para as funções de base do tipo s , mostrada na Equação [23].

$$\phi_{\mu} = \sum_s d_{\mu s} g_s \quad [23]$$

Onde $d_{\mu s}$ são coeficientes fixos e as funções g_s são chamadas de gaussianas primitivas.

Combinações deste tipo de função podem ser utilizadas para realizar boas aproximações a orbitais atômicos, já que o produto de duas gaussianas é uma outra gaussiana. Algumas bases gaussianas reproduzem orbitais atômicos do tipo Slater

1.1.3 | Notações das Bases

Conjunto de bases para valências divididas são descritas como **a-bcG**, onde cada letra corresponde ao número de funções gaussianas usadas em cada parte do modelo:

a - Descreve o orbital das camadas internas;

b,c - incluem os dois orbitais Slater (STO), necessários para descrever o orbital atômico de valência. Quanto maior for este número mais exato será o conjunto base.

Exemplo: **6-31G (d,p)**

6 – Número de funções matemáticas utilizadas para descrição dos elétrons internos;

3 1 – Números de funções matemáticas utilizadas para descrever os elétrons da camada de valência:

3 – Funções de um tipo;

1 – Funções de outro tipo.

G – Funções Gaussianas;

(d,p) – Polarização provocam deformações na nuvem eletrônica.

Os conjuntos de base geralmente não levam em consideração a polarização dos orbitais, para que o cálculo leve em consideração esta particularidade, acrescenta-se o símbolo *(asterisco) a base ou representados pelas letras dos orbitais acrescentados (p, d ou f):

Exemplo: **6-31G*** - Uso de funções de polarização para o átomo sem Hidrogênio

6-31G** - Uso para todos os átomos.

Os ânions podem ser descritos com o acréscimo do símbolo + (mais) a base, são as chamadas funções difusas, isto significa que o conjunto de bases foi parcialmente modificada porque considerou o efeito dos elétrons livres.

Na Tabela 1 seguem exemplos de bases mais utilizados nos métodos quânticos *ab initio*.

Tabela 1. Bases Cálculos *ab initio* (Adaptada Gaussian.com).

Bases	Aplicações	Funçõesde Polarização	Funções Difusas	Aplicações
3-21G	H-Xe		+	H-Xe
6-21G	H-Cl	* ou **		H-Cl
4-31G	H-Ne	* ou **		H-Ne
6-31G	H-Kr	Através (3df,3pd)	+,++	H-Kr
6-311G	H-Kr	Através (3df,3pd)	+,++	H-Kr
D95	H-Cl exceto Na e Mg	Através (3df,3pd)	+,++	H-Cl exceto Na e Mg
D95V	H-Ne	(d) ou (d,p)	+,++	H-Ne
SHC	H-Cl	*		H-Cl
CEP-4G	H-Rn	*(Li-Ar somente)		H-Rn
CEP-31G	H-Rn	*(Li-Ar somente)		H-Rn
CEP-121G	H-Rn	*(Li-Ar somente)		H-Rn
LanL2MB	H-La, Hf-Bi			H-La, Hf-Bi
LanL2DZ	H, Li-La, Hf-Bi			H, Li-La, Hf-Bi
SDD, SDDAll	todos mais Fr e Ra			todos mais Fr e Ra

Tabela 1a. Bases Cálculos *ab initio* (Adaptada Gaussian.com) (Continuação).

Bases	Aplicações	Funçõesde Polarização	Funções Difusas	Aplicações
cc-pVDZ	H-Ar, Ca-Kr	Incluído na definição	Add via AUG- prefixo (H-Ar, Sc-Kr)	H-Ar, Ca-K
cc-pVTZ	H-Ar, Ca-Kr	Incluído na definição	Add via AUG- prefixo (H-Ar, Sc-Kr)	H-Ar, Ca-Kr
cc-pVQZ	H-Ar, Ca-Kr	Incluído na definição	Add via AUG- prefixo(H-Ar, Sc-Kr)	H-Ar, Ca-Kr
cc-pV5Z	H-Ar, Ca-Kr	Incluído na definição	Add via AUG-prefixo (H-Na, Al-Ar Sc-Kr)	H-Ar, Ca-Kr
cc-pV6Z	H, B-Ne	Incluído na definição	Add via AUG-prefixo (H, B-O)	H, B-Ne
SV	H-Kr			H-Kr
SVP	H-Kr	Incluído na definição		H-Kr
TZV and TZVP	H-Kr	Incluído na definição		H-Kr
QZVP and Def2	H-La,Hf-Rn	Incluído na definição		H-La,Hf-Rn
MidiX	H, C-F, S-Cl, I, Br	Incluído na definição		H,C-F,S-Cl, I, Br

Tabela 1b. Bases Cálculos *ab initio* (Adaptada Gaussian.com) (Continuação).

Bases	Aplicações	Funçõesde Polarização	Funções Difusas	Aplicações
EPR-II,EPR-III	H, B, C, N, O, F	Incluído na definição		H, B, C, N, O, F
UGBS	H-Lr	UGBS(1,2,3)P	+,++,2+,2++	H-Lr
MTSmall	H-Ar			H-Ar
DGDZVP	H-Xe			H-Xe
DGDZVP2	H-F, Al- Ar, Sc-Zn			H-F,Al-Ar, Sc-Zn
DGTZVP	H, C-F, Al-Ar			H, C-F, Al- Ar
CBSB7	H-Kr	Incluído na definição	+,++	H-Kr

STO-3G e 3-21G aceitam um sufixo*, mas isso realmente não adiciona nenhuma função de polarização.

2 | OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi realizar uma revisão sobre os principais métodos utilizados em modelagem molecular, sendo que será dividida em duas partes, a Parte I, focará sobre os métodos de mecânica molecular e aborda alguns dos principais programas utilizados (Gaussian, Hyperchem, MOPAC e GAMESS), assim como também terá uma revisão sobre os métodos de mecânica molecular e dinâmica molecular. A Parte II, assunto abordado nesta série será sobre métodos quânticos, abordando os métodos semiempíricos, *ab initio* e DFT.

3 | MÉTODOS DE MECÂNICA QUÂNTICA

3.1 | Método *Ab Initio*

A expressão *ab initio* vem do latim e significa “desde o princípio”, isto é, são cálculos quânticos que usam equações exatas envolvendo a população eletrônica total da molécula (SANT’ANNA, 2002). São baseados na resolução completa (numérica) da equação de onda sem depender do tempo e não relativista de *Schrödinger* para tratar todos os elétrons do sistema químico. Neste tipo de cálculo as aproximações utilizadas devem ser bem definidas, já que não possuem em sua metodologia os parâmetros de dados experimentais como os semiempíricos. Para um dado sistema podemos escolher um ou mais dentre os possíveis métodos de resolução desta equação.

A vantagem deste método é que eles eventualmente convergem para uma solução exata, uma vez que todas as aproximações são realizadas suficientemente pequenas em magnitude. Algumas vezes, os cálculos menores dão o melhor resultado para uma dada propriedade. Deve ser aplicado em moléculas pequenas, mesmo sendo bem preciso que os demais, porque demanda uma grande quantidade de memória o que aumenta o custo computacional deste tipo de cálculo.

O cálculo *ab initio* mais conhecido é o de HARTREE FOCK (HF), no qual a aproximação primária é chamada de aproximação do campo autoconsistente. Um certo número de tipos de cálculos iniciam-se com o cálculo de HF então preciso para explicitar a repulsão elétron-elétron, referida como uma correlação. Alguns destes métodos são a teoria de perturbação de Mohlar-Plesset (MP_n, onde *n* é a ordem de correção), o método da valência de ligação generalizada (GVB), o campo de consistência própria de multi-configurações (MCSCF), a interação de configuração (CI) e teoria de “cachos agrupados” (CC). Quando grupo, estes métodos são referidos como

cálculos correlatados. Uma alternativa ao método *ab initio* é a Teoria da Densidade Funcional (DFT), na qual a energia total é expressa em termos de densidade eletrônica total, antes que a função de onda. Neste tipo de cálculo, existe uma aproximação Hamiltoniana e uma expressão aproximada para a densidade eletrônica total. Estes cálculos serão descritos detalhadamente nos pontos abaixo.

3.2 | Método Variacional de HARTREE-FOCK

Na literatura o método de Hartree-Fock é chamado de método de campo autoconsistente. Ao derivar o que agora é chamado de equação de Hartree, como uma solução aproximada da equação de *Schrödinger*, Douglas Hartree exigiu que o campo final calculado a partir da distribuição de carga fosse "autoconsistente" com o campo assumido inicialmente. Assim, sua autoconsistência é uma exigência da solução. As soluções para as equações não-lineares de Hartree-Fock também se comportam como se cada partícula fosse submetida ao campo médio criado por todas as outras partículas (operador de Hartree-Fock). As equações são universalmente resolvidas por meio de um método iterativo, embora o algoritmo de ponto fixo nem sempre converge (FROESE, 1987). Este tipo de solução não é a única possível e também não é uma característica essencial do método Hartree-Fock.

Baseada no método variacional da mecânica, a teoria HF entende que se ϕ é qualquer função antissimétrica normalizada de coordenadas eletrônicas, então um valor esperado da energia correspondente a esta função pode ser obtida da integral na Equação [24].

$$E' = E \int \phi^* H d\tau \quad [24]$$

Onde a integração é sobre as coordenadas de todos os elétrons. Se ϕ é a função de onda exata, ψ , para o estado fundamental eletrônico, ela resolverá a equação de *Schrödinger*. Desde que ψ é normalizada, E' será, portanto a energia exata E , de acordo com a Equação [25].

$$E' = E \int \phi^* \phi d\tau = E \quad [25]$$

Contudo, se ϕ é uma função qualquer antissimétrica, pode ser mostrado que E' é maior do que E ,

$$E' = E \int \phi^* \phi d\tau > E \quad [26]$$

Segue então que se ϕ é uma função antissimétrica que representa um orbital molecular, a energia E' calculada da Equação [24] será a mais alta.

O método variacional pode ser aplicado para determinar orbitais ótimos em funções de onda de determinante único. Levando em conta um grupo de base para a expansão do orbital, o coeficiente $c_{\mu i}$ pode ser ajustado para minimizar o valor esperado da energia E' . O valor resultante de E' será então tão próximo ao valor exato de E quanto possível com as limitações impostas por: (a) função de onda de determinante único, e (b) o grupo de base empregado. Portanto, a melhor função de onda de determinante único, em relação à energia, é encontrada para minimizar E' com relação aos coeficientes $c_{\mu i}$. Isto implica a equação variacional:

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial c_{\mu i}} \right) = 0 \quad [27]$$

3.2.1 | Sistemas de camada fechada

A condição variacional conduz a um grupo de equações algébricas para χ_{μ} . Elas foram derivadas independentemente para funções de camada fechada, por Roothaan e por Hall. São elas:

$$\sum_{\mu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\mu i} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad [28]$$

Com as condições de normalização:

$$\sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N c_{\mu i}^* S_{\mu\nu} c_{\nu i} = 1 \quad [29]$$

Aqui, ε_i é a energia de um elétron do orbital molecular ψ , $S_{\mu\nu}$, são elementos de uma matriz NxN chamada de matriz de sobreposição como na Equação [30].

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu}^*(1) \Phi_{\nu}(1) dx_1 dy_1 dz_1 \quad [30]$$

E $F_{\mu\nu}$ são os elementos de uma outra matriz NxN, a matriz Fock. Conforme Equação [31].

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}(core) + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[\frac{\mu\nu}{\lambda\sigma} - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu\lambda}{\nu\sigma} \right) \right] \quad [31]$$

Na expressão, $H_{\mu\nu}(core)$ é a matriz que representa a energia de um único elétron em um campo formado pelos núcleos sem blindagem. Seus elementos estão na Equação [32].

$$H_{\mu\nu}(core) = \int \Phi_{\mu}^*(1) H^{core}(1) \Phi_{\nu}(1) dx_1 dy_1 dz_1$$

$$H^{core}(1) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{(\partial x_1)^2} + \frac{\partial^2}{(\partial y_1)^2} + \frac{\partial^2}{(\partial z_1)^2} \right) - \sum_{A=1}^M \left(\frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \quad [32]$$

Aqui Z_A é o número atômico do átomo A, e a soma é desenvolvida sobre todos os átomos. As quantidades $(\mu\nu/\lambda\sigma)$ da Equação [33], são integrais de repulsão de dois elétrons:

$$\left(\frac{\mu\nu}{\lambda\sigma} \right) = \iint \Phi_{\mu}^*(1) \Phi_{\nu}(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \Phi_{\lambda}^*(2) \Phi_{\sigma}(2) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad [33]$$

Elas são multiplicadas pelos elementos de matriz densidade de um elétron $P_{\lambda\sigma}$:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{occ} c\lambda_i^* c\lambda_i \quad [34]$$

A soma se dá somente sobre todos os orbitais moleculares ocupados. A multiplicação por dois indica que dois elétrons ocupam cada orbital molecular. A energia eletrônica, E^{ee} é dada agora por:

$$E^{ee} = \sum_A^M \sum_B^M \left(\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \quad \text{para } A < B \quad [35]$$

Onde $Z_A Z_B$ são nos números atômicos dos átomos A e B, e R_{AB} é a sua distância) conduz a uma expressão para a energia total.

As equações de Roothaan-Hall não são lineares desde que a própria matriz Fock $F_{\mu\nu}$ depende dos coeficientes dos orbitais moleculares $c_{\mu i}$, por meio da expressão da matriz de densidade. A solução envolve necessariamente um processo iterativo. Desde que os orbitais moleculares resultantes são derivados de seus próprios potenciais efetivos.

Algumas limitações podem ser observadas neste método como sua imprecisão associada à expansão em um conjunto de funções base-finito, e à suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular pode ser representada por um único determinante de Slater. Além disso o método HF despreza o princípio de Pauli. Explicando, os elétrons não se movimentam em campos elétricos médios, e sim movimentos correlacionados de alguma maneira. O modo de diminuir este problema é corrigindo o método incluindo o princípio de Pauli, levando em consideração os estados eletrônicos excitado ou aplicando a teoria de perturbação.

O mais utilizado para esta correção é a técnica de Moller e Plesset (MP), e o nível da teoria de perturbação será indicado por um número. Portanto corrigir o método HF com MP2, expressa incrementar a precisão do cálculo encontrando uma solução exata para a equação de *Schrödinger* podendo ser encontrada utilizando um conjunto de bases infinitas e flexíveis, seguido de uma correção completa para efeitos da correlação eletrônica.

3.2.2 | Teoria da perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP) é um dos vários métodos de química quântica pós-Hartree-Fock *ab initio*. Desenvolvido em 1934 por Christian Møller e Milton S. Plesset é um método que visa melhorar o método de Hartree-Fock ao adicionar

efeitos de correlação de elétrons por meio da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RS-PT), usualmente para segunda (MP2), terceira (MP3) ou quarta (MP4) ordem. Atualmente pelo avanço tecnológico dos programas computacionais, a aproximação perturbativa é a mais utilizada, e isto tem como êxito elevado nos seus resultados com um custo computacional modesto.

A metodologia busca os mais baixos autovalores e os correspondentes autovetores de uma matriz Hamiltoniana completa. Contudo, a aproximação não é trancar a matriz como em um limitado método C1, mas trata-la como a soma de duas partes a segunda sendo uma perturbação da primeira.

3.2.3 | Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

A teoria do RS tem como objetivo central é dividir o Hamiltoniano em uma parte principal que possui autofunções conhecida, chamadas de Hamiltoniano não-perturbado, e a parte que sobra nomeada de perturbação (MORGON et. al., 2007).

Considera-se um operador Hamiltoniano imperturbável, \hat{H}_0 , ao qual uma pequena (muitas vezes externa) perturbação \hat{V} é adicionada, observe a Equação [36].

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad [36]$$

Onde, λ é um parâmetro real arbitrário que controla o tamanho da perturbação. Na teoria MP, a função de onda de ordem zero é uma função exata do operador Fock, que, portanto, serve como o operador não perturbado. A perturbação é o potencial de correlação. No RS-PT, a função de onda perturbada e a energia perturbada são expressas como uma série de energia em λ , conforme Equações [37] e [38].

$$\Psi = \lim_{m \rightarrow \infty} \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i \Psi^{(i)} \right) \quad [37]$$

$$E = \lim_{m \rightarrow \infty} = \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i E^{(i)} \right) \quad [38]$$

A substituição destas séries pela equação de *Schrödinger* que não depende do tempo dando uma nova equação $m \rightarrow \infty$ como observamos na Equação [39].

$$(\hat{H}_0 + \lambda V) \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i \Psi^{(i)} \right) = \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i E^{(i)} \right) \left(\sum_{i=0}^m \lambda^i \Psi^{(i)} \right) \quad [39]$$

Equacionar os fatores de λ^k nesta equação dá uma equação de perturbação da ordem k , onde $k = 0, 1, 2, \dots, m$.

Portanto, como já foram mencionadas, as correções de energia MP são obtidas da teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RS) com o Hamiltoniano não perturbado definido como o operador Fock deslocado, conforme Equação [40].

$$\hat{H}_0 \equiv \hat{F} + [\Phi_0 | (\hat{H} - \hat{F}) | \Phi_0] \quad [40]$$

E a perturbação definida como o potencial de correlação, está descrita na Equação [41].

$$\hat{V} \equiv \hat{H} - \hat{H}_0 = \hat{H} - (\hat{F} + [\Phi_0 | (\hat{H} - \hat{F}) | \Phi_0]) \quad [41]$$

Onde o determinante de *Slater* normalizado Φ_0 é o nível mais baixo do operador Fock na Equação 42.

$$\hat{F}\Phi_0 \equiv \sum_{k=1}^N \hat{f}(k)\Phi_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i \Phi_0 \quad [42]$$

Aqui N é o número de elétrons na molécula em consideração (um fator de 2 na energia, surge do fato de que cada orbital é ocupado por um par de elétrons com rotação oposta), \hat{H} é o hamiltoniano eletrônico, $\hat{f}(k)$ é o operador Fock de um elétron e ε_i é a orbital Energia pertencente ao φ_i orbitário espacial duplamente ocupado. Uma vez que o determinante Slater Φ_0 é um *eigenstate* (um estado de mecânica quântica correspondente a um autovalor de uma equação de onda.) de \hat{F} , está deduzida na Equação [43].

$$\hat{F}\Phi_0 - [\Phi_0|\hat{F}|\Phi_0]\Phi_0 = 0 \rightarrow \hat{H}_0\Phi_0 = [\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0]\Phi_0; \quad [43]$$

Isto é, a energia da ordem zero é o valor de expectativa de \hat{H} em relação à Φ_0 , a energia Hartree-Fock. Similarmente isso ocorre na energia MP1, conforme mostra a Equação [44].

$$E_{MP1} \equiv [\Phi_0|\hat{V}|\Phi_0] = 0 \quad [44]$$

Portanto a primeira correção significativa aparece na energia MP2, que será descrita com base em determinante Slater duplamente excitados. (Os determinantes de Slater excitados não contribuem por causa do teorema de Brillouin). Após a aplicação das regras de Slater-Condon para a simplificação de elementos de matriz de N-elétrons com determinantes de Slater e integrando o spin, tornando-se:

$$E_{MP2} = \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} \frac{[\varphi_i \varphi_j | \hat{g} | \varphi_a \varphi_b][\varphi_a \varphi_b | \hat{g} | \varphi_i \varphi_j]}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad [45]$$

Onde ϕ_i e ϕ_j são orbitais ocupados canônicos e ϕ_a e ϕ_b são orbitais virtuais (ou desocupados). As quantidades ϵ_i , ϵ_j , ϵ_a e ϵ_b são as energias orbitárias correspondentes. Sendo assim, por meio da segunda ordem no potencial de correlação, a energia eletrônica total é dada pela correção de MP de energia de Hartree-Fock mais de segunda ordem: $E \approx E_{HF} + E_{MP2}$. A solução da equação de ordem-zero MP (que, por definição, é a equação de Hartree-Fock) dá a energia de Hartree-Fock. A primeira correção de perturbação que não desaparece para o tratamento Hartree-Fock é a energia de segunda ordem.

Podemos concluir deste método que a energia exata é descrita como uma soma de infinitas contribuições as chamadas ordens de perturbação.

3.3 | Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Este método quântico tornou-se nas últimas décadas uma valiosa ferramenta para se estudar a estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Por este motivo a Teoria do Funcional de Densidade será tratada num capítulo à parte.

Aplicando esta teoria, as propriedades de um sistema de vários elétrons podem ser determinadas usando funções, ou seja, funções de outra função, que neste caso é a densidade de elétrons espacialmente dependente. Assim, a teoria funcional da densidade do nome vem do uso de funcionais. Em matemática, em especial álgebra linear e análise, define-se como funcional, toda função cujo domínio é um espaço vetorial e a imagem é o corpo de escalares. O DFT é um dos métodos mais populares e versáteis disponíveis em física de matéria condensada, física computacional e química computacional. Isto ocorre porque no DFT o hamiltoniano é bem definido e suas

características não são implícitas pelos frequentes e não justificadas aproximações no procedimento computacional, além de que as derivações das equações do funcional de densidade nenhum princípio necessita ser ajustado ou determinado por meio empírico (MORGON, CUSTODIO, 1995).

Uma das maiores vantagens deste método está no valor dos seus custos computacionais que são relativamente baixos quando comparados a métodos tradicionais *ab initio* tais como o método de Hartree-Fock. Além disso, variadas propriedades moleculares podem ser calculadas com este método. Podemos destacar: Energias total e eletrônica; Geometria molecular de equilíbrio; Estudo de ligações químicas e reatividade por meio da interpretação de eletronegatividade dada pelo DFT e definições de dureza; Gradientes de energia usados para estruturas estáveis e do estado de transição; Frequências vibracionais harmônicas e intensidades de absorção no infravermelho; Previsão de espectros fotoeletrônicos de ultravioleta; Previsão de distribuições de intensidade de difração de raios-X; Momento dipolar elétrico e magnético entre outras (MORGON, CUSTODIO, 1995).

Os cálculos DFT permitem a predição e o cálculo do comportamento material com base em considerações mecânicas quânticas, sem requerer parâmetros de ordem superior, como propriedades fundamentais do material. Em técnicas DFT contemporâneas, a estrutura eletrônica é avaliada usando um potencial de atuação nos elétrons do sistema. Esse potencial DFT é construído como a soma dos potenciais externos (V_{ext}), que é determinado unicamente pela estrutura e a composição elementar do sistema, e um potencial efetivo (V_{eff}), que representa interações eletrônicas. Assim, um problema para uma super-célula representativa de um material com n elétrons pode ser estudado como um conjunto de n equações de Schrödinger de um elétron, que também são conhecidas como equações de Kohn-Sham. Embora a teoria funcional da densidade tenha suas raízes no modelo

de Thomas-Fermi para a estrutura eletrônica dos materiais, a DFT foi colocada inicialmente em uma base teórica firme por Walter Kohn e Pierre Hohenberg no quadro dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn (H-K). Os teoremas de Hohenberg-Kohn relacionam-se a qualquer sistema que consiste em elétrons que se movem sob a influência de um potencial externo.

O primeiro teorema de H-K demonstra que as propriedades do estado fundamental de um sistema de múltiplos elétrons são determinadas exclusivamente por uma densidade de elétrons que depende apenas de três coordenadas espaciais. O potencial externo (e , portanto, a energia total), é uma funcionalidade única da densidade eletrônica. Ele estabeleceu as bases para reduzir o problema de muitos corpos de elétrons N com coordenadas espaciais $3N$ para três coordenadas espaciais, através do uso de funcionais da densidade eletrônica. Esse teorema já foi ampliado para o domínio dependente do tempo para desenvolver teoria funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT), que pode ser usada para descrever estados excitados.

O segundo teorema de H-K define uma energia funcional para o sistema e prova que a densidade elétrica correta do estado do solo minimiza esta energia funcional.

Porém este teorema não produz a forma analítica deste funcional. Mas segundo Kohn e Shan (69), as aproximações dos funcionais usados no método da teoria do funcional de densidade separam a energia eletrônica em vários termos conforme a equação 47 abaixo:

$$E_{SCF} = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad [46]$$

Onde E^T é o termo da energia cinética decorrente do movimento dos elétrons, não sendo a energia total do sistema. E^V engloba os termos que caracterizam a energia potencial da atração núcleo-elétron e da

repulsão entre pares de núcleos. E^J é o termo da repulsão elétron-elétron ou pode ser descrita como auto-interação Coulombiana da densidade eletrônica. E por último, o termo E^{XC} que corresponde a troca-correlação incluindo a parte restante da interação elétron-elétron. Somente o termo da repulsão núcleo-núcleo não é função da ρ e por isso E^J será estabelecido pela Equação [47] (RODRIGUEZ, 2007).

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) \overline{dr_1 dr_2} \quad [47]$$

$E^T + E^V + E^J$ vão corresponder à energia clássica total de todos os elétrons movimentando-se com uma distribuição de carga ρ . Já E^{XC} considera os termos de energia que restam, tais como o de troca de energia que vem da anti-simetria da função de onda quântica e o da correlação dinâmica no movimento dos elétrons individuais. Eles demonstraram que este termo E^{XC} é determinado somente pela densidade eletrônica. E por isso na prática ele é aproximado como uma integral abrangendo apenas as densidades de spin e provavelmente suas variações, conforme a Equação [48].

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad [48]$$

Onde ρ_α representa a densidade de spin α (up), e ρ_β para a densidade de spin β (down) e ρ para a densidade eletrônica total. Além disso, E^{XC} pode ser descrito pelas interações de spin misto e spin puro mostrado na Equação [49].

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad [49]$$

Os três termos desta equação são funcionais de densidade eletrônica. São os funcionais que definem os dois componentes do segundo membro da equação, os chamados funcionais de troca e os funcionais de correlação, nesta ordem. Estes dois podem ser tanto funcionais

locais que dependem só da densidade eletrônica ρ como funcionais de variação-corrigida que dependem tanto de ρ quanto da sua variação $\nabla\rho$.

Na comunidade de química, um popular funcional é conhecido como BLYP (do nome de Becke para a parte de troca e Lee, Yang e Parr para a parte de correlação). Ainda mais utilizado é o B3LYP, que é um funcional híbrido no qual a energia de troca, neste caso da troca de funcionalidades de Becke, é combinada com a energia exata da teoria de Hartree-Fock. Junto com os mecanismos de troca de componentes e de correlação, três parâmetros definem a funcionalidade híbrida, especificando o quanto a troca exata é misturada. Os parâmetros ajustáveis em funcionais híbridos são geralmente instalados em um "conjunto de treinamento" de moléculas. Infelizmente, embora os resultados obtidos com esses funcionais sejam geralmente suficientemente precisos para a maioria das aplicações, não existe uma maneira sistemática de melhorá-los (em contraste com alguns dos métodos tradicionais baseados em função de onda, como a interação de configuração ou a teoria de cluster acoplada). Por isso, na abordagem DFT atual, não é possível estimar o erro dos cálculos sem compará-los a outros métodos ou experiências.

3.4 | Método Semiempírico

Os cálculos semiempíricos são baseados em medidas, observações, combinando física teórica com experimentos. Começam tentando resolver a equação de *Schrödinger*, porém omitindo certos pedaços de informação visando aumentar a velocidade dos cálculos (LEWARS, 2011). Utilizam o procedimento SCF, mas não resolvem as matrizes de Fock, e por isso de modo a corrigir erros introduzidos pela omissão de parte dos cálculos, o método é parametrizado, pela curva de ajuste em uns poucos parâmetros ou números, de modo a dar a melhor

possível concordância com dados experimentais. Em sua maioria empregam um conjunto de base mínima de valência formado por funções do tipo *Slater* (STOs – *Slater type orbitals*), usando a teoria do orbital molecular para construir uma função de onda molecular, construindo estes orbitais moleculares a partir de uma combinação linear de orbitais atômicos (MORGON, COUTINHO, 2007).

Os cálculos semiempíricos são muito mais rápidos do que os cálculos *ab initio* em contrapartida os resultados podem ser inexatos. Se a molécula sendo computada é similar as moléculas da base de dados usada para parametrizar o método, então os resultados podem ser muito bons. Se a molécula sendo computada é significativamente diferente de alguma no conjunto de parametrização, as respostas podem ser muito pobres.

Este tipo de cálculo tem tido muito sucesso na descrição da química orgânica, onde existem somente poucos elementos usados extensivamente e as moléculas são de tamanho moderado. Entretanto, os métodos semiempíricos tem sido projetados especificamente para a descrição da química inorgânica.

Os primeiros métodos semiempíricos surgiram no início da década de 50, apesar da limitação da época, a teoria PMO foi um sucesso na época e pode ser aplicada em uma variedade de sistemas. Todos usam os métodos de campo auto-consistentes (SCF), eles levam em consideração a repulsão eletrostática e a estabilização do câmbio, e todas as integrais calculadas são avaliadas por meios aproximados. Além disso, todos usam um conjunto restrito de um orbitário orbital e orbitais de três p (p_x , p_y e p_z) e às vezes orbitais de cinco d por átomo e ignoram integrais de sobreposição na equação secular. Assim, em vez de resolver.

$$|H-ES| = 0 \quad [50]$$

Ele expressa:

$$|H-E| = 0 \quad [51]$$

Em que H é o determinante secular, S é a matriz de sobreposição, e E é o conjunto de autovalores, é resolvido. Essas aproximações simplificam consideravelmente os cálculos quânticos em sistemas de interesse químico. Como resultado, sistemas maiores podem ser estudados. Os métodos computacionais são apenas modelos, e não há vantagem na resolução rigorosa da equação de *Schrödinger* para um sistema grande se esse sistema tiver que ser abreviado para tornar os cálculos rastreáveis. Os métodos semiempíricos são assim bem equilibrados: são precisos o suficiente para ter poderes de previsão úteis, ainda que suficientemente rápidos para permitir que grandes sistemas sejam estudados, já que apenas se calculam as funções dos elétrons na camada de valência de cada átomo, uma vez que são as mais influenciadas pela composição da molécula. Já os elétrons de camadas internas são considerados, em conjunto com o núcleo, como um caroço cujas propriedades são determinadas empiricamente e parametrizados nos cálculos.

Todos os métodos semiempíricos contêm conjuntos de parâmetros. Para PM6 existem parâmetros atômicos e diatômicos, enquanto MNDO, AM1, PM3, RM1 e MNDO-d usam apenas parâmetros de átomos únicos. Nem todos os parâmetros são otimizados para todos os métodos; Por exemplo, em MNDO e AM1, as duas integrais de centro de um elétron são normalmente retiradas dos espectros atômicos. Na lista indicada na tabela, os parâmetros otimizados para um determinado método são indicados por '*'. A '+' indica que o valor do parâmetro foi obtido a partir do experimento (não otimizado). Onde nenhum dos símbolos é dado, o parâmetro associado não é usado nesse método (MOPAC, 2016).

O método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) é considerado o antecessor dos métodos AM1 e PMO, já que ele fornece resultados para vários sistemas orgânicos, mas com resultados imprecisos (YOUNG, 2001). Nesta revisão falaremos apenas sobre os mais utilizados hoje em dia, são eles: AM1, PM3, PM6, PM7 e o RM1, sendo este último desenvolvido aqui no Brasil. Nesta série vamos abordar os métodos mais usados no Laboratório de Modelagem Molecular (LABMOL) do CETEM: o AM1 e o PM6.

3.4.1 | Cálculo AM1

O cálculo AM1 (*Austin Model*) foi criado a partir do seu antecessor, o cálculo MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) para corrigir a predisposição que esse método tinha para descrever erradamente as interações *core-core* (núcleo-núcleo), já que superestimava a repulsão entre os átomos. Com o AM1 foi possível incluir funções Gaussianas esféricas nas integrais dessa repulsão, e descrevendo melhor as forças das ligações de Hidrogênio (RODRIGUES, 2013). Na Figura 4 abaixo retirada do site MOPAC, vemos os átomos parametrizados neste tipo de cálculo.

I	II	Metais de Transição										III	IV	V	VI	VII	VIII
H																	
Li	Be												C	N	O	F	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca										Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr				Mo						Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Cs	Ba	*									Hg	Tl	Pb	Bi			

Figura 4. Elementos parametrizados no cálculo AM1. (Adaptada MOPAC).

3.4.2 | Cálculo PM6

O cálculo PM6 (*Parametric Model 6*), resulta da alteração nas parcelas das interações caroço-caroço que eram realizadas no método NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*, que considerava um número grande de integrais de repulsão eletrônica a serem calculadas, onde dependem do *overlap* das densidades das cargas de orbitais atômicos centrados em átomos diferentes são anuladas). Os antecessores deste método o PM4 e o PM5 não foram publicados. Na figura 5 podemos ver que o PM6 tem muito mais átomos parametrizados que o PM3 incluindo os metais de transição.

I	II	Metais de Transição										III	IV	V	VI	VII	VIII	
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			

Figura 5. Elementos parametrizados no cálculo PM6. (Adaptada MOPAC).

4 | CONCLUSÃO

A partir dessa breve descrição sobre os vários tipos de metodologias e procedimentos que são empregados no que chamamos genericamente de Modelagem Molecular, podemos concluir que esta é uma ferramenta poderosa que pode dar suporte a diversas áreas de estudo, desde que utilizada com critério e com o conhecimento das limitações de cada uma das metodologias de cálculo. A utilização de um único tipo de método apenas ou de um conjunto de métodos com abordagens diferentes vai depender da complexidade do sistema estudado e, quanto mais desconhecido, mais cuidado e atenção devem ser tomados. Em muitas situações, tal qual, um método analítico convencional, é necessário calibrar e validar a metodologia escolhida antes de ser aplicada ao objeto de estudo. Hoje em dia, com advento de computadores cada vez mais potentes e com softwares cada vez mais abrangentes e confiáveis, a modelagem molecular vem sendo utilizada em estudos de sistemas cada vez mais complexos e de importância em pesquisa aplicada, como corrosão, processos químicos, processos bioquímicos e de tecnologia, entre elas tecnologia mineral, obtendo o mesmo sucesso que ocorreu décadas atrás com a indústria farmacêutica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARROIO, A; HONÓRIO, K.M.; WEBER, K.C.; MELLO, P.H.; SILVA, A.B.F. DA S.O ensino da química quântica e o computador na perspectiva de projetos. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, 2005. 360-363p, 2005.

ARRUDA, P.M. **Algumas considerações sobre conjunto de bases para cálculos de propriedades elétricas**. Dissertação (Mestrado em Física). 110p. Universidade Federal do Espírito Santo. ES, 2009.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-Química**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 386 p. v. 1, 2013.

CARAUTA, A.N.M; SOUTO, C.T; FELCMAN, J. **Estudo de Espectro Vibracional de Fosfonatos de Diaquilas por Métodos Semiempíricos, *Ab initio* e Funcional de Densidade**, 2001.

FROESE, A.M. General Hartree-Fock program. **Computer Physics Communication**. v. 43, n. 3, 355-365p. 1987.

GILBERT, A.; **Introduction to Computational Quantum Chemistry Theory**. Curso: ANU- The Australian National University, 2007.

GRANT, G.H.; RICHARDS, W.G. **Computacional Chemistry**. **Oxford Science Publications**. Oxford, 1995.

JENSEN, F. **Introduction to Computacional Chemistry**. John Wiley & Sons, New York, 1999.

LEWARS, E.G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2nd ed. New York: Springer, 2011.

MORGON, N.H.; CUSTÓDIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, n. 1, 44-55p. 1995.

MORGON, N.H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo. 1ª edição. ed.: Livraria da Física, 2007.

RODRIGUES, N.M. **Uso de métodos semiempíricos para o estado da aplicação de redes híbridas de coordenação como carreadores de fármacos e dispositivos luminescentes**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe. 128p. São Cristovão, 2013.

RODRIGUEZ, R.M. **Estudo Teórico e Experimental de Agregados Iônicos $(\text{NH}_3)_n \text{NH}_n^{+}$ Dessorvidos de Amônia sólida Bombardeada por íons de 65mev**. Tese (Doutorado em Física) 129p. Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC. RJ, 2007.

SANT'ANNA, C.M.R. Glossário de termos usados no planejamento de fármacos (Recomendações da IUPAC para 1997). **Química Nova**, São Paulo, vol. 25, n. 3, p. 505-512, mai/jun. 2002.

SANTOS, H.F. O Conceito da Modelagem Molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, n. 4, p. 4-5, 2001.

YOUNG, D.C. **Computtional Chemistry: A Pratical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems**. John Wiley & Sons, Inc, New York, 2001.

RAMOS, A.F.; NETO, A.S.A. Uma Revisão de Literatura sobre Modelagem Molecular. Disponível em <www.nutes.ufrj.br/abrapec/viiiinepec/resumos/R1383-1.pdf> Acesso em: Junho/2017

TELLEZ, A.M. La Mecanica cuantica. 2009. Disponível em: < [la-mecanica- cuantica](#) > Acesso em: 6 Julho. 2017.

Digital:

Programa GAMESS. Disponível em: < <http://www.msg.ameslab.gov>>. Acesso em: Abril/2017.

Programa Gaussian Disponível em: <<http://gaussian.com/>>. Acesso em: Abril/2017.

Programa GROMACS. Disponível em: <<http://www.gromacs.org/>>. Acesso em: Abril/2017.

Programa Hyperchem. Disponível em: <<http://www.hyper.com>> Acesso em: Abril/2017.

Programa Materials Studio Disponível em: <<http://accelrys.com>>. Acesso em: Abril/2017.

Programa MOPAC. Disponível em: <<http://openmopac.net/home.html>> Acesso em: Abril/2017..

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2017, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 320 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visitemos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Mineral

STM-98 - Revisão de alguns principais métodos utilizados em modelagem molecular - Parte I – Mecânica molecular. Kelly Fernandes Pessôa, Julio Cesar Guedes Correia, Alexandre Nelson Martiniano Carauta e Fernanda Barbosa da Silva, 2018.

STM-97 - Breve revisão sobre a recuperação de tório por precipitação no processamento químico de Terras-Raras. Vanessa Monteiro Ribeiro, Nice de Vasconcelos Coimbra e Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos, 2016.

STM-96 - Simulação de plantas de processamento mineral: Princípios básicos. R. Peter King e Claudio L. Schneider, 2016.

STM-95 - Análise termodinâmica da solubilização de lantânio, neodímio e tório na lixiviação ácida da monazita. Felipe Ramalho Pombo, Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos, 2016.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3865-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.