

ISSN 0102 - 7468

CBPF-MO-001/89

VI<sup>a</sup> ESCOLA LATINO-AMERICANA DE QUÍMICA TEÓRICA (ELAQT)

(Rio de Janeiro, CBPF, 11 a 17/09/1988)

Vol. 2, pt. 2

Cursos

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas  
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150  
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Apoiado pela Fundação Banco do Brasil.

PATROCINADORES

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).
- Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).
- Centro Latino Americano de Física (CLAF).
- Sociedade Brasileira de Física (SBF).
- Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
- Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).
- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).
- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).
- Fundação Banco do Brasil (FBB).
- Petróleo Brasileiro - Serviço de Desenvolvimento de Recursos Humanos (SEDES).
- Banco do Estado de São Paulo (BANESPA).
- Third World Academy of Sciences (TWAS).

## SUMÁRIO

Apresentação.....	i-iv
O MÉTODO DE MONTE CARLO E SUAS APLICAÇÕES EM ESTUDOS DE PROCESSOS QUÍMICOS EM SOLUÇÃO - Luiz Carlos Gomide FREITAS	
Introdução.....	1-2
Método de Monte Carlo.....	2-7
Cálculo de variação de energia livre: método perturbativo....	8-11
Representação do potencial de interação.....	11-3
Cálculo de energia de solvatação do átomo de xenônio.....	13-4
Conclusões.....	15-6
Anexo 1: Algoritmo para o método de Monte Carlo no ensemble canônico.....	17
Tabela 1: Energia de hidratação (relativa) do átomo de xenônio.....	18
Referências.....	19-20
PROPRIEDADES ELETROSTÁTICAS DE ÁCIDOS NUCLEICOS: alguns aspectos teóricos - Marçal de OLIVEIRA NETO	
1 INTRODUÇÃO.....	23-5
2 MÉTODOS.....	25-7
2.1 <u>Uma aproximação multipolar para os cálculos <math>E_{el.}</math> e <math>V_{AB}</math></u> .....	27-31
2.2 <u>O cálculo de potencial eletrostático de um biopolímero</u> .....	31-2
3 APLICAÇÕES	
3.1 <u>Aspectos reativos do ARN de transferência específico da fenilalanina: tARN<sup>Phe</sup></u> .....	33-8
3.1.1 Cetoxal.....	38-9
3.1.2 O Carbodiimido.....	39
3.2 <u>Sítios preferenciais de atração de uma molécula de ADN-B por moléculas de água</u> .....	40-4
4 CONCLUSÕES.....	44-7
FIGURAS.....	48-56
TABELA.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58-62
MÉTODO DE CAMPO DE FORÇA: Mecânica molecular - Yoshiyuki HASE.....	64-97

DISCRETIZATION OF THE CONTINUUM SPECTRA USING  $L^2$  BASIS SETS -

Marco Antonio Chaer NASCIMENTO.....	100
1 INTRODUCTION.....	101-102
2 THE BOUND STATE PROBLEM.....	102-7
3 THE CONTINUUM PROBLEM.....	107-9
3.1 <u>Characterization of the continuum states</u> .....	109-11
3.2 <u>Response properties</u> . The dynamic polarizability and its relation to the discrete and continuum spectra of a system.....	111-6
3.3 <u>A little mathematical digression</u> . The Kramers Kronig relation.....	116-8
3.4 <u>Discrete basis set representation of the continuum spectra</u> .....	118-21
4 APPLICATIONS	
4.1 <u>Photoionization cross-section and dynamic polarizability</u> .....	121-3
4.1.1 Computational details and results.....	123-31
4.2 <u>Auger spectrum</u> .....	131-2
5 CONCLUSIONS.....	133
Figure captions.....	134-49
References.....	150-4

COMENTÁRIOS SOBRE ASPECTOS TEÓRICOS E COMPUTACIONAIS EM MÉTODOS

CORRELACIONADOS: interação de configurações, teoria de per- turbação de muitos corpos e coupled-cluster- Sylvio CANUTO	
Introdução.....	156-8
O modelo de Hartree-Fock.....	158-60
Métodos correlacionados.....	160-1
Interação de configurações.....	161-3
Teoria de perturbação de muitos corpos.....	163-5
Coupled-Cluster.....	165-70
Alguns aspectos computacionais.....	170-78
Referências.....	179-81

## ASPECTOS COMPUTACIONAIS EM QUÍMICA TEÓRICA

A química teórica no Brasil já se encontra num importante estágio onde sua presença na comunidade científica brasileira já não mais depende desta ou daquela pessoa. Já há uma massa crítica nacional de pesquisadores de excelente nível situados em muitas instituições de vários estados do Brasil e que podem, assim, garantir a continuidade e desenvolvimento dos trabalhos na área.

A química teórica, como um ramo da ciência, em alguns casos já atingiu ou está próxima de atingir um de seus objetivos maiores que é tanto a previsão das propriedades dos compostos antes de sua síntese quanto do curso das reações químicas antes de sua realização.

Este progresso está sendo possível de ser alcançado por conta de dois fatores simultâneos: a espetacular melhoria na qualidade dos métodos para cálculos moleculares, tanto empíricos e semi-empíricos quanto "ab-initio", e o quase inacreditável aparecimento de computadores velocíssimos dotados de arquiteturas avançadas e com uma alta razão velocidade/preço que os tornam inclusive acessíveis individualmente ao pesquisador.

A química teórica computacional é assim uma área de pesquisa em si mesma, tratando do desenvolvimento e aplicação de algoritmos para cálculo de problemas de interesse químico. Como tal, não poderia ficar esquecida nesta Escola.

Foi com esta perspectiva que organizamos este curso "Aspectos Computacionais em Química Teórica" para ser dado apenas por pes-

quisadores do Brasil. Procuramos identificar na comunidade aqueles que pudessem nos fornecer detalhes dos métodos de cálculo, não do ponto de vista do usuário de software tipo "caixa-preta", mas do ponto de vista de quem conhece a intimidade da programação dos métodos por já tê-la feito.

O Prof. Luiz Carlos Gomide Freitas do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos falou sobre os aspectos computacionais dos cálculos de dinâmica molecular e Monte Carlo. Nos beneficiamos para isso de sua recente estadia por três meses junto ao grupo do Prof. W.L. Jorgensen na Universidade Purdue em Indiana. Com grande experiência em programação científica obtida em seus trabalhos sobre teoria de colisões elétron-átomo, o Prof. Gomide está atualmente codificando um algoritmo de cálculo de dinâmica molecular e Monte Carlo para o estudo do efeito de solvente e de moléculas de interesse biológico.

O Prof. Marçal de Oliveira Neto, do Instituto de Química da Universidade de Brasília, nos deu uma aula sobre os aspectos computacionais de cálculos de propriedades eletrostáticas de macromoléculas biológicas. Em seu doutoramento com os Profs. Bernard e Alberte Pullman estudou o ácido ribonucleico da fenilalanina e também a interação do ADN-B com moléculas de água. Aqui no Brasil tem se dedicado, entre outros tópicos, ao estudo da interação de macromoléculas com micromoléculas, propriedades eletrostáticas e o problema de solventes em monocamadas e bicamadas de fosfolípídeos. Sobre estes tópicos, possui publicações recentes no "Journal of Computational Chemistry".

*iii*

O Prof. Yoshiyuki Hase, do Departamento de Química da Universidade Estadual de Campinas, deu sua aula sobre campos de força empíricos. O Prof. Hase havia acabado de orientar a tese de doutorado de Juan Omar Machuca Herrera intitulada "Mecânica molecular: o estudo do campo de força e sua aplicação aos complexos de  $SbCl_5$  com alguns ligantes  $P=O$ ,  $C=O$  e  $S=C$ " quando ambos escreveram um novo e eficiente algoritmo para cálculos de mecânica molecular. É, atualmente, a maior autoridade no assunto no Brasil.

O Prof. Marco Antonio Chaer Nascimento do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e que no mesmo dia de sua aula havia chegado pela manhã de um congresso na Europa, nos falou do problema da escolha de funções base para cálculos moleculares. Suas publicações regulares nas melhores revistas de circulação internacional o fazem um dos grandes especialistas brasileiros em cálculos pós-Hartree-Fock de sistemas moleculares e suas propriedades. Sua instrutiva aula foi de certa forma complementada pela palestra do Prof. Milan Trsic do Instituto de Física e Química de São Carlos que nos falou sobre o método da coordenada geradora e seu uso na busca de bases universais.

O prof. Sylvio Canuto do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, que faz parte do corpo editorial da revista "Computer Physics Communications", interrompeu sua estadia sabática junto ao "Quantum Theory Project" da Universidade da Florida em Gainesville para poder participar desta Escola e dar sua aula sobre cálculos moleculares pós-Hartree-Fock. Com uma larga experiência em cálculos de energia de correlação obti

da após vários trabalhos publicados em revistas internacionais s $\tilde{o}$  neste assunto, sem contar seu interesse na interpreta $\tilde{c}$ o de espectros de absor $\tilde{c}$ o e outros, nos forneceu uma aula repleta de pequenos detalhes sobre os c $\tilde{a}$ lculos p $\tilde{o}$ s-Hartree-Fock raramente encontr $\tilde{a}$ veis ao mesmo tempo num mesmo lugar.

Assim, esperamos que o conte $\tilde{u}$ do impresso destas aulas possa transmitir um conhecimento mais detalhado do escopo de aplica $\tilde{c}$ o das v $\tilde{a}$ rias t $\tilde{e}$ cnicas, suas limita $\tilde{c}$ o $\tilde{e}$ s e possibilidades suscitando no leitor aquele mesmo clima intelectualmente estimulante gerado pelas aulas ao vivo durante a Escola.

Alfredo Mayall Simas  
Coordenador do Curso



O MÉTODO DE MONTE CARLO E SUAS APLICAÇÕES EM ESTUDOS DE PROCESSOS  
QUÍMICOS EM SOLUÇÃO\*

por

Luis Carlos Gomide Freitas

Departamento de Química  
Universidade Federal de São Carlos  
13560 - São Carlos, SP  
BRASIL

\*Este trabalho é dedicado ao ecologista e sindicalista Francisco  
Mendes.

## INTRODUÇÃO

Espécies químicas em fase condensada ou em envoltórios macromoleculares geralmente apresentam suas propriedades físico-químicas alteradas, quando comparadas com as mesmas em fase gasosa. Este fenômeno, denominado correntemente de efeito do solvente, pode também ser encontrado sob a denominação de efeito do meio condensado ou de envoltório. A importância deste fenômeno na grande maioria dos processos químicos e biológicos tem levado a intensos esforços na tentativa de obter sua representação teórica<sup>1</sup>

Embora cálculos com métodos de Química Quântica sejam elucidativos e úteis para a compreensão destes fenômenos, na maior parte dos sistemas estudados é praticamente impossível introduzir um número de moléculas adequado para representar a interação soluto - solvente. Metodologias de cálculo que introduzem a representação do solvente através de potenciais efetivos, tais como a Teoria do Campo de Reação<sup>2</sup>, tem sido desenvolvidas mas evidentemente, não podem reproduzir de forma adequada resultados de natureza Termodinâmica<sup>2</sup>.

Entre as metodologias desenvolvidas para estabelecer relações com variáveis Termodinâmicas, o método de Monte Carlo tem sido utilizado com sucesso para estudar sistemas envolvendo interações de muitos corpos. Em linhas gerais, este método permite estabelecer a conexão entre cálculos de superfícies de potencial e a determinação de funções Termodinâmicas tais como, energia livre, entalpia, etc.

Apresentaremos em seguida um resumo geral deste método, com enfoque especial na utilização do mesmo em cálculos para a obtenção da variação de energia livre em processos químicos.

#### MÉTODO DE MONTE CARLO

Sabe-se que para sistemas envolvendo um número reduzido de átomos e/ou moléculas é possível determinar a superfície de potencial para o sistema, resolvendo-se a Equação de Schrodinger correspondente. O nível de aproximação utilizado pode variar, desde cálculos com aproximações semiempíricas a metodologias mais sofisticadas incluindo correlação eletrônica<sup>2</sup>. Vamos admitir portanto que, dado um conjunto de átomos ou moléculas interagindo entre si, a superfície de potencial pode ser determinada.

Para um sistema soluto + solvente contendo N corpos, o Hamiltoniano clássico  $H_c$  pode ser escrito na forma<sup>3</sup>:

$$H_c(p,q) = \sum_i [ (p_i)^2 + \sum_{j>i} U_{ij} ] \quad (1)$$

Na equação acima o primeiro somatório representa a energia cinética dos N corpos e o segundo termo representa a energia potencial. Estamos assumindo que a inclusão de interações de dois corpos é suficiente para representar adequadamente a superfície de potencial.

-3-

A ligação com a Termodinâmica é obtida através da função de partição  $Z$ , definida pela equação<sup>3</sup> :

$$Z = ( N! h^{3N} )^{-1} \int \exp( - B H_c(p,q) ) dp dq \quad (2)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $B$  é o inverso do produto da constante de Boltzmann ( $k$ ) pela temperatura absoluta.

A integração em  $dp$  pode ser obtida analiticamente. Define-se então a função de partição configuracional, ou seja:

$$Z_c = \int \exp( - B U (q) ) dq \quad (3)$$

onde  $U(q)$  representa a superfície de potencial definida acima.

No ensemble canônico (NVT (  $N$ , volume e temperatura fixos )) a energia livre de Helmholtz está relacionada com a função de partição através da equação<sup>3</sup> :

$$A = - k T \ln Z \quad (4)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. Estas equações, em princípio, permitem estabelecer um elo de ligação entre o cálculo Químico Quântico da superfície de potencial e a variável termodinâmica energia livre. Utilizando-se as equações de Maxwell para a Termodinâmica, outras funções de interesse podem ser obtidas.

O grande problema é que a integral da Equação (3), devido à complexidade da superfície de potencial para sistemas de interesse químico, não possui solução analítica, bem como não pode ser integrada através de métodos numéricos convencionais. Uma solução encontrada para contornar este problema consiste em resolver esta integral utilizando-se uma técnica estocástica conhecida como método de Monte Carlo, cujos detalhes passamos a descrever.

Dado uma função  $f(x)$  definida no intervalo  $[a,b]$  o Teorema do Valor Médio (TVM) para integrais permite definir o valor  $I$  da integral desta função neste intervalo através da relação:

$$I = \langle f \rangle (b - a) \quad (5)$$

onde  $\langle f \rangle$  é o valor médio da função  $f(x)$  no intervalo.

O valor médio de  $f(x)$  pode ser calculado através da relação:

$$\langle f \rangle = (1/n) \sum_j f(x_j) \quad (6)$$

onde as coordenadas  $x_j$  são aleatórias e escolhidos uniformemente ao longo do intervalo  $[a,b]$ . Uma forma de acelerar a convergência no cálculo do valor médio da função  $f(x)$  consiste em introduzir uma função peso  $p(x)$ , definida no intervalo  $[a,b]$ , de tal forma a conferir maior peso estatístico a valores da função  $f(x)$  que contribuam mais para o valor médio. Esta técnica é conhecida como amostragem preferencial (importance sampling)<sup>3</sup>.

ou seja, a integral é substituída por um somatório sobre as configurações (  $x_j$  ). Note-se que estas configurações devem ser escolhidas segundo a distribuição  $p(x_j)$  definida pela Equação (10). A forma tradicionalmente utilizada para gerar esta sequência de configurações é o algoritmo de Metropolis<sup>5</sup>. Uma descrição sucinta da sequência de etapas para implementar o algoritmo de Metropolis no ensemble canônico é apresentada no Anexo I.

Em linhas gerais, partindo-se de uma configuração espacial arbitrária para o conjunto de moléculas que constituem o sistema soluto + solvente, o algoritmo de Metropolis gera novas configurações compatíveis com a distribuição de Boltzmann nas condições de contorno especificadas pelo ensemble que está sendo utilizado. Esta sequência de configurações é então utilizada para calcular os valores médios segundo a Equação (11). A convergência do método de Monte Carlo é lenta, sendo que o erro esperado decresce com o inverso da raiz quadrada do número de configurações utilizadas<sup>4</sup>. Em aplicações práticas, o número  $N$  de moléculas que constituem o sistema não pode ser maior que algumas centenas, o que certamente não é suficiente para atingir o limite termodinâmico. Para contornar este problema, define-se uma célula ( em geral cúbica ) de referência onde as  $N$  moléculas são colocadas, sendo que as dimensões desta célula são especificadas de forma a reproduzir aproximadamente a densidade ( massa / volume ) do sistema em estudo. Esta célula, cujas paredes são fictícias, é então envolvida por

Utilizando-se a função peso  $p(x)$ , o valor médio de  $f(x)$  pode ser escrito na forma:

$$\langle f \rangle = (1/n) \sum_j f(x_j) / p(x_j) \quad (7)$$

Dado um ensemble estatístico cuja função de distribuição seja  $F(H_c(p,q))$ , o valor médio de uma variável  $A(p,q)$  pode ser encontrado através da relação:

$$\langle A \rangle = (1/Z) \int A(p,q) F(H_c(p,q)) dp dq \quad (8)$$

onde  $Z$  é a função de partição correspondente. Utilizando-se o TVM pode-se substituir as integrais da Equação (8) pelos somatórios correspondentes envolvendo os valores médios, ou seja:

$$\langle A \rangle = \sum_j A(x_j) F(H_c(x_j)) / \sum_j F(H_c(x_j)) \quad (9)$$

onde  $x_j$  é a representação coletiva para as variáveis  $p, q$ . Definindo-se a função peso na forma:

$$p(x_j) = (1/Z) F(H_c(x_j)) \quad (10)$$

obtem-se para o valor médio de  $A(x_j)$  a expressão:

$$\langle A \rangle = (1/n) \sum_j A(x_j) \quad (11)$$

um número infinito de réplicas, exatamente iguais à célula de referência. Dependendo do alcance radial do potencial de interação, uma molécula no interior da célula de referência pode interagir também com moléculas contidas nas células réplicas. A utilização destas células imagens contorna efeitos de superfície, ou seja, interações entre moléculas do líquido e paredes da célula. Da mesma forma, sempre que uma molécula sob o efeito dos movimentos determinados pelo algoritmo de Metropolis escape de uma célula, esta perda será compensada pelo movimento de uma molécula da célula imagem oposta, e conseqüentemente o número  $N$  de moléculas em cada célula é conservado.

O método de Monte Carlo tem sido utilizado com sucesso em cálculos nos ensembles canônicos ( NVT ) e isotérmico-isobárico (NPT), sendo este último de grande interesse para o estudo de processos químicos em solução<sup>5</sup>.

É interessante ressaltar que a sequência de configurações geradas pelo algoritmo de Metropolis pode ser utilizada para calcular a distribuição espacial das moléculas que constituem o sistema soluto - solvente. Obtem-se assim distribuições radiais de pares, que são úteis para visualizar a organização relativa das moléculas que compõem o líquido.



## CÁLCULO DA VARIACÃO DE ENERGIA LIVRE: MÉTODO PERTURBATIVO

A equação (11) permite calcular valores médios de variáveis de interesse termodinâmico. No entanto, a função de partição não pode ser obtida pelo processo descrito na seção anterior, pois a função peso definida pela equação (10) cancela o integrando. Consequentemente, a energia livre não pode ser obtida através da amostragem do espaço de fase obtida com o algoritmo de Metropolis.

Entretanto, para a grande parte das transformações químicas de interesse, importa-se conhecer variações de energia livre e não necessariamente o valor absoluto desta função de estado. Utilizando-se o método de perturbação termodinâmica é possível escrever uma equação para a variação de energia livre que acompanha uma dada transformação, em uma forma compatível com uma integração que utilize o método de Monte Carlo com amostragem preferencial<sup>7A,8</sup>.

Dado uma combinação inicial de soluto + solvente, seja  $H_1$  o Hamiltoniano clássico para este sistema, escrito na forma enunciada acima. Suponhamos que este sistema, sob a ação de uma perturbação, seja transformado em um outro cujo Hamiltoniano final seja  $H_2$ .

A variação de energia livre que acompanha este processo pode ser escrita na forma:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = -kT \ln ( Z_2 / Z_1 ) \quad (12)$$

onde as funções de partição  $Z_2$  e  $Z_1$  são calculadas utilizando-se os respectivos Hamiltonianos. Supondo que a modificação do sistema 1 para 2 seja pequena ( da ordem de  $kT$  ), o Hamiltoniano do sistema final pode ser escrito na forma:

$$H_2 = H_1 + \delta U \quad (13)$$

onde  $\delta U$  corresponde a uma perturbação no sistema inicial. Utilizando-se a equação (2) para calcular a função de partição obtém-se para  $\Delta G$ :

$$G = -k T \ln \left( \int (\exp(-\beta \delta U) \exp(-\beta H_1) dV) / \int \exp(-\beta H_1) dV \right) \quad (14)$$

Através desta equação,  $\Delta G$  está relacionado a um valor médio facilmente calculável segundo o método de Monte Carlo, ou seja:

$$\Delta G = -k T \ln \left( \langle \exp(-\beta \delta U) \rangle \right) \quad (15)$$

Este valor médio pode ser obtido através da Equação (11). Note-se que na Equação (15) a amostragem é efetuada segundo uma distribuição de Boltzmann definida pelo Hamiltoniano do sistema 1. A variação correspondente a  $\delta U$  pode ser uma mudança conformacional na estrutura do soluto, pequenas

variações ao longo de uma coordenada de reação, modificações na composição química do soluto, etc.

Em situações onde o sistema inicial e final sejam muito diferentes, a mesma técnica pode ser empregada definindo-se um Hamiltoniano  $H$  para sistemas intermediários, ou seja:

$$H = H_1^* + x( H_2 - H_1 ) \quad (16)$$

onde  $x$  varia entre  $[0,1]$ . Fazendo  $x$  variar do limite inferior ao limite superior através de incrementos apropriados, é possível dividir a transformação em várias etapas e garantir que em cada uma delas a perturbação  $dU$  seja pequena. É importante notar que, sendo a energia livre uma função de estado, o cálculo não depende da escolha do parâmetro de acoplamento  $x$ .

Definimos acima a relação entre a energia livre de Helmholtz e a função de partição do ensemble canônico. No ensemble isotérmico-isobárico, obtém-se a energia livre de Gibbs. Neste caso, algumas modificações são necessárias na Equação (2), ou seja, introduzir o termo  $PV$  ( pressão, volume) e uma integração sobre o volume<sup>3</sup>. As modificações necessárias no algoritmo de Metropolis para obter uma amostragem preferencial no ensemble isotérmico - isobárico são facilmente implementáveis<sup>3</sup>.

Comparada à teoria de perturbação usual, é importante ressaltar que a Equação (15) equivale a uma expansão

-11-

infinita na serie de t ermos perturbativos, ou seja, ela   exata<sup>7c</sup>.

#### REPRESENTA O DO POTENCIAL DE INTERA O

Para representar o potencial de intera o entre moléculas I e J em uma forma adequada para cálculos utilizando o método de Monte Carlo,   conveniente aproximar os pontos discretos da superfície de potencial por uma expressão analítica. De uma maneira geral, potenciais de Coulomb e Lennard-Jones são as formas analíticas mais utilizadas para construir esta representa o. O potencial de intera o entre as moléculas I e J   então escrito na forma:

$$U = \sum_i \sum_j [ (Q_i Q_j)/r_{ij} + (A_i A_j)/(r_{ij})^{12} - (B_i B_j)/(r_{ij})^6 ] \quad (17)$$

onde U representa o potencial de intera o. O somatório   efetuado sobre centros de potencial nas moléculas I e J, onde o indice i refere-se a centros em I e o indice j a centros em J, sendo  $r_{ij}$  distâncias entre estes centros.

Os parâmetros Q, A, B, são determinados através de técnicas de interpola o buscando reproduzir pontos discretos de uma superfície de potencial calculados com algum método Químico Quântico. Na maioria da aplica es, um cálculo ab initio a nível de Hartree-Fock   desejável para determinar os pontos

da superfície de potencial. Estes pontos são escolhidos considerando-se configurações espaciais para a interação entre moléculas (solvente - solvente e solvente-soluto), que devem contribuir com maior intensidade para a composição da superfície de potencial. Na maioria das aplicações, estes cálculos são efetuados considerando-se a interação entre duas molécula apenas<sup>o</sup>.

O potencial de interação intermolecular possui dependência angular. A distribuição multicêntrica deste potencial sobre a estrutura molecular assegura que esta assimetria seja mantida sem que haja necessidade de se utilizar funções angulares na expressão analítica que representa a superfície de potencial. Este procedimento resulta em uma economia fantástica em tempo de computação e aumenta também a precisão numérica.

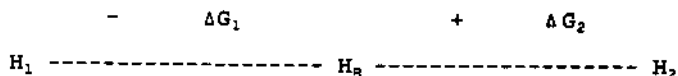
Em estudos sobre transformações químicas em solução, a teoria de perturbações apresentada anteriormente, pode ser implementada de tal forma que o parâmetro de acoplamento  $x$  ( equação (16) ), atuando sobre os parâmetros da equação (17), efetue uma 'mutação' na natureza do soluto que está sendo considerado. Desta forma, quando  $x=0$  os parâmetros do potencial representam uma molécula do soluto 1 interagindo com moléculas de solvente, enquanto para  $x=1$  estes parâmetros representam a interação de uma molécula do soluto 2 com o mesmo solvente. Consequentemente, esta técnica permite estimar a estabilidade relativa de compostos semelhantes em um mesmo solvente. Apresentaremos

em seguida uma aplicação da teoria de perturbação, calculando a energia de livre de solvatação (relativa) do átomo de Xenônio.

#### CÁLCULO DA ENERGIA DE SOLVATAÇÃO DO ÁTOMO DE XENÔNIO

A energia de solvatação de uma espécie A relativa à energia de solvatação de uma espécie B pode ser calculada realizando-se a 'mutação' da espécie A em B utilizando-se o parâmetro de acoplamento  $x$ . Calculamos a energia livre de solvatação do soluto Xenônio relativa à energia livre de solvatação do  $\text{CH}_4$ . Dados experimentais para a energia livre de solvatação (absoluta) destas moléculas são encontrados na literatura<sup>9</sup>.

O cálculo foi efetuado em uma única etapa utilizando a técnica conhecida como 'double wide sampling'<sup>10</sup>. Esta técnica consiste em definir um Hamiltoniano  $H_R$  intermediário entre  $H_1$  e  $H_2$ , que é então considerado o sistema de referência. Desta forma, com uma única amostragem é possível obter variações de  $\Delta G$  para dois sistemas perturbados, conforme o esquema definido abaixo:



No presente caso,  $H_R$  é obtido da Equação (16) com  $x=1/2$ .

A variação de  $\Delta G$  para a transformação é obtida somando-se

$$\Delta \Delta G = -(\Delta G_1) + (\Delta G_2) \quad (18)$$

Esta variação de  $\Delta G$  corresponde à diferença entre a energia livre de solvatação da espécie 1 e a espécie 2. No presente cálculo o soluto 1 é uma molécula de metano,  $CH_4$ , e o soluto 2 um átomo de Xenônio. A variação de energia livre foi calculada no ensemble isotérmico - isobárico com  $P = 1 \text{ atm}$  e a para três valores diferentes da temperatura. O modelo utilizado para representar o solvente ( água ) foi o potencial TIP4P proposto por Jorgensen e colaboradores<sup>11</sup>. Apresentamos na Tabela I os valores obtidos com a simulação de Monte Carlo. A concordância entre valores experimentais e teóricos é muito boa, para os diferentes valores da temperatura do sistema. Este cálculo foi efetuado considerando-se uma célula de referência contendo 216 moléculas do solvente interagindo com o soluto.

O valor absoluto do  $\Delta G$  de solvatação para o átomo de Xenônio pode ser obtido conhecendo-se o  $G$ , (absoluto) para a solvatação da molécula de metano. O valor absoluto para a energia de solvatação do metano foi obtido por Jorgensen e colaboradores<sup>12</sup>, utilizando a técnica de perturbação descrita acima. Para obter o valor absoluto de  $G$  segundo esta técnica, o 'soluto' final é transformado em uma entidade cujos parâmetros  $Q, A, B$  do potencial de interação são nulos, ou seja, o sistema final corresponde a um solvente puro.

## CONCLUSÕES

A simulação computacional de processos químicos em solução com a técnica de Monte Carlo tem sido aplicada a diversos sistemas, sendo que as aplicações utilizando teoria de perturbações são mais recentes. Como vimos anteriormente, e na literatura citada pode-se encontrar vários exemplos, esta técnica pode produzir resultados em ótima concordância com valores experimentais. Desde que a definição do parâmetro de acoplamento na teoria de perturbações é arbitrária, pode-se imaginar uma vasta gama de processos susceptíveis de serem investigados. O cálculo da energia livre de solvatação é importante, pois permite comparar a superfície de energia para a interação em fase gasosa com a correspondente ao processo em solução. Assim, dada uma variação de energia livre ao longo de uma coordenada de reação em fase gasosa, o perfil correspondente para o processo em solução pode ser obtido se a energia de solvatação das espécies envolvidas, ao longo deste mesmo caminho de reação, for conhecida.

Um fator crucial para a obtenção de dados confiáveis está relacionado com a determinação dos parâmetros do potencial de interação. Para solutos em diferentes solventes, estes parâmetros, obtidos inicialmente através de cálculos de Química Quântica, podem ser testados verificando-se a reprodutibilidade de medidas termodinâmicas<sup>1,3</sup>.

Em certos casos, os parâmetros do potencial são ajustados para reproduzir resultados termodinâmicos referentes a



líquidos puros. Para gases, estes parâmetros podem ser testados calculando-se o segundo coeficiente do virial.<sup>3</sup>

Em geral, simulações com o método de Monte Carlo requerem um tempo de computação considerável. Entretanto, devido ao fato da exigência de memória real (RAM) não ser grande, programas capazes de lidar com muitos problemas interessantes podem ser implementados em computadores de pequeno porte e mesmo em microcomputadores de 16 bits utilizando sistema operacional MS-DOS ou compatíveis<sup>3,14</sup>. Programas mais sofisticados, capazes de tratar solutos com muitos átomos em solventes diversos (água, metanol, DMSO, etc) podem ser adaptados para processamento em supermicros de 32 bits, utilizando sistema operacional XENIX, UNIX-V ou compatíveis<sup>14</sup>.

Espera-se que com o desenvolvimento das metodologias de cálculo da superfície de potencial para a interação entre átomos e moléculas, e com o avanço crescente na arquitetura dos computadores, estas simulações numéricas venham a se transformar em uma técnica de uso corrente na investigação de processos químicos em fase líquida.

#### AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Dr. W. L. Jorgensen e membros de sua equipe pela colaboração e hospitalidade recebida na Purdue University durante a visita no verão de 1988. Agradece também à FAPESP pela Bolsa de estudos concedida.

## ANEXO I

## ALGORÍTIMO PARA O MÉTODO DE MONTE CARLO NO ENSEMBLE CANÔNICO

- 1- Especifique uma configuração inicial  $X_0$  (\*)
- 2- Gere com números aleatórios uma nova configuração  $X$
- 3- Calcule a variação  $dH$  no potencial de interação
- 4- Se  $dH < 0$ , aceite a nova configuração, faça  $X_0=X$  e volte à etapa 2
- 5- Calcule  $\exp(-\beta dH)$
- 6- Gere um número aleatório  $R$  entre  $[0,1]$
- 7- Se  $R < \exp(-\beta dH)$  aceite a configuração  $X$  e volte à etapa 2.
- 8- Caso contrário,  $X_0$  é a nova configuração.  
Volte à etapa 2.

\* Para iniciar o cálculo de qualquer valor médio,  $X_0$  deve ser uma configuração de equilíbrio termodinâmico. Novas configurações são geradas através da rotação e/ou translação de moléculas escolhidas aleatoriamente. Para sistemas envolvendo a interação soluto - solvente é usual impor a condição adicional que moléculas mais próximas do soluto sejam movimentadas com uma frequência maior<sup>13</sup>.

TABELA I

## ENERGIA DE HIDRATAÇÃO (RELATIVA) DO ATOMO DE XENÔNIO

t °C	$\Delta\Delta G$ (teórico)	$\Delta\Delta G$ (exp.)
25	0.652	0.670
35	0.640	0.650
50	0.610	0.630

$$\Delta\Delta G = \Delta G(\text{CH}_4) - \Delta G(\text{X}_e)$$

onde  $\Delta G(x)$  é a energia de hidratação da espécie x.

## ENERGIA DE HIDRATAÇÃO (ABSOLUTA) A 25 °C

	TEÓRICO	EXPERIMENTAL	DIFERENÇA
CH <sub>4</sub>	2.90 <sup>b</sup>	2.01	0.89
X <sub>e</sub>	2.24	1.34	0.90

a -  $\Delta G$  em Kcal/mol

b - Cálculo efetuado no ensemble isotérmico - isobárico com  
p = 1 atm.

c - Dados experimentais da ref. 9

d - ref. 12

## REFERÊNCIAS

- 1 - 'The Chemical Physics of Solvation'  
Parte A: 'Theory of Solvation'  
Editado por R. R. Dogonadze, E. Kálmán, A. Kornyshev e  
J. Ulstrup  
Elsevier - Amsterdam (1985)
- 2 - 'Molecular Interactions'  
vol. 3  
Editado por H. Ratajczak e W. J. Orville-Thomas.  
John Wiley & Sons - New York (1982)
- 3 - 'Computer Simulation of Liquids'  
M. P. Allen e D. J. Tildesley  
Clarendon Press - Oxford (1987)
- 4 - 'Computer Simulation Methods in Theoretical Physics'  
D. W. Heermann  
Spring-Verlag - (1986)
- 5 - N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A.  
H. Teller, E. Teller.  
J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953)
- 6 - 'Energy Profile for Organic Reactions in Solution'  
W. L. Jorgensen, em  
Advances in Chemical Physics  
Editado por R. D. Levine, J. Jortner e S. A. Rice.  
John Wiley & Sons (1987)

- 7 - (a) R. W. Zwanzig  
J. Chem. Phys. 22, 1420 (1954)  
(b) 'Free-Energy Simulations'  
M. Mezei e D. L. Beveridge, em  
'Computer Simulation of Chemical and Biochemical  
Systems'  
National Acad. of Sciences (USA)  
New York - (1988)  
(c) C. H. Bennet  
J. Comp. Phys. 22, 245 (1976)
- 8 - W. L. Jorgensen e J. Tirado-Rives  
J. Am. Chem. Soc. 110(6), 219 (1988)
- 9 - E. Wilhelm, R. Batino e R. J. Wilcock  
Chemical Rev. 77(2), 219 (1977)
- 10- W. L. Jorgensen e C. Ravimohan  
J. Chem. Phys. 83(6), 3050 (1985)
- 11- W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar e J. D. Madura  
J. Chem. Phys. 79(2), 926 (1983)
- 12- W. L. Jorgensen, J. F. Blake e J. K. Buckner  
Chemical Physics, a ser publicado
- 13- G. M. Torrie e J. P. Valleau  
J. Comp. Phys. 23, 187 (1977)
- 14- Para maiores informações, entre em contacto com o autor  
deste trabalho.

**PROPRIEDADES ELETROSTÁTICAS DE ÁCIDOS NUCLEICOS:  
ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS**

por

Marçal de Oliveira Neto

Departamento de Química  
Fundação Universidade de Brasília  
Campus Universitário Asa Norte  
70910 - Brasília, DF - Brasil

Abstract

In this work two applications of Quantum Mechanics in problems involving biological macromolecules are presented. Firstly, the guanine and uracil of tRNA<sup>Phe</sup> potentially reactive sites towards electrophiles are studied by calculations on the associated molecular electrostatic potentials and the static steric accessibilities. Each of these sites is treated in its environment within the macromolecule. The possible significance of the electrostatic potentials and accessibilities in connection with observed chemical reaction is discussed.

In the second part, some aspects of the base sequence influence on B-DNA attraction for water molecule are described. The homopolymeric sequences poly(dA), poly(dT) and poly(dG), poly(dC) on the double helical structure of B-DNA are employed as a model segments of the polymer. The results are used to discuss the general hydration features of those systems and are compared with experimental studies of DNA single crystals.

PROPRIEDADES ELETROSTÁTICAS DE ÁCIDOS NUCLÉICOS: ALGUNS ASPECTOS  
TEÓRICOS.

Marçal de Oliveira Neto

Departamento de Química - Fundação Universidade de Brasília Cam  
pus Universitário - Asa Norte - 70910 - Brasília - DF

1 INTRODUÇÃO

Dentro do vasto campo de pesquisas da biologia molecular serão apresentadas nesta exposição duas abordagens teóricas envolvendo a aplicação da Química Quântica ao estudo de ma cromoléculas biológicas: uma delas no sentido de avaliar a interação deste sistema com compostos eletrofilicos e a outra implicando interações de substratos biológicos com moléculas de água.

Já é bem estabelecido que os ácidos nucleicos, suportes químicos da matéria viva, quando atacados por uma determinada classe de compostos, agentes alquilantes ou hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, podem acarretar desorganização do funcionamento do código genético caracterizando assim o câncer causado por agente químico.

Número elevado de trabalhos experimentais tem mostrado que várias substâncias cancerígenas são agentes fortemente eletrofilicos, ions positivos ou moléculas neutras cujos átomos deficientes em elétrons tornam-se centros reativos, procurando



as estruturas conformacionais da molécula do ADN logo após sua descoberta por Watson e Crick em 1953<sup>11</sup>. Os trabalhos efetuados sobre a difração de raios X por fibras de ADN mostraram que esta molécula apresenta diferentes conformações em função da taxa de hidratação e da concentração iônica do meio. O primeiro destes trabalhos<sup>12,13</sup> comprovou a existência de dois tipos de diagramas de difração produzidos pelas fibras de ADN (designadas pelos autores de B e A, respectivamente), segundo o estado mais ou menos hidratado destas fibras. Este fato levou a uma série de estudos experimentais, utilizando diferentes métodos, no sentido de obter informações sobre a interação de solvente com os ácidos nucleicos (uma revisão sobre este assunto está exposta na ref. 14).

Um estudo teórico ou experimental detalhado sobre a natureza da hidratação de macromoléculas biológicas continua ainda problemático, tendo em vista as dimensões e a complexidade destes sistemas. Investigações teóricas têm sido feitas no sentido de obter a distribuição média de moléculas de água em torno de substratos tais como o ADN ou proteínas usando o método Monte Carlo e empregando potenciais semi-empíricos para as interações entre os átomos do solvente e os átomos do substrato<sup>15,16</sup>.

O enfoque que será apresentado aqui objetiva determinar, através de uma abordagem eletrostática, os sítios preferenciais de atração de macromoléculas biológicas por moléculas de água, calculando as energias de interação entre a molécula do substrato com as moléculas do solvente<sup>17-19</sup>. Uma aplicação será feita para a molécula do ADN na sua conformação B. A razão

para este estudo é o fato de que esta conformação parece ser a melhor representação do ADN em solução ou na célula<sup>20</sup>.

## 2 MÉTODOS

O termo eletrostático na decomposição da energia de interação intermolecular, dentro do quadro do método de perturbação de London<sup>21</sup>, é dada por :

$$E_{el.} = \int \frac{\gamma_A(\vec{r}_A) \gamma_B(\vec{r}_B)}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} d\tau_A d\tau_B \quad (1)$$

em que os índices A e B se referem a dois sistemas moleculares em interação.

Por exemplo, para a molécula A

$$\gamma_A(\vec{r}_A) = -\rho_A(\vec{r}_A) + \sum_{K \in A} \frac{Z_K}{K} \delta(\vec{r}_A - \vec{r}_K) \quad (2)$$

o primeiro termo sendo a distribuição total de carga eletrônica no ponto  $\vec{r}_A$  e o segundo, o conjunto de cargas nucleares em que estamos supondo estes núcleos imóveis, ou seja, a função de onda  $\psi_A$  depende somente das coordenadas eletrônicas (aproximação de Born-Oppenheimer).

Podemos escrever  $E_{el.}$  igualmente como:

$$E_{el.} = \int V_A(\vec{r}_B) \gamma_B(\vec{r}_B) d\tau_B$$

$$\text{onde } V_A(\vec{r}_B) = \int \frac{\gamma_A(\vec{r}_A) d\tau_A}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} \quad (3)$$

O termo  $V_A(\vec{r}_B)$  depende somente do ponto  $\vec{r}_B$  e da densidade de carga da molécula A. Designaremos  $V_A(\vec{r}_B)$  como potencial eletrostático molecular gerado por A no ponto  $\vec{r}_B$ ; podemos também considerá-lo formalmente como a energia eletrostática de interação entre dois sub-sistemas constituídos pela molécula A e uma carga igual à de um proton situada no ponto  $\vec{r}_B$ .

Utilizando as eqs. (2) e (3) obtém-se:

$$V_A(\vec{r}_B) = \sum_{k \in A} \frac{z_k}{|\vec{r}_k - \vec{r}_B|} - \int \frac{\rho_A(\vec{r}_A)}{|\vec{r}_B - \vec{r}_A|} d\tau_A \quad (4)$$

$$\text{em que } \rho_A(\vec{r}_A) = \langle \psi_A^0 | \sum_{i=1}^n \delta(\vec{r}_A - \vec{r}_i) | \psi_A^0 \rangle$$

Se  $\psi_A^0$  é constituído por um determinante de Slater construído a partir de N orbitais moleculares ( $N=n/2$ ) duplamente ocupados  $a_\mu(\vec{r}_i)$  e sendo  $\sum_{i=1}^n \delta(\vec{r}_A - \vec{r}_i)$  uma soma de operadores monoelétrônicos tem-se:

$$\rho_A(\vec{r}_A) = 2 \sum_{\mu=1}^N \int a_\mu^*(\vec{r}_i) \delta(\vec{r}_A - \vec{r}_i) a_\mu(\vec{r}_i) d\tau_i$$

$$\rho_A(\vec{r}_A) = 2 \sum_{\mu=1}^N |a_\mu(\vec{r}_A)|^2 \quad (5)$$

Expressando as orbitais moleculares  $a_\mu$  como combinações lineares dos orbitais atômicos chega-se a:

$$a_\mu = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^{\mu} \chi_{\alpha}$$

$$\rho_A(\vec{r}_A) = 2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} C_{\alpha}^{*\mu} C_{\alpha'}^{\mu} \chi_{\alpha}^*(\vec{r}_A) \chi_{\alpha'}(\vec{r}_A) \quad (6)$$

Desta maneira, a expressão do potencial eletrostático molecular criado pela molécula A no ponto  $\vec{r}_B$ , no quadro da teoria LCAO é escrita como:

$$V_A(\vec{r}_B) = \sum_{k \in A} \frac{Z_k}{|\vec{r}_k - \vec{r}_B|} - 2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} C_{\alpha}^{*\mu} C_{\alpha'}^{\mu} \int \frac{\chi_{\alpha}^*(\vec{r}_A) \chi_{\alpha'}(\vec{r}_A) d\tau_A}{|\vec{r}_B - \vec{r}_A|} \quad (7)$$

## 2.1 Uma Aproximação Multipolar para os Cálculos $E_{el.}$ e $V_{AB}$

A expressão de  $V_A(\vec{r}_B)$  dada pela eq. (7) mostra que o cálculo prático tanto de  $V_A(\vec{r}_B)$  quanto de  $E_{el.}$  necessita a de terminação de um grande número de integrais do tipo

$$\int \frac{\chi_{\alpha}^*(\vec{r}_A) \chi_{\alpha'}(\vec{r}_A)}{|\vec{r}_B - \vec{r}_A|} d\tau_A$$

cálculo este que revela extremamente longo e dispendioso.

Após os trabalhos de London, foram realizadas nume

rosas tentativas para determinar a energia eletrostática, utilizando no lugar da distribuição de carga molecular um conjunto de multipolos convenientemente escolhido e aplicando as fórmulas clássicas da eletrostática (ver, por exemplo, Ref. 22 e referências aí mencionadas). Diferentes autores recorreram a desenvolvimentos multipolares a partir de funções de onda para o cálculo de interações moleculares: Amos e Crispin<sup>23</sup> utilizam orbitais localizados SCF para calcular, via tal desenvolvimento, a interação de duas moléculas de metano ou de duas moléculas de água. Mulder e Huiszoon<sup>24</sup> empregam este método para o cálculo de interação de moléculas orgânicas e comparam os resultados assim obtidos com resultados baseados em potenciais átomo-átomo. Rein et al.<sup>25-27</sup> lançam mão de expansões multipolares a partir de funções de onda moleculares IEHT ou CNDO, para o cálculo da contribuição eletrostática das energias de interação envolvendo as bases púricas e pirimídicas. Pullman e Perahia<sup>28</sup> mostraram que os esquemas de hidratação das bases pirimídicas obtidos a partir de uma soma de termos de interação multipolo-multipolo são aptos para reproduzir corretamente as características principais dos esquemas de hidratação destes sistemas, obtidas no quadro do método *ab initio* supermolecular. A expansão utilizada consiste em desenvolver em multipolos atômicos e de recobrimento (até os termos quadrupolares) as distribuições contínuas *ab initio* SCF de densidade eletrônica das moléculas individuais.<sup>28</sup>

A abordagem apresentada aqui neste trabalho para calcular as grandezas teóricas que serão analisadas nos nossos estudos macromoleculares é a mesma empregada por estes últimos autores.

A fim de indicar como o desenvolvimento multipolar é obtido a partir da função de onda molecular vamos expor em seguida os aspectos principais deste procedimento.

Reescrevendo a expressão que encontramos para a densidade total de carga eletrônica para a molécula A, temos :

$$\rho_{(A)}(\vec{r}) = 2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} C_{\alpha}^{*\mu} C_{\alpha'}^{\mu} \chi_{\alpha}^{*}(\vec{r}) \chi_{\alpha'}(\vec{r})$$

Podemos notar que ela nos leva a considerar dois tipos de distribuições:

- distribuições de um centro: os orbitais atômicos  $\chi_{\alpha}^{*}$  e  $\chi_{\alpha}$ , centrados sobre o mesmo átomo.
- distribuições de dois centros: são as distribuições do tipo  $\chi_{\alpha}^{*} \chi_{\alpha'}$ , em que  $\chi_{\alpha}^{*}$  e  $\chi_{\alpha'}$ , são centrados em dois núcleos diferentes.

Se definirmos  $P_{\alpha\alpha'} = 2 \sum_{\mu=1}^N C_{\alpha}^{*\mu} C_{\alpha'}^{\mu}$ , segue-se que

$$\rho_A(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} P_{\alpha\alpha'} \chi_{\alpha}^{*}(\vec{r}) \chi_{\alpha'}(\vec{r}) \quad (8)$$

Sejam  $k$  e  $\ell$  os índices dos átomos sobre os quais estão centrados  $\chi_{\alpha}$  e  $\chi_{\alpha'}$ , considerando igualmente que, na prática, os orbitais atômicos e seus coeficientes são reais. Podemos, pois, reescrever a eq. 8 da seguinte maneira :

$$p_A = \sum_k \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} P_{\alpha\alpha'} X_{\alpha} X_{\alpha'} + 2 \sum_{k>\ell} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} P_{\alpha\alpha'} X_{\alpha} X_{\alpha'}$$

(9)

explicitando assim os dois tipos de distribuições: atômicas e de recobrimento. Desta maneira podemos expandir estas distribuições de carga em diferentes momentos multipolares:

distribuição atômica

monopolos:  $q_k = Z_k - \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} P_{\alpha\alpha'} \int X_{\alpha}^* X_{\alpha} d\tau$

dípolos:  $\mu_k$  com três componentes do tipo

$$\mu_{k,x} = - \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} P_{\alpha\alpha'} \int X_{\alpha}^* x X_{\alpha} d\tau$$

quadrupolos:  $Q_k$  com nove componentes

$$Q_{k,xy} = - \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} P_{\alpha\alpha'} \int X_{\alpha}^* xy X_{\alpha} d\tau$$

distribuição de recobrimento

$$q_{k\ell} = - 2 \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} P_{\alpha\alpha'} \int X_{\alpha}^* X_{\alpha} d\tau$$

$\mu_{k\ell}$  de componente:

$$\mu_{k\ell,x} = - 2 \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} P_{\alpha\alpha'} \int X_{\alpha}^* x X_{\alpha} d\tau$$

$Q_{k\ell}$  de componente

$$Q_{k\ell,xy} = - 2 \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} P_{\alpha\alpha'} \int X_{\alpha}^* xy X_{\alpha} d\tau$$

Para as distribuições de recobrimento, a origem da expansão multipolar é escolhida arbitrariamente; no nosso caso ela é tomada no centro do segmento que une os dois átomos.

Pode-se mostrar, utilizando as leis da eletrostática

clássica<sup>29</sup>, que o potencial criado por um quadrupolo  $Q$  depende somente de dois parâmetros se este é levado à sua forma diagonal. Isto significa que a diagonalização da matriz de elementos  $Q_{xy}$  nos levará a somente dois auto-valores não nulos e desta maneira podemos tratar o quadrupolo considerando simplesmente dois quadrupolos axiais, o que simplifica o cálculo das propriedades eletrostáticas de moléculas a partir de procedimentos utilizando expansões multipolares.<sup>30</sup>

O potencial eletrostático de um sistema molecular pode ser então determinado a partir da soma dos potenciais monopolares, dipolares e quadrupolares gerados pelo total de centros atômicos e de recobrimento da molécula em estudo. Cálculos teóricos foram realizados<sup>31</sup> no sentido de comparar o potencial *ab initio* [eq. (7)] criado por uma molécula de água ao longo da bissetriz do ângulo  $\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$ , com o potencial criado pelo conjunto de multipolos descritos acima. Os resultados mostraram que, a partir de uma distância de  $2\text{\AA}$  do átomo de oxigênio, os potenciais *ab initio* e multipolares são praticamente idênticos, sendo do tipo  $7s$ ,  $3p/3s$  a base de gaussianas utilizadas para a molécula de água. O tempo de cálculo para potenciais multipolares é aproximadamente 30 vezes mais rápido (considerando um computador IBM 370-168) que o cálculo do potencial *ab initio* para a mesma molécula<sup>31</sup>.

## 2.2 O Cálculo do Potencial Eletrostático de um Biopolímero

Considerando-se sistemas macromoleculares, um pro



blema deve ainda ser resolvido quanto ao cálculo de seus potenciais eletrostáticos; obter diretamente as funções de onda de tais sistemas é inviável em nossos dias mesmo com os computadores mais modernos. A técnica adotada para realizar nossos cálculos consiste em fragmentar a macromolécula em subunidades escolhidas de maneira adequada<sup>32-34</sup>. No caso dos ácidos nucleicos estas subunidades são as bases, os grupos fosfatos e os açúcares, e as ligações inter-unidades que são seccionadas pela divisão são "saturadas" pela adição de um átomo de hidrogênio a cada um destes componentes. Desta maneira, torna-se possível calcular a função de onda *ab initio* SCF de cada subunidade e a partir das distribuições eletrônicas correspondentes obter o desenvolvimento multipolar como mostramos anteriormente. O potencial eletrostático da macromolécula é então calculado superpondo os potenciais gerados pelos multipolos das subunidades, convenientemente orientadas segundo a geometria macromolecular.

Se a divisão da macromolécula é corretamente escolhida, a perturbação eletrônica introduzida nas subunidades pela divisão pode ser minimizada e o potencial obtido pela superposição pode reproduzir o potencial eletrostático macromolecular com precisão em regiões não muito próximas das ligações inter-unidades<sup>32-34</sup>.

Esta técnica foi amplamente aplicada no estudo das propriedades eletrostáticas de diferentes conformações de dupla hélice de ácidos desoxiribonucleicos, com modelos comportando aproximadamente 500 átomos cada um<sup>6-8,35</sup>.

### 3 APLICAÇÕES

#### 3.1 Aspectos Reativos do ARN de Transferência Específico da Fenilalanina: tARN<sup>Phe</sup>

A importância dos ácidos ribonucléicos de transferência (tARN) no metabolismo celular é indiscutível. Eles desempenham vários papéis nos processos bioquímicos e ocupam lugar fundamental na síntese de proteínas. A seqüência nucleotídica do ADN é inicialmente transcrita na seqüência complementar do ARN mensageiro (mARN). Em seguida este dirige o conjunto dos amino-ácidos em seqüência linear específica que caracteriza uma dada proteína, processo este denominado translação. As moléculas do ARN de transferência agem como veículos para transferir os amino-ácidos do sítio livre, no interior dos ribosomas, para a cadeia de proteínas.

A fim de realizar estudos teóricos neste domínio, uma etapa essencial consiste em obter a estrutura detalhada da macromolécula. Entretanto, inúmeras dificuldades são encontradas na realização destes experimentos e somente foram superadas no estudo da estrutura tridimensional do ARN de transferência da fenilalanina do levedo "yeast tRNA<sup>Phe</sup>". Para esta molécula, um cristal altamente ordenado foi obtido na presença de sais de magnésio e de sódio e de poliaminas<sup>36-38</sup>.

As moléculas de tARN formam um grupo de polinucleotídeos pequenos e globulares (a serem distinguidos das cadeias fibrosas encontradas no ADN e no mARN) tendo aproximadamente 75

a 90 nucleotídeos distribuídos ao longo de estrutura muito com  
plexa.

Cada nucleotídeo é formado a partir da associação  
dos seguintes sistemas moleculares: uma ribose (açúcar), um âci  
do fosfórico (grupo fosfato), uma base nucléica usual (guanina,  
adenina, citosina, uracila) ou uma base nucléica modificada  
(também designadas não usuais). É importante realçar que a pre  
sença destas últimas constitui feição de todos os tARN. Estas  
bases não usuais, em sua maior parte se diferenciam das bases  
usuais pela adição de um ou mais grupos metilas, sendo comum de  
notar as regiões dos tARN em função de suas posições nas diver  
sas partes da molécula (Fig. 3.1). Por exemplo, para o tARN<sup>Phe</sup>  
o laço T $\psi$ C é assim denominado visto que ele contém a timina; o  
laço D contém a diidrouracila. Por outro lado, o laço de antico  
don é assim designado porque ele contém as três bases nucléicas  
que reconhecem o codon.

A estrutura cristalina do tARN<sup>Phe</sup> possui grosseira  
mente forma em L, os dois segmentos "acceptor" e T $\psi$ C formam uma  
dupla-hélice contínua e os dois segmentos "D" e anticodon for  
nam outra dupla-hélice. As duas duplas-hélices constituem os  
dois braços do "L", cada um tendo comprimento de aproximadamen  
te 60 Å e diâmetro de cerca de 20 Å. O terminal 3' "acceptor",  
onde se faz e elongação do peptídeo na cadeia protéica, encon  
tra-se em uma das extremidades da molécula, ao passo que o anti  
codon que reconhece o codon sobre o ARN mensageiro se encontra  
na outra extremidade.

É freqüente considerar, por razões de comodidade, o diagrama chamado "folha de trevo" representado na Fig. 3.2. Este diagrama apresenta a vantagem de mostrar mais claramente o enca<sup>de</sup>amento e a natureza das bases, as partes helicoidais e não helicoidais da molécula e a natureza das interações entre as bases. Todos os pares de bases, encontrados nas duplas hêlices, são do tipo Watson Crick: adenina-uracila e guanina-citosina, com exceção do par guanina 4 G(4)-uracila 69 U(69). Todavia, como é mostrado na Fig. 3.2, as interações pontes de hidrogênio "padrões" não são as únicas a contribuir para a estabilidade da macromolécula. Nas partes não helicoidais, algumas bases usuais e modificadas participam em ligações hidrogênio não convencionais e são chamadas interações terciárias. Tais ligações podem ocorrer entre duas ou três bases como também entre uma base e o filamento fosfodiéster da cadeia macromolecular ou mesmo entre regiões diferentes do tARN<sup>Phe</sup><sup>36,37</sup>

Para que uma reação possa ocorrer entre uma macromolécula e um reativo, é necessário que este último possa atingir estereoquimicamente um determinado sítio ou alvo da macromolécula. Portanto, que a um tal alvo esteja associado um potencial favorável à interação é uma condição necessária mas insuficiente. Em consequência, paralelamente ao estudo do potencial eletrostático, foram consideradas as acessibilidades estereoquímicas associadas aos átomos das bases estudadas. Elas serão apresentadas como medidas quantitativas das áreas acessíveis sobre os átomos em consideração (ou átomos receptores) em relação a uma esfera teste em contato com eles<sup>39</sup>.

A primeira etapa para a obtenção destas áreas consiste em construir uma *superfície envelope* para a macromolécula: cada um de seus átomos é envolvido por uma esfera cujo raio é o raio de van der Waals do átomo. Os valores tomadas para estes raios são os seguintes: <sup>40</sup> H(1,2Å); C(1,6Å); N(1,5Å); O(1,4Å) e P(1,9Å). Em seguida, uma rede de N pontos uniformemente distribuídos é gerada sobre a superfície da esfera de van der Waals envolvendo o átomo receptor. A esfera atacante é colocada em contato com cada um destes pontos (da esfera do receptor) e para cada configuração é estudada a interseção entre esta esfera atacante com as esferas envolvendo os outros átomos da macromolécula. Verifica-se assim a configuração é estereoquimicamente acessível dentro do quadro do modelo de esferas rígidas utilizado. Após o exame das N configurações e supondo ter encontrado entre elas N' acessíveis, a área acessível A (em Å<sup>2</sup>) do átomo receptor é definida como:

$$A = \frac{N'}{N} 4\pi r^2$$

A fim de obter boa precisão no cálculo destas áreas tomamos 600 pontos para o valor de N; o erro deste cálculo é inferior a 0,1Å<sup>2</sup>. O valor considerado para o radio da esfera atacante é 1,2Å, representando um átomo de hidrogênio.

No decorrer destes estudos, levou-se em conta, além de todas as subunidades da macromolécula, a influência dos quatro cátions de magnésio localizados no cristal do tARN<sup>Phe</sup><sup>37</sup> so

bre os potenciais e as acessibilidades dos sítios reativos das bases nucleicas.

Como funções de onda atômica para os átomos da segunda fila da classificação periódica utilizamos uma base de gaussianas de dimensão (7s, 3p/3s) contraídas em base mínima (5, 2, 3/3) empregadas por Clementi et al. em estudos de moléculas de interesse biológico.<sup>41</sup> A base atômica utilizada para o átomo de fósforo foi construída a partir da base de gaussianas (10s, 6p) proposta por Roos e Siegbahn<sup>42</sup>, à qual foram adicionados seis orbitais d com o objetivo de fornecer representação mais apropriada deste átomo na cadeia fosfodiéster<sup>43</sup>.

A seguir apresentaremos uma discussão sobre os potenciais e acessibilidades associados aos sítios das bases nucleicas, guanina e uracila, e sua utilização na interpretação da reatividade destes componentes no interior da macromolécula.

Vários reativos, atacantes de sítios específicos das bases dos ácidos nucleicos, são conhecidos e foram realizados diversos trabalhos experimentais envolvendo o tARN<sup>Phe</sup>. No presente estudo consideraremos dois reativos eletrofílicos: cetoal e o carbodiimido.

Os potenciais e as acessibilidades, extraídas de nossos cálculos, associados aos sítios de ataque destes reativos estão apresentados graficamente nas Figs. 3.3 e 3.4. Para cada uma destas figuras, os potenciais são dispostos sobre o eixo vertical e as acessibilidades sobre o eixo horizontal.

As bases são indicadas pelo número de seus nucleolif

deos (1-76) na cadeia polinucleotídica do tARN<sup>Phe</sup>; os números no interior de um círculo correspondem às bases que não se emparelham com outras no interior desta macromolécula. Os sítios para os quais a acessibilidade calculada é nula não estão indicados.<sup>p</sup>

O estudo destas figuras permite fazer as seguintes observações:

### 3.1.1 Cetoxal

Estudos experimentais<sup>44,45</sup> indicaram que este composto ( $\beta$ -etoxi- $\alpha$ -cetobutiraldeído) reage simultaneamente com os átomos N<sub>1</sub> e N<sub>2</sub>, sejam da guanina G20 sejam da guanina G34 (ver Fig. 3.3 para a localização destes sítios na guanina). Podemos notar, pela figura 3.4, que nossos cálculos indicam que as guaninas sujeitas a reações no tARN<sup>Phe</sup> têm os sítios N<sub>1</sub> e N<sub>2</sub> acessíveis. Estes sítios são também acessíveis para somente uma das outras guaninas, G19, mas esta é emparelhada (com C56), ao contrário de G20 e G34, e podemos supor que isto diminui sua reatividade. É interessante constatar que G57, também não emparelhada, não reage com o cetoxal, o que se correlaciona bem com a fraca acessibilidade desta base, como indicado na Fig. 3.3. Sendo o cetoxal um reativo eletrofílico, o potencial macromolecular deveria favorecer sua reação com G20 em relação a G34, mas isto só poderia ser verificado por observações experimentais mais detalhadas.

Como consequência da clara correlação entre a acessibilidade e a reatividade podemos prever que N<sub>2</sub>, sendo mais aces

sível que  $N_1$ , deve ser provavelmente o *sítio de ataque inicial* (esta também foi a conclusão dos estudos quânticos de uma reação similar entre uma guanina e o glioxal<sup>46</sup>).

### 3.1.2 O Carbodiimido

O carbodiimido (mais precisamente, 1-cicloexil 3-[2-morfolino(4)-etil]carbodiimido) pode reagir com a guanina, uracila ou as uracilas modificadas - pseudouracila PU e diidrou racila DU - atacando  $N_1$  no caso da guanina e  $N_2$  no caso destas últimas<sup>47</sup>. Com a guanina, tais reações foram observadas para G20 e G34, as mesmas bases potencialmente reativas com o cetoxal, reação esta que, como já indicamos, implica também o sítio  $N_1$ . Podemos, assim, aplicar a mesma interpretação para a reatividade destas guaninas calcada nos resultados da Fig. 3.3.

Com respeito à uracila e as uracilas modificadas, três bases foram observadas experimentalmente reagindo com o carbodiimido: U47, DU16 e U33 (moderadamente). Os resultados da Fig. 3,4 mostram que estas três bases bem como DU17, são as únicas que apresentam o átomo  $N_3$  acessível. A razão pela qual DU17 não reage pode ser atribuída ao seu potencial em  $N_3$ , o menos atrativo das quatro bases acessíveis. É interessante notar que U33, reagindo moderadamente, tem também potencial menos atrativo que aqueles associados às duas bases que reagem fortemente.



### 3.2 Sítios Preferenciais de Atração de uma Molécula de ADN-B por Moléculas de Água

Nosso modelo para este polímero comporta 11 grupos fosfatos e 10 açúcares sobre cada hélice fosfodiéster e 10 pares de bases complementares, constituindo assim um passo da dupla hélice do ADN.

A macromolécula é construída a partir de seus fragmentos constituintes segundo a mesma técnica utilizada no estudo do potencial eletrostático do tARN<sup>Phe</sup> (seção anterior). Desta maneira, a energia total de interação, entre a dupla hélice de ADN e a molécula de água, é expressa através de uma soma de interações individuais entre os multipolos de cada subunidade e os multipolos da molécula de água. Propusemo-nos não somente estabelecer a posição de mínimo de energia da molécula de água mas também caracterizar sua flexibilidade, investigando rigorosamente todas as orientações possíveis desta molécula nos seus sítios de interação com o substrato<sup>18,19</sup>. Este estudo nos levou a considerar aproximadamente 300.000 configurações de uma molécula de água e os cálculos nos forneceram, além do mínimo energético da molécula de água, toda uma gama de configurações tendo energias muito próxima uma da outra. Desta maneira, nos foi possível caracterizar a flexibilidade da molécula de água representando, por meio de gráficos simples - para cada sítio estudado - todas as configurações que têm energias compreendidas em intervalo de 1 Kcal/mol, a partir do mínimo de energia. Impusemos um limite de aproximação de  $2\text{\AA}$  entre os átomos da molécula de água

e os do substrato. Esta mesma distância foi imposta aos átomos vizinhos do receptor, susceptíveis de formar pontes de hidrogênio com a molécula de água. A escolha deste limite mínimo foi calcada nos resultados de trabalhos anteriores sobre os esquemas de hidratação de sistemas biomoleculares.<sup>28</sup> Estes esquemas foram obtidos utilizando a aproximação eletrostática para a energia de interação e comparados com aqueles que resultam da aplicação do método *ab initio* SCF para a supermolécula substrato-molécula de água. Para os outros átomos o limite mínimo foi considerado como a soma de seus raios de van der Waals.

Os resultados apresentados na tabela 3.1 estão divididos em três seções. Cada uma delas se refere às interações de moléculas de água com uma dada região da dupla hélice. Essas regiões são: o grande entalhe ("major groove"), o pequeno entalhe ("minor groove") e os grupos fosfatos da cadeia fosfodiéster.

A molécula do ADN compreende dois entalhes de profundidades diferentes. As definições dos entalhes estão associadas à geometria dos pares de bases: o "grande entalhe" se situa do lado do ângulo externo formado pelas ligações glicosídicas respectivas das duas bases: "o pequeno entalhe", do lado interno deste ângulo. Assim, os átomos das bases podem ser classificados em duas categorias: aqueles que pertencem ao grande entalhe e aqueles que pertencem ao pequeno entalhe (Fig. 3.5). Foram utilizadas duas seqüências diferentes de pares de bases: uma constituída de pares adenina-timina (AT) e a outra de pares guanine-citosina (GC). Assim, para examinar a influência das diferentes seqüências de bases nucleicas sobre a estruturação de mo

lêculas de água nos seus entalhes, nosso modelo para o ADN com preende duas duplas-hélices distintas, poly(dA).poly(dT) e poly(dG).poly(dC).

Focalizamos somente as interações de moléculas de água com os nucleotídeos centrais de nosso modelo; não foram le vados em consideração os efeitos gerados pelas extremidades das duplas-hélices sobre suas hidratações. Para as bases centrais investigamos estas interações com os heteroátomos eletronegati vos e com os hidrogênios dos grupos aminos que não participam das pontes de hidrogênio formadas pelos pares de bases dos âci dos nucléicos. Denominamos, por exemplo, o átomo de hidrogênio do grupo amino  $N_4$ , no caso da citosina, por  $H_4(C)$ . O número 4 se refere ao átomo  $N_4$  no qual o hidrogênio é ligado e a letra C designa a citosina. Para os grandes entalhes de poly(dG).poly(dC) e poly(dA).poly(dT) os átomos estudados são:  $N_7(G)$ ,  $O_6(G)$ ,  $H_4(C)$ ,  $N_7(A)$ ,  $H_6(A)$  e  $O_4(T)$  e para os pequenos entalhes os átomos se quintes:  $N_3(A)$ ,  $O_2(T)$ ,  $N_3(T)$ ,  $N_3(G)$  e  $H_2(G)$ . Na cadeia fosfodiêster foram estudados os oxigênios do açúcar ( $O_1$ ), os aniôni cos ( $O_1$  e  $O_2$ ) e os estéricos ( $O_3$ , e  $O_5$ ) dos grupos fosfatos.

Os sítios de interação das moléculas de água da prí meira camada de hidratação nos entalhes das duas duplas-hélices estão ilustrados nas Figuras 3.6 a 3.11. A fim de simplificar a visualização destes resultados, mostramos somente 3 nucleotídeos de cada hélice dos polímeros; as moléculas de água estão indica das nas suas posições de mínimo energético e o conjunto das po

sições dos átomos de oxigênio - das outras configurações - é representado por uma zona hachurada. Para os valores das energias e sítios específicos de interação ver estes resultados na tabela 3.1.

Os resultados indicam que diferenças importantes são estabelecidas quando se compara a maneira pela qual se apresentam as moléculas de água no grande e no pequeno entalhe de poly(dA).poly(dT) e poly(dG).poly(dC).<sup>19</sup>

Os grandes entalhes dos dois polímeros apresentam características similares de hidratação; as moléculas de água interagem com uma única base nucléica e algumas delas podem formar pontes de hidrogênio com dois átomos de uma mesma base. No interior do grande entalhe foram igualmente observadas moléculas de água apresentando grande flexibilidade, estando associadas a um único átomo da base.

Nos pequenos entalhes, as moléculas de água são pouco flexíveis e formam pontes de hidrogênio entre átomos de diferentes constituintes das duplas-hélices, implicando uma base e uma desoxirribose (poly(dA).poly(dT) ou mesmo duas bases e uma desoxirribose (poly(dG).poly(dC)).

Prosseguimos este trabalho no sentido de estabelecer uma correlação com resultados experimentais recentemente obtidos<sup>48-52</sup>. Esses se referem aos estudos de cristais de fragmentos de uma dupla-hélice sintética do ADN-B contendo a sequência de bases CGCGAATTCGCG. Pela difração de raio X sobre os cristais estudados puderam ser localizadas com precisão moléculas de água presentes nesta estrutura.

Uma das características de hidratação do dodecâmero acima apresentado refere-se ao modo particular pelo qual se estruturam as moléculas de água nas camadas de hidratação no interior dos pequenos entalhes das diferentes regiões - constituídas de pares de bases ou GC ou AT - da dupla-hélice<sup>50-52</sup>.

Fizemos tal estudo comparativo, através de um modelo simples para a primeira camada de hidratação nos pequenos entalhes de poly(dA).poly(dT) e poly(dG).poly(dC); desta maneira obtivemos as feições de uma segunda camada de hidratação e a geometria de moléculas de água obtidas reproduziu satisfatoriamente aquela determinada pelas experiências.

Nossos resultados mostraram que, no pequeno entalhe de poly(dA).poly(dT), as moléculas de água da segunda camada unem as primeiras camadas de hidratação de cada filamento helicoidal da dupla-hélice ("cross-linking configuration") através de pontes de hidrogênio (Figuras 3.12 e 3.14). No caso de poly(dG).poly(dC) não se observa esse "cross-linking"; a presença do grupo amino da guanina no interior do pequeno entalhe desempenha papel fundamental no sentido de proibir - via impedimentos estereoquímicos - tal tipo de configuração (Figuras 3.13 e 3.15).

#### 4 CONCLUSÕES

Quanto ao cálculo dos potenciais eletrostáticos gerados pelo tARN<sup>Phe</sup> os resultados teóricos que foram apresenta

dos poderão ser utilizados para interpretar outras observações experimentais com respeito às reatividades específicas deste sistema molecular. Não obstante, alguns fatores experimentais podem influir na probabilidade de obter uma boa correlação:

- a) para que uma correlação seja obtida, é preciso que a estrutura cristalográfica utilizada para os cálculos teóricos e a estrutura em solução do tARN<sup>Phe</sup> sejam praticamente as mesmas; os estudos experimentais foram realizados sob condições diferentes, o que pode influenciar a estrutura da macromolécula. Além disso, não deve ser excluído o fato de que as próprias reações podem acarretar modificações estruturais importantes. Tendo em vista que as acessibilidades são calculadas levando em conta a geometria molecular detalhada na vizinhança do sítio estudado, é provável que esta grandeza seja mais afetada que os potenciais em função de pequenas variações estruturais.
- b) para confirmar as reatividades relativas dos sítios de tARN<sup>Phe</sup>, seria importante que cada tipo de sítio pudesse ser estudado levando em consideração uma variedade de reativos diferentes e que os resultados fossem coerentes entre si. Este estudo poderia também dissipar as dúvidas quanto às possíveis mudanças estruturais da macromolécula devidas aos reativos. Neste sentido, até o momento, tais informações não estão disponíveis na literatura deste domínio.

Tendo em mente estes fatores, é no entanto estimulante observar que, para os reativos considerados, os resultados teóricos apresentados para a reatividade das bases nucléi

cas estudadas indicam concordância satisfatória com aqueles obtidos experimentalmente.

Os esquemas de hidratação, nos entalhes do ADN-B, de terminados teoricamente mostraram igualmente, boa correlação com os resultados obtidos pelas experiências. Observa-se configuração aproximadamente tetraedral de ligações entre moléculas de água nos pequenos entalhes das regiões centrais (compostas de pares AT) do dodecâmero CGCGAATTCGCG, enquanto que nas extremidades deste polímero (compostos de pares GC) tal ordenação é interrompida. Nos grandes entalhes desta dupla-hélice as moléculas de água observadas, em sua maior parte, se associam com uma única base nucléica.

Os primeiros trabalhos experimentais sobre a hidratação deste dodecâmero foram realizados em cristais à temperatura ambiente. Esta temperatura originou vibrações térmicas consideráveis no interior do cristal, tornando difícil a observação de moléculas de água<sup>50</sup>. Estudos posteriores a temperatura de 16°K<sup>51-52</sup> permitiram refinar as conclusões iniciais. A maior diferença observada entre os dois estudos experimentais está relacionada com a hidratação dos grupos fosfato da dupla-hélice; o primeiro indica uma fraca concentração de moléculas de água em torno desses grupos e o segundo coloca em evidência uma alta capacidade de hidratação dos mesmos.

Nossos estudos mostraram que as moléculas de água associadas aos grupos fosfato do ADN-B são as que apresentam as mais fortes energias de interação com a dupla-hélice (TABELA 3.1).

Como para o caso da hidratação do grupo fosfato isolado<sup>18</sup>, essas moléculas de água são caracterizadas - igualmente - por suas altas flexibilidades nesta região. Este pode ser um dos fatores preponderantes que dificultou encontrar moléculas de água em torno dos grupos fosfato, no caso de estudos experimentais em altas temperaturas.



## FIGURAS

FIGURA 3.1 - Laços e segmentos em dupla-hélice do tARN<sup>Phe</sup>. A figura indica igualmente a orientação de suas bases nucleicas.

FIGURA 3.2 - Diagrama "Folha de Trevo" do tARN<sup>Phe</sup>. Os traços contínuos indicam as interações terciárias, via pontes de hidrogênio, entre as bases nucleicas.

FIGURA 3.3 - Os potenciais e as acessibilidades dos átomos  $N_1(G)$  e  $N_2(G)$  do tARN<sup>Phe</sup>.

FIGURA 3.4 - Os potenciais e acessibilidades dos sítios  $N_3(U)$ ,  $N_3(DU)$  e  $N_3(PU)$  do tARN<sup>Phe</sup>.

FIGURA 3.5 - Definição do pequeno e grande entalhe.

FIGURAS 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 - As figuras 3.6 e 3.7 indicam os sítios preferenciais de interação de uma molécula de água nos grandes entalhes de poly(dA). poly(dT) e poly(dG). poly(dC), respectivamente. As figuras 3.8 e 3.9 indicam estes sítios nos pequenos entalhes de poly(dA). poly(dT) e poly(dG). poly(dC), respectivamente.

FIGURAS 3.10 e 3.11 - As figuras 3.10 e 3.11 mostram os esquemas obtidos nas figuras 3.6 a 3.9, mas vistos de um plano perpendicular aos eixos helicoidais de poly(dA). poly(dT) e poly(dG). poly(dC), respectivamente.

FIGURAS 3.12, 3.13, 3.14 e 3.15 - As figuras 3.12 e 3.13 mostram uma representação esquemática da primeira e segunda camada de hidratação nos pequenos entalhes de poly(dA). poly(dT) e poly(dG). poly(dC), respectivamente. Nas figuras 3.14 e 3.15 este mesmo esquema é mostrado visto de um plano perpendicular ao eixo helicoidal das sequências poly(dA). poly(dT) e poly(dG). poly(dC), respectivamente.

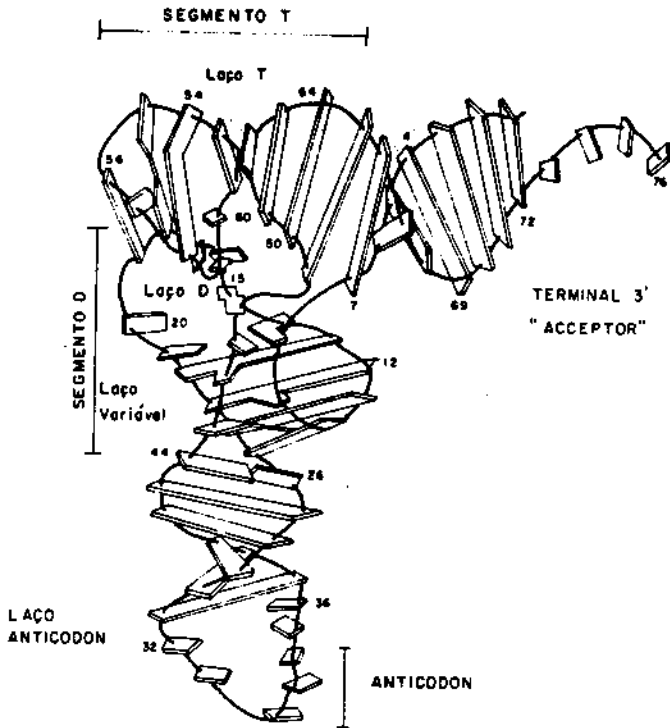


FIGURA - 3.1

HAMADA

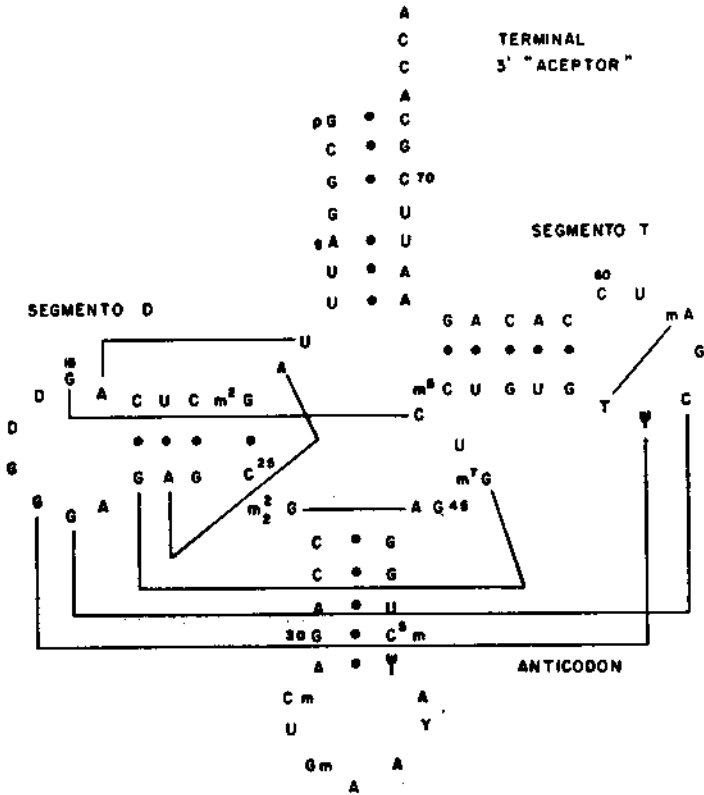


FIGURA - 3.2

HEBADA

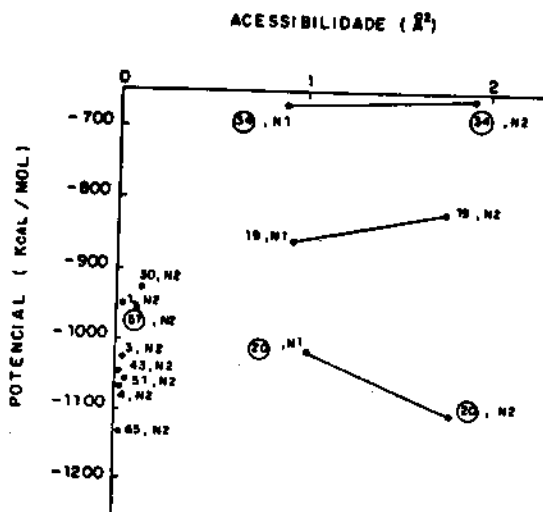


FIGURA - 3.3

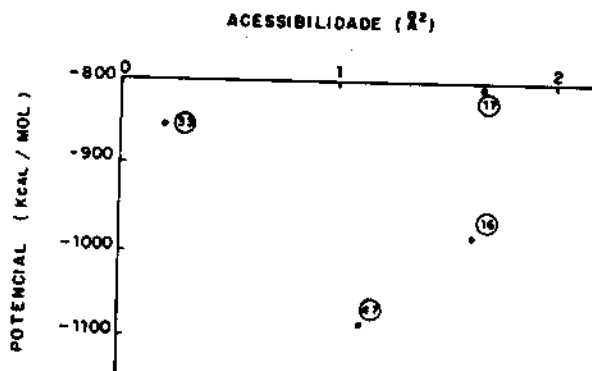


FIGURA - 3.4

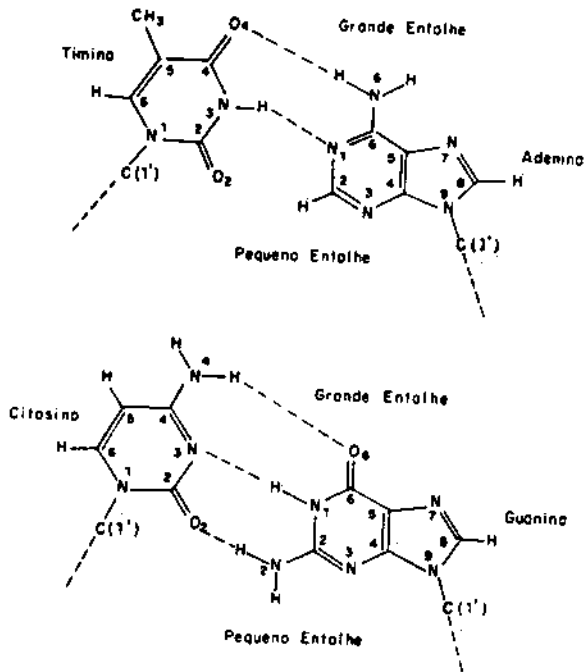


FIGURA - 3 5

HAMADA

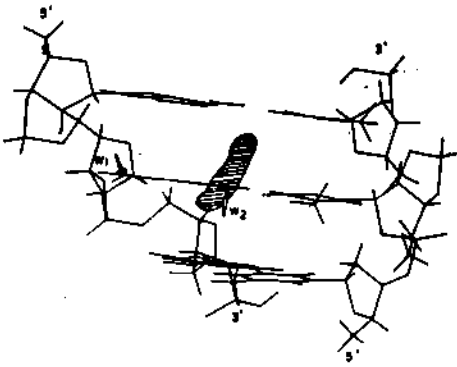


FIGURA - 3.6

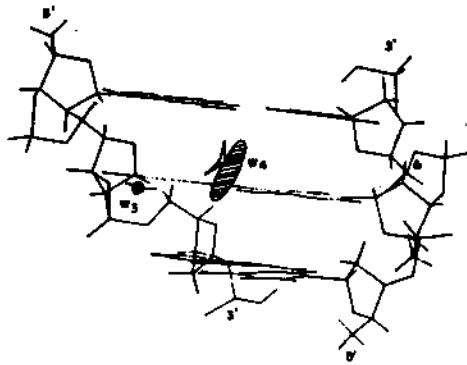


FIGURA - 3.7

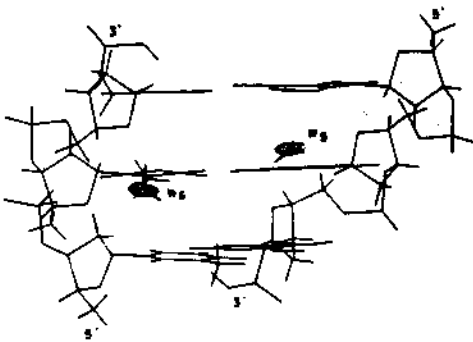


FIGURA - 3.8

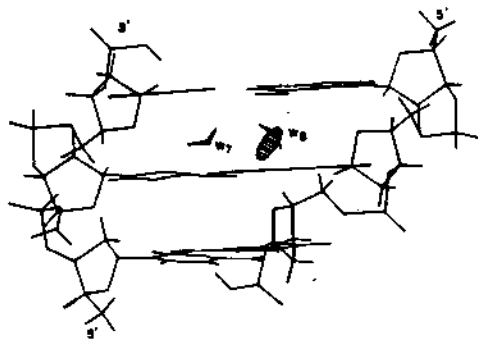


FIGURA - 3.9

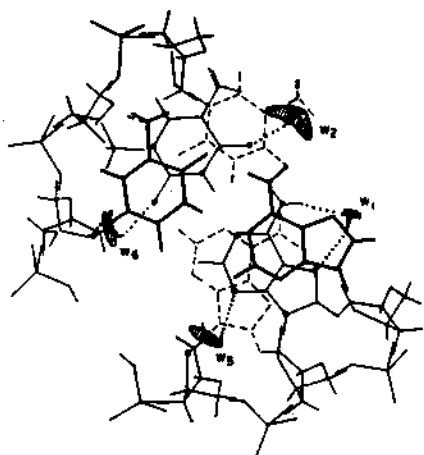


FIGURA - 3.10

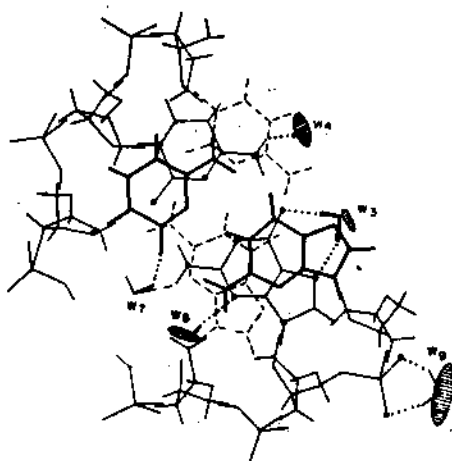


FIGURA - 3.11

HAMADA



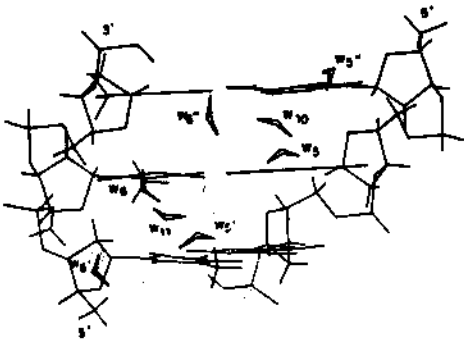


FIGURA - 3.12

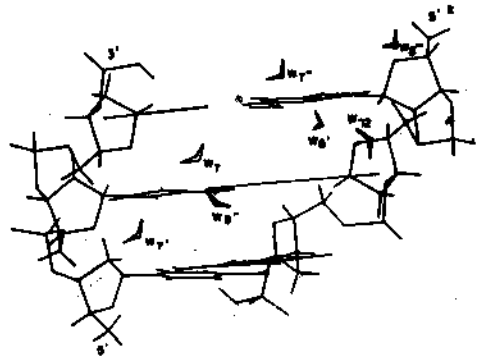


FIGURA - 3.13

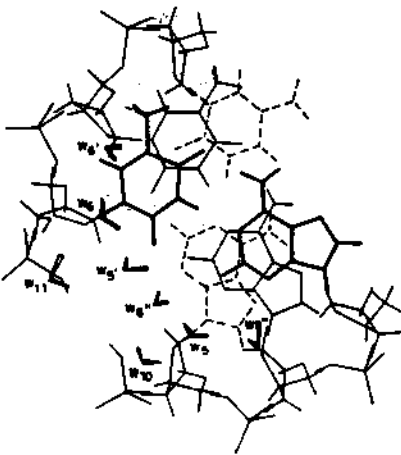


FIGURA - 3.14

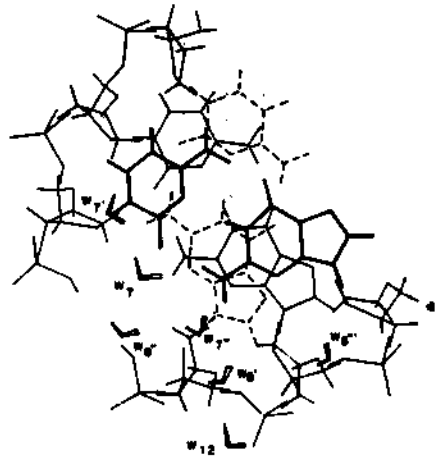


FIGURA - 3.15

HANADA

TABELA 3.1

Região	Sequência de Pares de Base	Átomos Envolvidos no Sítio de Interação	$\Delta E$ (Kcal/mol)	NC
Grande Entalhe	AT	N <sub>7</sub> (A), H <sub>6</sub> (A)	- 14.6	9
		O <sub>4</sub> (T)	- 8.4	24
	GC	N <sub>7</sub> (G), O <sub>6</sub> (G)	- 15.3	3
		H <sub>4</sub> (C)	- 11.0	96
Pequeno Entalhe	AT	N <sub>3</sub> (A), O <sub>1</sub> (S)	- 12.3	15
		O <sub>2</sub> (T), O <sub>1</sub> (S)	- 11.9	20
	GC	O <sub>2</sub> (C), H <sub>2</sub> (G), O <sub>1</sub> (S)	- 11.8	5
		N <sub>3</sub> (G)	- 11.0	4
Grupo Fosfato		O <sub>1</sub> , O <sub>2</sub>	- 25.5	103
		O <sub>5</sub> ,	- 20.8	2
		O <sub>3</sub> ,		

Tabela 3.1 Sítios preferencias de interação entre uma molécula de água e um fragmento modelo do ADN-B. NC indica o número de configurações de uma molécula de água em cada sítio de interação tendo energias compreendidas em um intervalo de 1 Kcal/mol a partir do mínimo de energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Miller, E. C.; *Cancer Research*, 38, 1479 (1978).
2. Miller, J. A.; Miller, E. C.; em "Origins of Human Cancer", Cold Spring Harbor Laboratory, 605 (1977).
3. Neidle, S.; *Nature*, 283, 135 (1980).
4. Scrocco, E.; Tomasi, J.; *Topics in Current Chemistry*, 42, 95, (1973).
5. Scrocco, E.; Tomasi, J.; *Adv. Quant. Chemistry*, 11, 115, (1978).
6. Pullman, A.; Pullman, B.; em "Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials". Eds. Politzer, P.; Truhlar, D. G.; Plenum Press, N. Y., 381 (1981).
7. Pullman, A.; Pullman, B.; *Quart. Rev. Biophysics* 14, 289 (1981).
8. Pullman, B.; Pullman, A.; em "Carcinogenesis: Fundamental Aspects and Environmental Effects". Proceedings of the 13<sup>th</sup> Jerusalem Symposium in Quantum Chemistry and Biochemistry. Eds. B. Pullman, P. O. P. Ts'o and H. Gelboin, Reidel Publishing Co. Dordrecht, Holanda, 55 (1981).
9. Lavery, R.; de Oliveira, M.; Pullman, B.; *J. Comp. Chem.* 1, 301 (1980).

10. Lavery, R.; Pullman, A.; Pullman, B.; de Oliveira, M.;  
Nucleic Ac. Res., 8, 5095 (1980).
11. Watson, J. D.; Crick, F. H. C.; Nature, 171, 737 (1953).
12. Franklin, R. E.; Gosling, R. G.; Nature, 171, 740 (1953).
13. Franklin, R. E.; Gosling, R. G.; Acta Cryst., 6, 673 (1953).
14. Texter, J.; Prog. Biophys. Molec. Biol., 33, 83 (1978).
15. Clementi, E.; Corongiu, G.; "Biomolecular Stereodynamics",  
Ed. R. H. Sarma, Adenine Press, N. Y., 209 (1981).
16. Clementi, E.; Corongiu, G.; Gratola, M.; Habitz, P.; Lupo,  
C.; Otto, O.; Vercauteren, D.; Int. J. Quant. Chem. Symp.,  
16, 409 (1982).
17. Pullman, B.; Miertus, S.; Perahia, D.; Theoret. Chim. Acta,  
50, 317 (1979).
18. de Oliveira Neto, M.; J. Comp. Chem., 7, 617 (1986).
19. de Oliveira Neto, M.; J. Comp. Chem., 7, 629 (1986).
20. Hamilton, L. D.; Nature, 218, 633 (1968).
21. Longuet Higgins, H. C.; J. Chem. Phys., 61, 13 (1964).
22. Claverie, P.; "Intermolecular Interactions; from Diatomics  
to Biopolymers", Ed. Bernard Pullman, Wiley, N. Y., 69  
(1978).
23. Amos, A.; Crispin, R.; Mol. Phys. 34, 669 (1976).

24. Mulder, F.; e Huiszoon, C.; Mol. Phys. 34, 1215 (1977).
25. Rabinowitz, J.; Rein, R.; Int. J. Quant. Chem., 6, 669 (1972).
26. Stamatiadou, M.; Swisler, T.; Rabinowitz, J.; Rein, R.; Biopolymers, 11, 1217 (1972).
27. Rein, R.; Adv. Quant. Chem., 7, 735 (1973).
28. Pullman, A.; Perahia, D.; Theor. Chim. Acta, 48, 29 (1978).
29. Böttcher, C. F. J.; "Theory of Electric Polarization", Elsevier, N. Y. (1973).
30. Langlet, J.; Claverie, P.; Caron, F.; Boeue, J. C.; Int. J. Quant. Chem., 19, 299 (1981).
31. Goldblum, A.; Perahia, D.; Pullman, A.; Int. J. Quant. Chem., 15, 121 (1979).
32. Pullman, A.; Berhod, H.; Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp. 4, 327 (1977).
33. Pullman, A.; Berthod, H.; Theoret. Chim. Acta 48, 269 (1978).
34. Pullman, A.; Zakrwevska, K.; Perahia, D.; Int. J. Quantum Chem.; 16, 295 (1979).
35. Pullman, A.; Pullman, B.; Lavery, R.; "Nucleic Acids: The Vectors of Life", Eds. Pullman, B.; Jortner, J.; Reidel Publishing Co. 75 (1983).

36. Suddath, F. L.; Quigley, G. J.; McPherson, A.; Sneden, D.; Kim, J. J.; Kim, S. H.; Rich, A.; Nature 248, 20 (1974).
37. Robertus, J. D.; Ladner, J. E.; Finch, J. T.; Rhodes, D.; Brown, R. S.; Clark, B. F. C.; Klug, A.; Nature, 250, 546 (1974).
38. Sussman, J. L.; Holbrook, S. R.; Warrant, R. W.; Church, G. M.; Kim, S. H.; J. Mol. Biol., 123, 607 (1978).
39. Lavery, R.; Pullman, A.; Int. J. Quantum Chem., 20, 49 (1981).
40. Pauling, L.; "The Nature of the Chemical Bond", 3<sup>a</sup> edição, Cornell Press 260 (1969).
41. Clementi, E.; André, J. M.; André, M. C.; Klint, D.; Hahn, D.; Acta. Phys. Hung., 27, 493 (1969).
42. Roos, B.; Siegbahn, P.; Theoret. Chim. Acta, 17, 209 (1970).
43. Pullman, B.; Gresch, N.; Berthod, H.; Pullman, A.; Theoret. Chim. Acta, 44, 151 (1977).
44. Litt, M.; Greenspan, C. M.; Biochemistry, 11, 1437 (1972).
45. Litt, M.; Biochemistry, 8, 3249 (1969).
46. Demoulin, D.; Armbruster, A. M.; Pullman, B.; Theoret. Chim. Acta, 48, 143 (1978).
47. Rhodes, D.; J. Mol. Biol., 94, 449 (1975).

48. Wing, R.; Drew, H. R.; Takano, T.; Broka, C.; Tanaka, S.; Itakura, K.; Dickerson, R. E.; Nature 287, 755 (1980).
49. Drew, H. R.; Wing, R.; Takano, T.; Broka, C.; Tanaka, S.; Itakura, K.; Dickerson, R. E.; Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 78, 2179 (1981).
50. Drew, H. R.; Dickerson, R. E.; J. Mol. Biol.; 151, 535 (1981).
51. Drew, H. R.; Samson, S.; Dickerson, R. E.; Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 79, 4040 (1982).
52. Kopka, M. L.; Fratini, A. V.; Drew, H. R.; Dickerson, R. E.; J. Mol. Biol., 163, 129 (1983).

**MÉTODO DE CAMPO DE FORÇA**

**MECÂNICA  
MOLECULAR**

**por**

**Yoshiyuki Hase**



## EQUAÇÃO DE SCHÖDINGER

$$H \Psi(Q, q) = \left[ \sum \frac{p^2}{2M} + \sum \frac{p^2}{2m} + U(Q, q) \right] \Psi(Q, q) = E \Psi(Q, q)$$

## APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

$$\left[ \sum \frac{p^2}{2m} + U(Q', q) \right] \psi(Q', q) = E'(Q') \psi(Q', q)$$

$$\left[ \sum \frac{p^2}{2M} + E'(Q) \right] \chi(Q) = E \chi(Q)$$

$$\Psi(Q, q) = \psi(Q, q) \chi(Q)$$

## ENERGIA POTENCIAL (TENSÃO)

$$U \equiv U(\dots, \mathbf{q}, \dots)$$

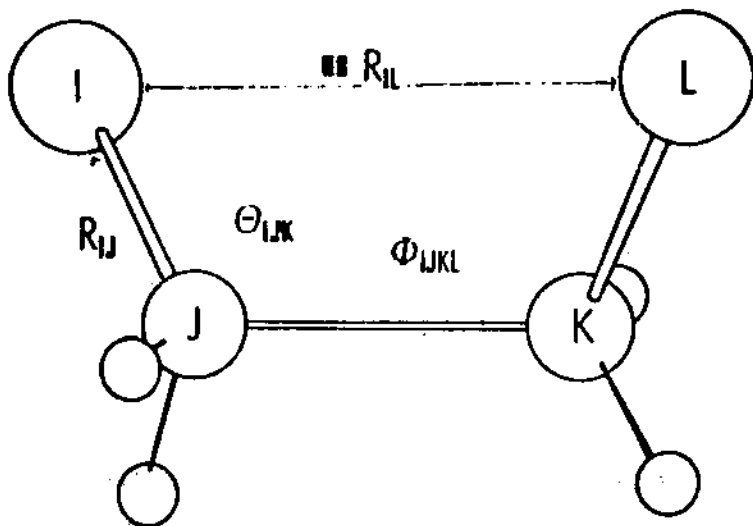
$$= \sum U(\mathbf{q}_1) + \sum \sum U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) + \sum \sum \sum U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) + \dots \quad (1 < J < K)$$

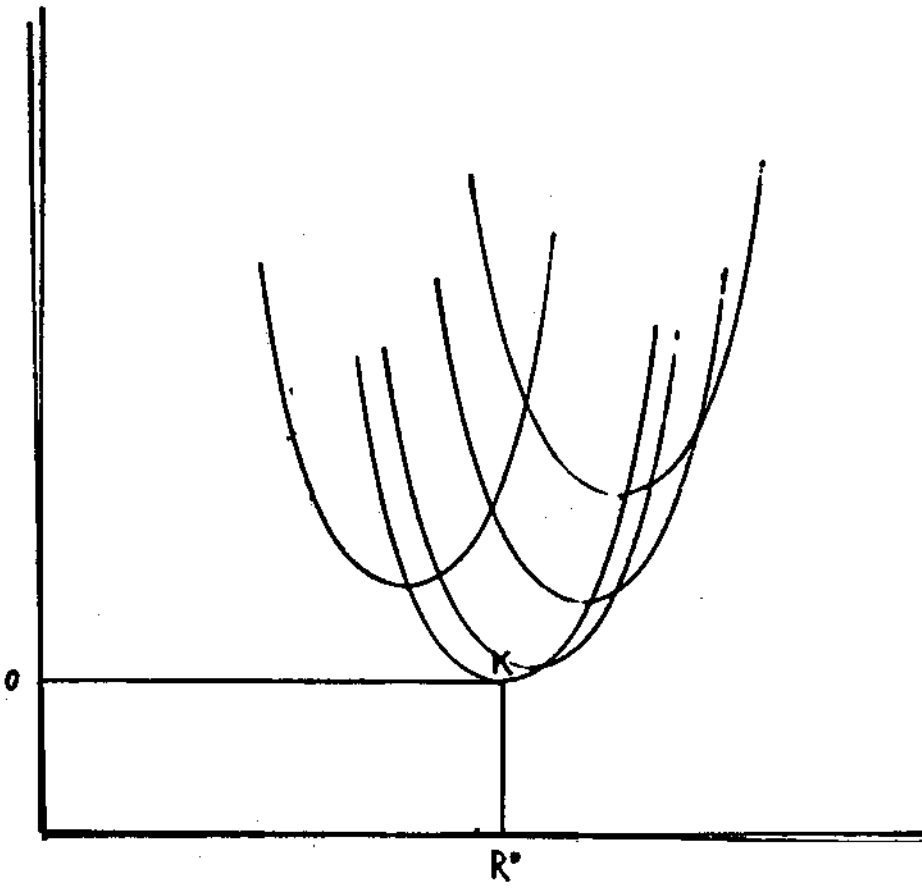
$$\equiv U(\text{COORDENADAS INTERNAS})$$

$$= \sum U_{\text{LIGAÇÕES}}(R_{IJ}) + \sum U_{\text{ÂNGULOS}}(\theta_{IJK}) + \sum U_{\text{TORÇÕES}}(\phi_{IJKL})$$

$$+ U(\text{TERMOS CRUZADOS})$$

$$+ U(\text{INTERAÇÕES NÃO LIGADAS})$$





$U_{\text{LIGAC\OES}}$ 

$$\begin{aligned}
 U(R_{IJ}) &= 1/2 K (R_{IJ} - R_{IJ}^0)^2 \\
 &= 1/2 K [(R_{IJ} - R_{IJ}^0)^2 - K'(R_{IJ} - R_{IJ}^0)^3] \\
 &= D [1 - \exp(-A(R_{IJ} - R_{IJ}^0))]^2 \quad \text{MORSE}
 \end{aligned}$$

 $U_{\text{ANGULOS}}$ 

$$\begin{aligned}
 U(\theta_{IJK}) &= 1/2 H (\theta_{IJK} - \theta_{IJK}^0)^2 \\
 &= 1/2 H [(\theta_{IJK} - \theta_{IJK}^0)^2 - H'(\theta_{IJK} - \theta_{IJK}^0)^3]
 \end{aligned}$$

 $U_{\text{TORC\OES}}$ 

$$\begin{aligned}
 U(\phi_{IJKL}) &= 1/2 Y (\phi_{IJKL} - \phi_{IJKL}^0)^2 \\
 &= \sum_i \{ 1/2 V_i \cos(I_i \phi_{IJKL}) \} \\
 &= \sum_i \{ 1/2 V_i (1 + S_i \cos(I_i \phi_{IJKL})) \}
 \end{aligned}$$

### U INTERAÇÕES NÃO LIGADAS

$$\begin{aligned}
 U(R_{I..L}) &= A \exp(-B R_{I..L}) - C/R_{I..L}^6 && \text{VDW} \\
 &= A/R_{I..L}^n - B/R_{I..L}^6 && \text{VDW} \\
 &= Q_I Q_L / (\epsilon R_{I..L}) && \text{ES} \\
 &= 1/2 F (R_{I..L} - R_{I..L}^0)^2 && \text{UB (1,3)}
 \end{aligned}$$

### U TERMOS CRUZADOS

$$\begin{aligned}
 U(R_{IJ}, R_{KL}) &= K (R_{IJ} - R_{IJ}^0)(R_{KL} - R_{KL}^0) \\
 U(R_{IJ}, e_{KLM}) &= F (R_{IJ} - R_{IJ}^0)(e_{KLM} - e_{KLM}^0) \\
 U(e_{IJK}, e_{LMN}) &= H (e_{IJK} - e_{IJK}^0)(e_{LMN} - e_{LMN}^0) \\
 \text{OUTROS}
 \end{aligned}$$

Método de Minimização

Wiberg (1965)

Allinger (1967-1969)

"Steepest descent method"

Schleyer (1968,1973)

"pattern search procedure"

Jacob et al. (1967)

Boyd (1968)

Lifson & Warshel (1968)

"modified Newton-Raphson method"

$$\begin{aligned}
U &= U_0(\dots R_{IJ}^0 \dots \theta_{IJK}^0 \dots \phi_{IJKL}^0 \dots) \\
&+ \left[ (\partial U(R_{IJ}) / \partial R_{IJ})_0 \Delta R_{IJ} + 1/2 \left[ (\partial^2 U(R_{IJ}) / \partial R_{IJ}^2)_0 \Delta R_{IJ}^2 \right. \right. \\
&+ \dots \\
&+ \left. \left. (\partial U(\theta_{IJK}) / \partial \theta_{IJK})_0 \Delta \theta_{IJK} + 1/2 \left[ (\partial^2 U(\theta_{IJK}) / \partial \theta_{IJK}^2)_0 \Delta \theta_{IJK}^2 \right. \right. \right. \\
&+ \dots \\
&+ \left. \left. (\partial U(\phi_{IJKL}) / \partial \phi_{IJKL})_0 \Delta \phi_{IJKL} + 1/2 \left[ (\partial^2 U(\phi_{IJKL}) / \partial \phi_{IJKL}^2)_0 \Delta \phi_{IJKL}^2 \right. \right. \\
&+ \dots \\
&+ \left. \left. \left[ (\partial U(R_{IJ}, R_{KL}) / \partial R_{IJ})_0 \Delta R_{IJ} + (\partial U(R_{IJ}, R_{KL}) / \partial R_{KL})_0 \Delta R_{KL} \right] \right. \right. \\
&+ \left. \left. 1/2 \left[ (\partial^2 U(R_{IJ}, R_{KL}) / \partial R_{IJ} \partial R_{KL})_0 \Delta R_{IJ} \Delta R_{KL} + \dots \right. \right. \right. \\
&+ \left. \left. \left[ (\partial U(R_{IJ}, \theta_{KLM}) / \partial R_{IJ})_0 \Delta R_{IJ} + (\partial U(R_{IJ}, \theta_{KLM}) / \partial \theta_{KLM})_0 \Delta \theta_{KLM} \right] \right. \right. \\
&+ \left. \left. 1/2 \left[ (\partial^2 U(R_{IJ}, \theta_{KLM}) / \partial R_{IJ} \partial \theta_{KLM})_0 \Delta R_{IJ} \Delta \theta_{KLM} + \dots \right. \right. \right. \\
&+ \left. \left. \left[ (\partial U(\theta_{IJK}, \theta_{LMN}) / \partial \theta_{IJK})_0 \Delta \theta_{IJK} + (\partial U(\theta_{IJK}, \theta_{LMN}) / \partial \theta_{LMN})_0 \Delta \theta_{LMN} \right] \right. \right. \\
&+ \left. \left. 1/2 \left[ (\partial^2 U(\theta_{IJK}, \theta_{LMN}) / \partial \theta_{IJK} \partial \theta_{LMN})_0 \Delta \theta_{IJK} \Delta \theta_{LMN} + \dots \right. \right. \right. \\
&+ \text{OUTROS}
\end{aligned}$$

$$\text{ONDE } \Delta R_{IJ} = R_{IJ} - R_{IJ}^0, \Delta \theta_{IJK} = \theta_{IJK} - \theta_{IJK}^0, \Delta \phi_{IJKL} = \phi_{IJKL} - \phi_{IJKL}^0.$$



$$U = U_0 + \sum F_i \Delta q_i + 1/2 \sum F_i' \Delta q_i^2 + \sum_{i,j} F_{ij}' \Delta q_i \Delta q_j$$

ONDE

$$F_i = \partial U(q_i) / \partial q_i + \sum_j (\partial U(q_i, q_j) / \partial q_j)$$

$$F_i' = \partial^2 U(q_i) / \partial q_i^2 + \sum_j (\partial^2 U(q_i, q_j) / \partial q_j^2)$$

$$F_{ij}' = \partial^2 U(q_i, q_j) / \partial q_i \partial q_j$$

$$\Delta q_i = \sum_{\alpha}^{n3} l_i^{\alpha} \Delta X_1^{\alpha} + 1/2 \sum_{\alpha\beta}^{nn33} \sum_{IJ}^{1J} (IJ)_i^{\alpha\beta} \Delta X_1^{\alpha} \Delta X_J^{\beta} + \dots$$

ONDE

$$\Delta X_1^{\alpha} \quad (i = 1, \dots, n; \alpha = 1, 2, 3)$$

$$l_i^{\alpha} = \partial q_i / \partial X_1^{\alpha}$$

$$(IJ)_i^{\alpha\beta} = \partial^2 q_i / \partial X_1^{\alpha} \partial X_J^{\beta}$$

-73-

$$U = U_0 + \sum_{I\alpha}^{n3} A_I^\alpha \Delta X_I^\alpha + 1/2 \sum_{I\alpha\beta}^{nn33} C_{IJ}^{\alpha\beta} \Delta X_I^\alpha \Delta X_J^\beta$$

ONDE

$$A_I^\alpha = \{ F_{I1}^\alpha \}$$

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \{ (1/2 F_{I(1J)}^{\alpha\beta} + F_{I1}^\alpha J_1^\beta + \sum_{JKL}^{nn} F_{IJK}^\alpha K_1^\beta L_1^\beta) \}$$

MINIMIZAÇÃO

$$\partial U / \partial \Delta X_I^\alpha = 0 \quad (I = 1, \dots, n; \alpha = 1, 2, 3)$$

$$-A_I^\alpha = \sum_{J\beta}^{n3} C_{IJ}^{\alpha\beta} \Delta X_J^\beta \quad (I = 1, \dots, n; \alpha = 1, 2, 3)$$

SINGULARIDADES NA MATRIZ-C

INVERSÃO GENERALIZADA

MATRIZ REDUZIDA

CONDIÇÕES DE ECKART

## CONDIÇÕES DE ECKART

THOMAS &amp; EMERSON (1973)

$$\sum m_i \Delta x_i = 0$$

$$\sum m_i \Delta y_i = 0$$

$$\sum m_i \Delta z_i = 0$$

$$\sum m_i (x_i \Delta y_i - y_i \Delta x_i) = 0$$

$$\sum m_i (y_i \Delta z_i - z_i \Delta y_i) = 0$$

$$\sum m_i (z_i \Delta x_i - x_i \Delta z_i) = 0$$

$$\sum_{j=1}^6 \sum_{\alpha=1}^3 D_{j\alpha}^a \Delta X_j^\alpha = 0$$

$$E = \begin{pmatrix} C & D^t \\ D & 0 \end{pmatrix}$$

$$-G_1^a = \sum_{j=1}^{n+2} \sum_{\beta=1}^3 E_{1j}^{a\beta} Y_j^\beta \quad (j = 1, \dots, n; a = 1, 2, 3)$$

$$C = (A_1, A_2, \dots, A_{3n}, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$$

$$Y = (\Delta X_1, \Delta X_2, \dots, \Delta X_{3n}, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_6)$$

-75-

$$X_1^\alpha(\text{NOVO}) = X_1^\alpha(\text{ANTIGO}) + \Delta X_1^\alpha \quad (i = 1, \dots, n; \alpha = 1, 2, 3)$$

NO CICLO FINAL

$$A_1^\alpha = \sum_i F_i I_i^\alpha = \sum_i F_i (\partial q_i / \partial X_1^\alpha) = 0 \quad (i = 1, \dots, n; \alpha = 1, 2, 3)$$

$$U = U_0 + 1/2 \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} C_{ij}^{\alpha\beta} \Delta X_1^\alpha \Delta X_j^\beta$$

- NUMEROS DE ONDA VIBRACIONAIS

$$CM_{ij}^{\alpha\beta} = C_{ij}^{\alpha\beta} / \sqrt{m_i m_j} \quad |CM - \omega^2| = 0 \quad v_j = \omega_j / 2\pi c$$

- TENSOR DE MOMENTO INERCIA

$$\begin{pmatrix} \sum m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum m_i x_i y_i & -\sum m_i z_i x_i \\ -\sum m_i x_i y_i & \sum m_i (z_i^2 + x_i^2) & -\sum m_i y_i z_i \\ -\sum m_i z_i x_i & -\sum m_i y_i z_i & \sum m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix}$$

$$R_{IJ}^2 = \sum_w (X_J^w - X_I^w)^2 = \sum_w S_{IJ}^w{}^2$$

$$\cos \theta_{IJK} = -(S_{IJ} \cdot S_{JK}) / R_{IJ} R_{JK}$$

$$\cos \theta_{IJKL} = (S_{IJ} \cdot S_{JK}) \cdot (S_{JK} \cdot S_{KL}) / (R_{IJ} R_{JK} \sin \theta_{IJK} R_{JK} R_{KL} \sin \theta_{JKL})$$

## PROPRIEDADES MOLECULARES

$$\bullet \left( \frac{\partial U}{\partial Q_i} \right)_0 \quad (i = 1, 2, \dots)$$

GEOMETRIA MOLECULAR

TENSOR DE MOMENTO INERCIAL

CONSTANTES ROTACIONAIS - ESPECTRO ROTACIONAL

$U_0$

ENERGIA POTENCIAL (TENSÃO)

ANÁLISE CONFORMACIONAL

BARRERA ROTACIONAL - R.M.N.

$$\bullet \left( \frac{\partial^2 U}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0$$

CONSTANTES DE FORÇA

NUMEROS DE ONDA NORMAIS - ESPECTRO VIBRACIONAL

AMPLITUDES MÉDIAS DE VIBRAÇÃO - DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS

+ FUNÇÕES TERMODINÂMICAS

ENTALPIA DE FORMAÇÃO

ENERGIA DO PONTO ZERO

ENERGIA DE ATIVAÇÃO

+ MOMENTO DIPOLAR

+ INTENSIDADE INFRAVERMELHO

+ INTENSIDADE RAYAN

MM (Allinger Osawa)

hidrocarbonetos

energia

geometria

steepest descent

CFF (Emer. Lifson, Rasmussen)

complexos de metais iônicos

energia

geometria

vibração

Newton-Raphson

(least squares method)

**Forces**

Newton - Rophson modificado  
condições de Lagrange-Eckart  
primeira derivada analítica  
segunda derivada analítica  
geometria molecular  
energia de formação  
análise vibracional  
amplitudes médias de vibração  
momento de inércia  
funções termodinâmicas



**Suposição do Campo de Força  
( Funções Potenciais )**

|

**Parametrização.**

|

**Minimização da Energia Potencial  
( Geometria Molecular )**

|

**Cálculos de Propriedades Moleculares**

|

**Avaliação dos Resultados**

|

**Determinação do Campo de Força**

-81-

$$\text{OPCl}_n (\text{CH}_3)_{n-3} \quad n = 3, 2, 1, 0$$

PARÂMETROS (FORCES) - 1

$$U(R_{ij}) = 1/2 K [(R_{ij} - R_{ij}^0)^2 - K'(R_{ij} - R_{ij}^0)^3]$$

	K	K'	R <sup>0</sup>	I <sub>g</sub>
P=O	9,83 mdinas/Å	3,9 Å <sup>-1</sup>	1,454 Å	133,0 kcal/mol
P-Cl	2,20	3,0	2,015	88,0
P-C	2,05	3,0	1,770	75,5
C-H	4,49	0,0	1,100	95,0

$$U(\theta_{ijk}) = 1/2 H (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 + 1/2 F (R_{1..k} - R_{1..k}^0)^2$$

	H	θ <sup>0</sup>	F	R <sup>0</sup>
O=P-Cl	0,600 mdinas.Å/rad <sup>2</sup>	115,0°	0,60 mdinas/Å	2,90 Å
O=P-C	0,450	115,0	0,55	2,90
Cl-P-Cl	0,450	104,0	0,32	3,10
Cl-P-C	0,400	104,0	0,20	3,00
C-P-C	0,350	104,0	0,20	2,90
P-C-H	0,180	109,5	0,60	2,40
H-C-H	0,485	109,5	0,05	1,80

$$U(\phi_{ijk}) = 1/2 Y [1 + \cos(3 \cdot \phi_{ijk})]$$

Y

P-C 3,240 kcal/mol

OPCl<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>n-3</sub>    n = 3, 2, 1, 0

PARAMETROS (FORCES) - 2

$$U(R_{i..l}) = A \cdot \exp(-B \cdot R_{i..l}) - C/R_{i..l}^6$$

$$A = 5750\epsilon_{il}, \quad B = 1/(0,0736R_{il}^*), \quad C = 0,01563\epsilon_{il}R_{il}^{*6}$$

$$\epsilon_{il} = (\epsilon_i \epsilon_l)^{1/2}, \quad R_{il}^* = R_i^* + R_l^*$$

	$R^*$	$\epsilon$	energia de atomização
P	2,10 Å	0,170 kcal/mol	75,50 kcal/mol
O	1,75	0,065	59,56
Cl	2,05	0,300	28,92
C	1,90	0,045	170,90
H	1,45	0,050	52,10

-83-

$$\text{OPCl}_n (\text{CH}_3)_{n-3} \quad n = 3, 2, 1, 0$$

PARÂMETROS (FORCES) - 3

$$U(R_{ij}, R_{jk}) = k (R_{ij} - R_{ij}^0) (R_{jk} - R_{jk}^0)$$

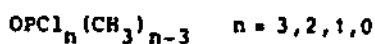
	k		k
F-Cl/F-Cl	-0,180 mdinas/Å	F-Cl/F-C	-0,150 mdinas/Å
F-C/F-C	0,040	C-H/C-H	-0,010

$$U(\theta_{ijk}, \theta_{ijl}) = h (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0) (\theta_{ijl} - \theta_{ijl}^0)$$

	h		h
OPCl/OPCl	0,140 mdinas.Å/rad <sup>2</sup>	OPCl/OPC	-0,050 mdinas.Å/rad <sup>2</sup>
OPC/OPC	0,070	PCH/PCH	0,001
HCH/HCH	0,003		

$$U(R_{ij}, \theta_{kjl}) = f (R_{ij} - R_{ij}^0) (\theta_{kjl} - \theta_{kjl}^0)$$

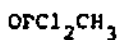
	f
F-C/HCH	0,170 mdinas/rad



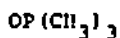
## GEOMETRIAS MOLECULARES



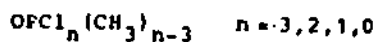
	obs. <sup>a</sup>	calc.1	calc.2	
P=O	1,448	1,450	1,451	a. Morotani et al (1971)
P-Cl	1,993	2,001	1,999	
O=P-Cl	115,7	115,0	115,0	
Cl-P-Cl	103,3	103,4	103,4	



	obs. <sup>b</sup>	calc.1	calc.2	
P=O	1,453	1,457	1,457	b. Vilkov et al. (1967)
P-Cl	2,032	2,011	2,010	
P-C	1,800	1,798	1,797	
C-H	1,100	1,099	1,098	
O=P-Cl	114,5	113,3	113,3	
O=P-C	117,4	117,8	118,0	
C-P-Cl	101,8	102,1	102,1	
Cl-P-Cl	103,3	104,4	104,3	
P-C-H	110,0	110,7	110,9	



	obs. <sup>c</sup>	calc.1	calc.2	
P=O	1,476	1,469	1,469	c. Wilkins et al. (1975)
P-C	1,809	1,810	1,812	
C-H	1,107	1,096	1,097	
O=P-C	114,4	115,0	115,1	
C-P-C	104,1	103,5	103,4	
P-C-H	110,2	110,2	110,5	



## NÚMEROS DE ONDA VIBRACIONAIS

 $\text{OPCl}_3$ 

	obs. <sup>d</sup>	calc.1	calc.2	d. Durig et al. (1967)
$A_1$ $\nu_{\text{P=O}}$	1324	1328	1331	
$\nu_{\text{PCl}_3}$	486	509	491	
$\epsilon_{\text{PCl}_3}$	267	254	266	
$E$ $\nu_{\text{PCl}_3}$	594	577	592	
$\epsilon_{\text{PCl}_3}$	333	353	332	
$\rho_{\text{PCl}_3}$	186	188	188	

 $\text{OPCl}_2\text{CH}_3$ 

	obs. <sup>e</sup>	calc.1	calc.2	e. Durig et al. (1967)
$A'$ $\nu_{\text{CH}_3}$	2998	2995	2998	
$\nu_{\text{CH}_3}$	2918	2921	1918	
$\epsilon_{\text{CH}_3}$	1416	1416	1417	
$\nu_{\text{P=O}}$	1297	1296	1288	
$\epsilon_{\text{CH}_3}$	1316	1255	1315	
$\rho_{\text{CH}_3}$	894	914	911	
$\nu_{\text{P-C}}$	757	741	757	
$\nu_{\text{P-Cl}}$	497	511	497	
$\delta_{\text{P=O}}$	349	360	352	
$\omega_{\text{PCl}_2}$	285	281	290	
$\epsilon_{\text{PCl}_2}$	200	197	198	
$A''$ $\nu_{\text{CH}_3}$	3005	2992	2995	
$\epsilon_{\text{CH}_3}$	1416	1416	1417	
$\rho_{\text{CH}_3}$	902	903	900	
$\nu_{\text{P-C}}$	552	547	561	
$\omega_{\text{P=O}}$	325	353	333	
$\nu_{\text{P-C}}$	264	271	271	
$\rho_{\text{PCl}_2}$	226	225	224	

P406  
10 2 10 7 0 0 0 0  
12 1 2 0 0 0 0 0  
1 0 0 0 0 0 0 0  
1.00000 1.00000 1.00000 31.0000 1Pa  
-1.00000-1.00000 1.00000 31.0000 1Pa  
1.00000-1.00000-1.00000 31.0000 1Pa  
-1.00000 1.00000-1.00000 31.0000 1Pa  
0.00000 0.00000 1.71000 16.0000 20a  
1.72000 0.00000 0.00000 16.0000 20a  
0.00000 1.71000 0.00000 16.0000 20a  
0.00000-1.70000 0.00000 16.0000 20a  
-1.71000 0.00000 0.00000 16.0000 20a  
0.00000 0.00000-1.70000 16.0000 20a  
1 5 1 6 1 7 2 5 2 8 2 9 3 6 3 8 3 10 4 7  
4 9 4 10  
1 2 3.50000 1.63000 0.00000  
1 2 1 1.10000 126.000  
2 1 2 0.70000 99.000  
2 1 2 1 0.30000  
1 2  
0.17000 0.05000  
2.10000 1.75000

-87-

```

.....
*
*          EMPIRICAL FORCE-FIELD CALCULATIONS
*
*
*.....
* P406
*
*.....

```

## INITIAL ATOMIC CARTESIAN COORDINATES

ATOM NO.	X	Y	Z	MASSES	TYPE
Fa( 1)	1.00000	1.00000	1.00000	31.00000	1
Fa( 2)	-1.00000	-1.00000	1.00000	31.00000	1
Fa( 3)	1.00000	-1.00000	-1.00000	31.00000	1
Fa( 4)	-1.00000	1.00000	-1.00000	31.00000	1
Oa( 5)	.00000	.00000	1.71000	16.00000	2
Oa( 6)	1.72000	.00000	.00000	16.00000	2
Oa( 7)	.00000	1.71000	.00000	16.00000	2
Oa( 8)	.00000	-1.70000	.00000	16.00000	2
Oa( 9)	-1.71000	.00000	.00000	16.00000	2
Oa(10)	.00000	.00000	-1.70000	16.00000	2



NUMBER OF ATOMS = 10  
 INTERNAL COORDINATES = 42  
 NON-BONDED INTERACTIONS = 15  
 TOTAL INTERACTIONS = 57

PART 2 : ENERGY MINIMIZATION

RMS:	.3526E-01	CMAX:	.3730E-01	GRADT:	.2507E+00	SE:	17.377772
RMS:	.6014E-03	CMAX:	.1085E-04	GRADT:	.4116E-02	SE:	5.082000
RMS:	.3122E-06	CMAX:	.2924E-11	GRADT:	.1663E-05	SE:	5.070518
RMS:	.6298E-12	CMAX:	.1190E-22	GRADT:	.2619E-11	SE:	5.070518

AT ITERATION N.: 4, THE LARGEST FORCE IS LESS THAN .377E-09 KCAL/MOLE/ANG

-89-

## STERIC ENERGY CONTRIBUTIONS (KCAL/MOLE)

BOND STRETCHING	=	.2069
BOND ANGLES BENDINGS	=	.1443
TORSIONAL STRAIN	=	.0000
OUT OF PLANE BENDINGS	=	.0000
NON-BONDED INTERACTIONS	=	4.6916
1,3 GEMINAL INTERACTIONS	=	.0000
ELESTROSTATICS INTERACTIONS	=	.0000
STRETCH - STRETCH INTERACTIONS (1)	=	.0355
STRETCH - STRETCH INTERACTIONS (2)	=	.0000
STRETCH - BENDING INTERACTIONS (1)	=	.0000
STRETCH - BENDING INTERACTIONS (2)	=	.0000
BENDING - BENDING INTERACTIONS (1)	=	.0000
BENDING - BENDING INTERACTIONS (2)	=	.0000
BENDING - BENDING INTERACTIONS (3)	=	.0000
TOTAL STERIC ENERGY	=	5.0765

## COORDINATES

## FORCES (KCAL/MOLE/ANG)

I	X	Y	Z	MASS	FX	FY	FZ
Pa( 1)	1.03545	1.03545	1.03545	31.00000	.14157E-12	-.66263E-13	.13639E-12
Pa( 2)	-1.03400	-1.03400	1.03545	31.00000	.73497E-14	.37372E-14	.10890E-13
Pa( 3)	1.03545	-1.03400	-1.03400	31.00000	.59234E-13	.51067E-13	-.61172E-13
Pa( 4)	-1.03400	1.03545	-1.03400	31.00000	.52601E-13	.16722E-12	.70899E-13
Oa( 5)	.00073	.00073	1.77208	16.00000	-.78375E-14	-.22275E-13	-.10170E-12
Oa( 6)	1.77208	.00073	.00073	16.00000	-.96707E-13	-.16264E-13	-.12993E-14
Oa( 7)	.00073	1.77208	.00073	16.00000	-.19266E-12	-.30920E-13	-.21203E-12
Oa( 8)	.00073	-1.77062	.00073	16.00000	-.74923E-13	.59706E-13	.60161E-13
Oa( 9)	-1.77062	.00073	.00073	16.00000	.46439E-13	-.82137E-13	.47563E-13
Oa(10)	.00073	.00073	-1.77062	16.00000	.64302E-13	-.64076E-13	.48363E-13

## PART 3 : GEOMETRY AND STERIC ENERGY OF FINAL CONFORMATION

Pa(1) -Oa(5)	R(O) = 1.630	R = 1.6383	FC= 3.5000	SE= .0172		
Pa(1) -Oa(6)	R(O) = 1.630	R = 1.6383	FC= 3.5000	SE= .0172		
Pa(1) -Oa(7)	R(O) = 1.630	R = 1.6383	FC= 3.5000	SE= .0172		
Pa(2) -Oa(5)	R(O) = 1.630	R = 1.6383	FC= 3.5000	SE= .0172		
Pa(2) -Oa(8)	R(O) = 1.630	R = 1.6383	FC= 3.5000	SE= .0172		
Pa(2) -Oa(9)	R(O) = 1.630	R = 1.6383	FC= 3.5000	SE= .0172		
Pa(3) -Oa(6)	R(O) = 1.630	R = 1.6383	FC= 3.5000	SE= .0172		
Pa(3) -Oa(8)	R(O) = 1.630	R = 1.6383	FC= 3.5000	SE= .0172		
Pa(3) -Oa(10)	R(O) = 1.630	R = 1.6383	FC= 3.5000	SE= .0172		
Pa(4) -Oa(7)	R(O) = 1.630	R = 1.6383	FC= 3.5000	SE= .0172		
Pa(4) -Oa(9)	R(O) = 1.630	R = 1.6383	FC= 3.5000	SE= .0172		
Pa(4) -Oa(10)	R(O) = 1.630	R = 1.6383	FC= 3.5000	SE= .0172		
Oa(5) -Pa(1) -Oa(6)	THETA(O) = 99.000	THETA= 99.733	FC= .7000	SE= .0083		
Oa(5) -Pa(1) -Oa(7)	THETA(O) = 99.000	THETA= 99.733	FC= .7000	SE= .0083		
Pa(1) -Oa(5) -Pa(2)	THETA(O) = 126.000	THETA= 126.560	FC= 1.1000	SE= .0076		
Oa(6) -Pa(1) -Oa(7)	THETA(O) = 99.000	THETA= 99.733	FC= .7000	SE= .0083		
Pa(1) -Oa(6) -Pa(3)	THETA(O) = 126.000	THETA= 126.560	FC= 1.1000	SE= .0076		
Pa(1) -Oa(7) -Pa(4)	THETA(O) = 126.000	THETA= 126.560	FC= 1.1000	SE= .0076		
Oa(5) -Pa(2) -Oa(8)	THETA(O) = 99.000	THETA= 99.733	FC= .7000	SE= .0083		
Oa(5) -Pa(2) -Oa(9)	THETA(O) = 99.000	THETA= 99.733	FC= .7000	SE= .0083		
Oa(8) -Pa(2) -Oa(9)	THETA(O) = 99.000	THETA= 99.733	FC= .7000	SE= .0083		
Pa(2) -Oa(8) -Pa(3)	THETA(O) = 126.000	THETA= 126.560	FC= 1.1000	SE= .0076		
Pa(2) -Oa(9) -Pa(4)	THETA(O) = 126.000	THETA= 126.560	FC= 1.1000	SE= .0076		
Oa(6) -Pa(3) -Oa(8)	THETA(O) = 99.000	THETA= 99.733	FC= .7000	SE= .0083		
Oa(6) -Pa(3) -Oa(10)	THETA(O) = 99.000	THETA= 99.733	FC= .7000	SE= .0083		
Oa(8) -Pa(3) -Oa(10)	THETA(O) = 99.000	THETA= 99.733	FC= .7000	SE= .0083		
Pa(3) -Oa(10) -Pa(4)	THETA(O) = 126.000	THETA= 126.560	FC= 1.1000	SE= .0076		
Oa(7) -Pa(4) -Oa(9)	THETA(O) = 99.000	THETA= 99.733	FC= .7000	SE= .0083		
Oa(7) -Pa(4) -Oa(10)	THETA(O) = 99.000	THETA= 99.733	FC= .7000	SE= .0083		
Oa(9) -Pa(4) -Oa(10)	THETA(O) = 99.000	THETA= 99.733	FC= .7000	SE= .0083		

Oa( 5) -Pa( 1) ; Pa( 1) -Oa( 6)	R(1) = 1.6383	R(2) = 1.6383	FC= .3000	SE= .0030
Oa( 5) -Pa( 1) ; Pa( 1) -Oa( 7)	R(1) = 1.6383	R(2) = 1.6383	FC= .3000	SE= .0030
Oa( 6) -Pa( 1) ; Pa( 1) -Oa( 7)	R(1) = 1.6383	R(2) = 1.6383	FC= .3000	SE= .0030
Oa( 5) -Pa( 2) ; Pa( 2) -Oa( 8)	R(1) = 1.6383	R(2) = 1.6383	FC= .3000	SE= .0030
Oa( 5) -Pa( 2) ; Pa( 2) -Oa( 9)	R(1) = 1.6383	R(2) = 1.6383	FC= .3000	SE= .0030
Oa( 8) -Pa( 2) ; Pa( 2) -Oa( 9)	R(1) = 1.6383	R(2) = 1.6383	FC= .3000	SE= .0030
Oa( 6) -Pa( 3) ; Pa( 3) -Oa( 8)	R(1) = 1.6383	R(2) = 1.6383	FC= .3000	SE= .0030
Oa( 6) -Pa( 3) ; Pa( 3) -Oa(10)	R(1) = 1.6383	R(2) = 1.6383	FC= .3000	SE= .0030
Oa( 8) -Pa( 3) ; Pa( 3) -Oa(10)	R(1) = 1.6383	R(2) = 1.6383	FC= .3000	SE= .0030
Oa( 7) -Pa( 4) ; Pa( 4) -Oa( 9)	R(1) = 1.6383	R(2) = 1.6383	FC= .3000	SE= .0030
Oa( 7) -Pa( 4) ; Pa( 4) -Oa(10)	R(1) = 1.6383	R(2) = 1.6383	FC= .3000	SE= .0030
Oa( 9) -Pa( 4) ; Pa( 4) -Oa(10)	R(1) = 1.6383	R(2) = 1.6383	FC= .3000	SE= .0030
Pa( 1)...Oa( 6)	R = 3.1647	FC(W)= .0736	SE(W)= .4061	
Pa( 1)...Oa( 9)	R = 3.1647	FC(W)= .0736	SE(W)= .4061	
Pa( 1)...Oa(10)	R = 3.1647	FC(W)= .0736	SE(W)= .4061	
Pa( 2)...Oa( 6)	R = 3.1647	FC(W)= .0736	SE(W)= .4061	
Pa( 2)...Oa( 7)	R = 3.1647	FC(W)= .0736	SE(W)= .4061	
Pa( 2)...Oa(10)	R = 3.1647	FC(W)= .0736	SE(W)= .4061	
Pa( 3)...Oa( 5)	R = 3.1647	FC(W)= .0736	SE(W)= .4061	
Pa( 3)...Oa( 7)	R = 3.1647	FC(W)= .0736	SE(W)= .4061	
Pa( 3)...Oa( 9)	R = 3.1647	FC(W)= .0736	SE(W)= .4061	
Pa( 4)...Oa( 5)	R = 3.1647	FC(W)= .0736	SE(W)= .4061	
Pa( 4)...Oa( 6)	R = 3.1647	FC(W)= .0736	SE(W)= .4061	
Pa( 4)...Oa( 8)	R = 3.1647	FC(W)= .0736	SE(W)= .4061	
Oa( 5)...Oa(10)	R = 3.5427	FC(W)= .0022	SE(W)= -.0603	
Oa( 6)...Oa( 9)	R = 3.5427	FC(W)= .0022	SE(W)= -.0603	
Oa( 7)...Oa( 8)	R = 3.5427	FC(W)= .0022	SE(W)= -.0603	

## REPRODUTIVIDADE

		MM2 <sup>a</sup>	CFF <sup>b</sup>	FORCES <sup>c</sup>	FORCES <sup>d</sup>
R	Å	±0,01	±0,02	±0,01	±0,02
θ	GRAUS	±0,6	±1,4	±0,6	±1,5
φ	GRAUS	±0,9			
H <sub>f</sub>	KCAL/MOL	±0,5		±0,5	
$\tilde{\nu}$	CM <sup>-1</sup>	±20		±10	±15
$\nu$	D			±0,2	
$\langle Q^2 \rangle^{-1/2}$	Å			±0,006	

a. Burkert & Allinger (1982)

hidrocarbonetos

b. Brubaker & Johnson (1984)

amino-complexos de cobalto

c. Machuca-Herrera & Hase (1988)

ligantes  $\text{OPCl}_n(\text{CH}_3)_{n-3}$ ,  $\text{OSCl}_n(\text{CH}_3)_{n-2}$ ,  $\text{OCCl}_n(\text{CH}_3)_{n-2}$

d. Machuca-Herrera & Hase (1988)

complexos de  $\text{SbCl}_5$  com ligantes acima citadas

COMPARAÇÃO	MICRO VS GRANDE	OSAWA & MOCHIZUKI (1985)			
		tempo	energia kcal/mol	tempo CPU	energia kcal/mol
metanol $\text{CH}_4\text{O}$		2m42s	1,2220	0,21s	1,2220
neo-hexano $\text{C}_6\text{H}_{14}$		4 07	5,0132	0,58	5,0132
adamantano $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$		6 11	17,0735	1,21	17,0734
dodecaedrano $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$		10 05	82,4277	2,41	82,4267
colestano $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$		18 45	51,6231	5,24	51,6219
ciclotriacontano $\text{C}_{32}\text{H}_{64}$ [8868]		66 17	26,5433	19,41	26,5440
		PC 9801		M 280K	

Universidade de Hokkaido

COMPARAÇÃO CAMPO DE FORÇA

ANET & ANET - TETRAHEDRON LETT., 26, 5355.

SYN-CIS-SYN-PERIDROANTRACENO



reprodução - geometria molecular por raios-X  
 - energia de ativação da inversão do anel por D-RMI

19	Boyd	Chang et al. (1970)
29	White-Dovill	White et al. (1977)
39	Ermer-Lifson CFF	Ermer & Lifson (1973)
49	Allinger MM2	Allinger (1977)
59	Osawa MM2'	Jaime & Osawa (1983)
69	Rasmussen CFF	Rasmussen (1985)
79	Schleyer	Engler et al. (1973)
89	Bartell MUB-2	Fitzwater et al. (1976)

## COMPARAÇÃO MM VS MO

## CLARK (?)

CYBER 845

Propano  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 

Mesma estrutura de INPUT

Tempo relativo

MM2	1
MMDO	12,4
6-31G	5665

## DYOTT ET AL. (1980)

IBM 370/158

Acetilcolino  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 

Tempo relativo

MOLY	1
CAMSEQ	25,4
PCILO	1060
CNINDO	8588
GAUSSIAN-70	259200

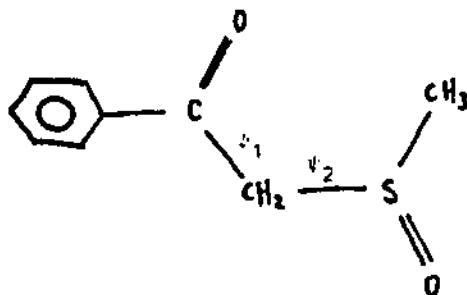


## TÉCNICA DE "DRIVE" HASE (1988) - MM2/PC

$\psi_2 \ \psi_1$	-180	-150	-120	-90	-60	-30	0	+30	+60	+90	+120	+150
-180	14,5	15,2	8,4	<u>5,4</u>	7,1	7,8	8,1	9,9	10,4	7,9	<u>7,3</u>	11,4
-150	17,6	18,2	8,8	6,6	9,1	10,4	11,1	12,7	11,9	8,6	7,9	12,1
-120	24,5	17,0	11,4	9,4	12,0	14,5	14,7	14,8	13,0	9,4	9,0	14,6
-90	20,5	17,9	14,7	9,9	11,7	13,7	12,3	11,3	9,8	6,9	8,0	16,6
-60	18,8	26,2	15,4	<u>9,4</u>	10,5	10,7	<u>9,3</u>	9,5	8,2	<u>5,2</u>	7,7	16,8
-30	27,0	27,5	15,3	10,5	11,7	11,9	11,4	11,8	9,7	6,8	9,5	16,4
0	38,6	23,5	13,4	11,2	13,4	14,3	13,6	13,5	11,6	9,4	12,5	23,2
+30	27,8	15,7	9,4	8,7	11,3	12,3	10,9	10,5	9,9	9,5	15,2	28,0
+60	17,4	11,6	6,7	<u>6,2</u>	8,5	8,5	<u>6,9</u>	7,2	7,5	8,2	15,4	27,6
+90	15,9	12,6	7,6	6,9	8,4	7,9	7,3	8,5	8,5	8,8	15,0	17,9
+120	18,0	14,6	9,5	8,6	10,0	10,0	9,7	11,0	11,2	10,4	12,9	15,3
+150	16,4	13,8	9,1	7,1	8,5	8,9	8,9	10,5	11,3	9,3	9,2	13,5

kcal/mol

$$\psi_1 = 75^\circ, \psi_2 = 75^\circ; 7,13 \text{ kcal/mol}$$



## BIBLIOGRAFIA

- R. H. Boyd, "Method for Calculation of the Conformation of Minimum Potential Energy and Thermodynamic Functions of Molecules from Empirical Valence-Force Potentials - Application to the Cyclophanes", *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 2574.
- N. L. Allinger, "Calculation of Molecular Structure and Energy by Force-Field Methods", *Adv. Phys. Org. Chem.* 13 (1976) 1.
- S. R. Niketic e K. Rasmussen, "The Consistent Force Field - A Documentation", - Lecture Notes in Chemistry 3 Springer-Verlag, 1977.
- D. F. DeTar, "Introduction to the Symposium in Print on Molecular Mechanics", *Comput. Chem.* 1 (1977) 129, e trabalhos em "Symposium in Print on Molecular Mechanics".
- D. N. J. White, "Molecular Mechanics Calculations", *Molecular Structure by Diffraction Methods Vol. 6*, The Chemical Society, 1978, p.38-p.62.
- B. Deagley, "Structures Calculated by the Molecular Mechanics Method", *Molecular Structure by Diffraction Methods Vol. 6*, The Chemical Society, 1978, p.63-p.92.
- D. B. Boyd e K. B. Liphowitz, "Molecular Mechanics - The Method and Its Underlying Philosophy", *J. Chem. Educ.* 59 (1982) 269.
- U. Buckert e N. L. Allinger, "Molecular Mechanics", ACS Monograph 177, American Chemical Society, 1982.
- G. R. Brubaker e D. W. Johnson, "Molecular Mechanics Calculations in Coordination Chemistry", *Coord. Chem. Rev.* 53 (1984) 1.
- A. J. Hopfinger e R. A. Pearlstein, "Molecular Mechanics Force-Field Parameterization Procedures", *J. Comput. Chem.* 5 (1984) 486.
- K. Rasmussen, "Potential Energy Functions in Conformational Analysis", *Lecture Notes in Chemistry* 37, Springer-Verlag, 1985.
- J. C. A. Boeyens, "Molecular Mechanics and the Structure Hypothesis", *Structure and Bonding* 63, Springer-Verlag, 1985, p.67-p.101.
- E. Osawa, "Recent Trends in Molecular Mechanics Calculations", *J. Syn. Org. Chem. Japan* 45 (1987) 1033.
- D. P. Dolata e R. E. Carter, "WIZAED Applications of Expert System Techniques to Conformational Analysis I The Basic Algorithms Exemplified on Simple Hydrocarbons", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 27 (1987) 36.
- J. O. Machuca-Herrera, Tese de Doutorado, "Mecânica Molecular: O Estudo do Campo de Força e Sua Aplicação aos Complexos de SbCl5 com Alguns Ligantes P=O, C=O e S=O", Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1988.

DISCRETIZATION OF THE CONTINUUM SPECTRA USING  $L^2$  BASIS SETS

by

Marco Antonio Chaer Nascimento  
Instituto de Química  
Departamento de Físico-Química  
Universidade Federal do Rio de Janeiro  
CT Bloco A, Rio de Janeiro, RJ 21910 -BRASIL

"It's wonderful to have  
those magnificent programs;  
just give me energy parameters  
for my molecules."

Rasmussen,  
"Potential Energy Functions in Conformational Analysis"

## ABSTRACT

A brief discussion of the basis set problem associated to bound states calculations is presented. Following that, the possibility of a discrete-basis-set representation of the continuum states of atoms and molecules is discussed and a criterium (based on the sum-rules) to select an adequate  $L^2$  basis to represent the continuum is presented. Calculations of dynamic polarizabilities, photoionization cross-sections and Auger spectra were performed to illustrate the discretization procedure. The results obtained clearly indicate that a discrete basis set expansion can be efficiently used to represent continuum states. Besides that it was shown that the sum-rules criterium is useful not only as a basis set selection criterium but also as a method to assess the quality of the experimental results.

-101-

## 1. Introduction

The basis set problem is of fundamental importance to Quantum Chemistry. In spite of the recent developments, the modern numerical techniques to solve the Hartree-Fock integro-differential equations are still very complex and time consuming to be applied to systems other than atoms and simple diatomic molecules. Therefore, we expect to see, in the years to come, an increasing use of basis sets in connection to calculations based on the Hartree-Fock model.

For bound states, the choice of the basis set is a well posed problem although in many instances computers' limitations might prevent the use of the most appropriate basis for a particular calculation. On the other hand, for calculations involving continuum states, the situation is quite different. Continuum wave functions are very difficult to obtain even for simple atoms. In the last ten years the possibility of using a discrete representation of the continuum states has been put forward by some authors. Nevertheless, the lack of a criterium to select the basis sets to represent the continuum states has somehow discouraged the usage of this kind of approach.

In the present paper I would like to describe a general method to represent continuum states using square integrable basis sets similar to those commonly used in bound states calculations. As an illustration of the method, we present calculations of dynamic polarizabilities, photoionization cross sections and Auger spectra, where the continuum states involved have been represented in a  $L^2$  basis set.

This course was meant to cover the whole subject of basis set. However, because of time limitations I decided to concentrate the attention on the more unfamiliar continuum problem. But since the approach to be described makes use of

the standard basis sets for bound states calculations, a brief historical review of those basis is also presented.

## 2. The Bound State Problem

The problem of basis set selection is as old as quantum chemistry although its importance was only fully appreciated after ab-initio molecular orbital calculations became feasible. As early as 1931 Rosen<sup>(1)</sup> was faced with the basis set problem when trying to apply simple MO theory to describe the formation of the  $H_2$  molecule. He was unable to get even qualitative results unless a "p" function, along the bond direction, was added to his "basis set". The same procedure was adopted by Dickinson<sup>(2)</sup>, in 1933, in his calculation of the  $H_2^+$  molecule. These are, to my knowledge, the first two calculations ever to use what is nowadays called a "polarization function".

The first basis sets to be used in atomic and molecular orbital calculations were proposed in 1930 by Zener<sup>(3)</sup> and independently by Slater<sup>(4)</sup>. Zener proposed approximated nodeless radial functions of the form

$$A r^{-\zeta} e^{-\zeta r}$$

and determined the  $\zeta$  (zeta) exponents variationally, for the atoms Li to F. In an accompanying paper, Slater presented the same type of analytical expression but instead of trying to determine the exponent variationally, he proposed to determine  $\zeta$  through a set of rules ( Slater's rules ) derived from simple concepts such as nuclear shielding and orbital penetration<sup>(5)</sup>, widely use today. With the help of these newly proposed rules it was possible to determine approximate orbitals for any atom of the periodic table. These two papers contained in fact the first and simpler of the basis sets used

-103-

in MO calculations, namely the minimal basis set (MBS) of Slater type orbitals (STOs).

Slater's original basis set was much later refined by Clementi and Raimondi<sup>(6)</sup> who variationally determined, at the Hartree-Fock level, the best exponents for atoms He to Kr. Curiously enough in most cases Clementi's exponents differed very little from the ones obtained through the use of the Slater's rules.

In 1950 Boys<sup>(7)</sup> proposed a different analytical form of basis to be used in atomic and molecular orbital calculations. This new basis differed from the STO one mainly in the radial part, the exponential dependence on the electronic coordinate,  $r$ , of the STOs being replaced by a gaussian dependence,

$$B(r) = e^{-\alpha r^2}$$

There are different versions of this last basis, corresponding to different choices of the angular part<sup>(8)</sup>, but the most commonly used today is the "cartesian" gaussian basis,

$$G(x,y,z) = e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)}$$

The orbitals so defined are called cartesian gaussian orbitals (GTOs). This type of basis remained unused by quantum chemists for quite a long time. It was only after the advent of the second generation of electronic computers - opening the possibility of computing wave-functions for non-linear and polyatomic molecules - that quantum chemists realized how cumbersome it was to compute certain types of integrals involving more than two centres, using STO basis sets. GTOs are nowadays employed in practically all the ab-initio calculations while STOs are used mainly in conjunction with semi-empirical methods<sup>(9)</sup>. Several GTO basis sets are presently available in the literature but a judicious choice



has to be made before using them.

In 1951 Roothaan<sup>(10)</sup> solved a very important problem but not without creating another one. Using a basis set expansion to solve the Hartree-Fock equation<sup>(11)</sup>, he was able to transform the problem of solving a set of coupled integro-differential equations into an algebraic problem of finding eigenvalues and eigenfunctions of a matrix. If one uses a complete basis to perform the expansion, the integro-differential and the algebraic problems are, of course, equivalent. But for practical reasons one has to use a finite basis set expansion and that led us immediately to the problem of basis set selection.

Around 1959, and mainly due to the efforts of Roothaan, Nesbet, Ransil, Clementi and Boys<sup>(12)</sup>, several diatomic molecules had already been treated by the newly developed Roothaan-Hartree-Fock<sup>(10)</sup> (RHF) method. It soon became clear that the lack of a criterium to choose the basis sets was, at least in part, responsible for many of the very unexpected results so far obtained. For instance, a certain calculation on the HF molecule showed a hydrogen atom more negatively charged than the fluorine atom.

In 1962 Mulliken<sup>(13)</sup>, in a very clear, beautiful and enlightening paper, presented a discussion on the basis set selection problem. In that paper he introduced the concepts of balanced and unbalanced basis sets, and presented a very instructive discussion of double-zeta, triple zeta and larger basis sets and also a criterium to construct them. From there on quantum chemists could look at basis sets as a well posed problem. Nevertheless computers were not fast enough yet (and did not have enough memory) to allow reasonable basis sets to be used in the calculations.

In spite of the difficulties presented by the use of STOs

-105-

and the limitations imposed by the available computers, Clementi<sup>(14)</sup>, McClean and Yoshimine<sup>(15)</sup>, in the early sixties, and most certainly inspired by Mulliken's work<sup>(13)</sup>, have made a major effort to compute wave-functions for atoms<sup>(16)</sup>, diatomics and linear triatomic<sup>(17)</sup> molecules, using STO basis sets of double-zeta quality and larger.

In the following years the inconveniences of using STOs became more evident and GTOs, seldom used before<sup>(14)</sup>, started to dominate the scenery. But a price had to be paid. Because GTOs do not behave correctly near the nuclei and also far from them, a much larger basis of GTOs was needed to reproduce the results obtained with a given STO basis. And that meant more memory and more computer time.

The first attempt to generate GTOs basis sets was made by fitting STOs, in the least-square sense, with a minimum number of GTO basis functions<sup>(17)</sup> (STO-2G,3G). Those GTOs basis sets are of course very inaccurate and seldom used today, except when dealing with large molecules, although a large molecule should not be used as an excuse for a bad calculation. The question could be raised why try to reproduce STOs, which are approximated solutions themselves, instead of trying to optimize the GTOs exponents. Formally, it would be completely equivalent to solve the RHF problem in an STO or GTO basis (as long as a complete basis set is used), and the idea of fitting might sound unjustifiable. But there was a very strong practical reason to proceed that way. The reason was that people, after struggling with STOs for awhile, have learned how they behave, and to properly select the exponents and sizes of these basis sets. On the other hand, they did not have any feelings on how to choose the gaussian exponents as to span, with a minimum number of basis functions, the same region of space spanned by a given STO basis. A wide range of exponents was available and the fitting procedure seemed a good idea to start learning how to choose GTO exponents.

Huzinaga<sup>(17)</sup> was the first to propose a systematic way of generating GTOs basis sets variationally. In a series of papers, starting in 1965, he used McWeeny's variational method<sup>(20)</sup> to optimize basis sets for all the atoms of the first and second rows of the periodic table. Subsequently Veillard<sup>(21)</sup> derived larger basis sets for the second-row atoms and Wachters<sup>(22)</sup> proposed basis sets for the third-row atoms up to Zn. Several basis sets are now available in the literature. I have tried to reference them in the bibliography but I do not claim a complete coverage of the literature.

The next step in the development of basis sets was the introduction of contraction schemes. To overcome the problem of the size of the GTO as compared to an STO of the same quality, it was proposed<sup>(23,24)</sup> that some of the GTOs should be contracted together and treated as a single basis function in the expansion of the atomic orbital. This contraction was performed by taking linear combination, properly renormalized, of the basis functions selected to be contracted. Since the order of the algebraic matrix problem is given by the number of coefficients to be variationally determined, considerable savings of memory and computing time could be gained with the contraction procedure. On the other hand, the number of integrals to be calculated remained the same as of the uncontracted case (primitive basis).

The contraction of GTOs must be carried out very carefully, because overcontraction can drastically interfere in the results of a calculation. Several contraction schemes have been proposed in the literature<sup>(25-27)</sup>, from which several contracted basis sets have been derived. Perhaps the greatest amount of effort, as regard the contraction of GTOs has gone towards the goal of obtaining a contracted GTO basis compared to an STO of double-zeta (DZ) quality. In this respect, while most of the authors used solely the atom ground-state energy as a test for the quality of the contracted basis, Dunning, in

a series of papers<sup>(27-31)</sup>, investigated the effects of contraction on the energies and one electron properties of molecules.

Some of the contracted STO basis of DZ quality proposed in the literature have been latter on augmented with polarization functions. These functions are not only energetically important but must also be considered in any reliable calculation of many properties of chemical interest like, for instance, bond dissociation energies, dipole moments and equilibrium geometries. Among the several contracted STO basis sets (DZ+polarization) proposed in the literature, the most widely used are the ones by Dunning<sup>(30)</sup> and Pople and coworkers<sup>(31)</sup>. Reference to other basis sets can be found in the bibliography but once more no complete coverage is claimed.

In the last fifteen years a vast amount of calculations has been performed on systems of different degrees of complexity, using many of the basis set discussed above. Equilibrium geometries, transition energies, potential surfaces and a variety of electric and magnetic properties, for both the ground and electronic excited states, have been determined<sup>(32-34)</sup>. As a result of these calculations we have learned how a given property is affected by the type, size and contraction scheme of a basis set. In conclusion we can say that for bound states calculations involving elements up to  $Z=86$ , the theoretician has today at his disposal some very well tested basis sets and enough information on how to select and tailor them in order to obtain reliable results for the property of his interest.

### 3. The Continuum Problem

Our discussion has been so far concentrated on basis sets

for bound states calculations. For those, the variational principle<sup>(33)</sup>, provides an upper bound to the true energy of the ground state of the system while McDonald's theorem<sup>(34)</sup> does the same for the bound excited states. Because of that, the energy criterium can be always used to test the quality of the basis set. In fact, except for the original Slater minimal basis and some of the STO's basis obtained by fitting procedure, all the other basis have been derived using the minimum energy criterium.

Suppose that we are now interested in calculating some property of an atom, molecule, aggregate or even a cluster, that depends on the knowledge of the wave functions for the continuum states of the system. It is true that most of the chemical processes involves basically the bound states of those species, but there are occasions where continuum wave functions are needed. These functions might be needed either because they are directly involved in the process being described or indirectly, in a more formal way, as members of complete basis sets used in perturbation expansions. For instance, a large number of important electric and magnetic properties of atoms and molecules, in their bound states, are obtainable through second (and higher) order perturbation theory expressions which involve a summation over bound states' matrix elements and integration over the continuum states.

A great deal of important information concerning atomic and molecular structure can be obtained today by techniques such as photoelectron (UPS, XPS) and Auger spectroscopy. In order to give theoretical support to the interpretation of these spectra the theoreticians would need to know the wave functions of the continuum states involved in these processes. Finally, a lot of important dynamic processes occurring in the ionosphere, plasmas, laser cavities etc., involve electron attachment and detachment, electron

-109-

scattering, photodetachment and photoionization. In all of these processes the continuum states are directly involved and any treatment would depend on the knowledge of the continuum wave functions.

### 3.1 Characterization of the Continuum States

Most of our knowledge about bound electronic excited states comes from optical spectroscopy studies. The discrete nature of the bound electronic spectra of atoms was indeed one of the most intriguing problems faced by chemists and physicists at the beginning of this century, and the attempts to solve this problem have led to the development of quantum mechanics. How do we characterize these states? First of all, to each of the excited states we associate a number indicating its energy relative to the ground electronic state. For a more complete characterization, besides the transition energy, we need to specify the probability of accessing the excited state from the ground state. This probability is directly related to the intensity of the transition, generally expressed either in terms of optical oscillator strengths or generalized oscillator strengths. Also, the analysis of the excited state wave function can provide further characterization of the state as a valence, Rydberg or semi-Rydberg, depending on the spacial extension of the orbital occupied by the excited electron.

Another piece of information that could be used to characterize a bound excited state is its lifetime, i.e., the time elapsed before it expontaneously decays back onto the ground state.

How could we characterize the continuum states? Since in a continuum state the electron will tend to move further and further away from the nucleus to which it was previously bounded, the spacial extension of the state will be of no

value at all for characterization purposes. Also the lifetime will be meaningless because the continuum state will never spontaneously decay back to the ground state. In fact we could think of an infinite lifetime but after awhile, even though the coulombic or screened-coulombic are long range potentials, the interaction between the outgoing electron and the nucleus will be sufficiently small to allow us to treat them as independent systems, in which case the concept of excited state becomes meaningless. We could, in principle, try to calculate the time elapsed before the coulombic potential energy drops below a given threshold value and assign it to the lifetime of the "excited state". However, this time would be very difficult to measure and therefore of little value for characterization purposes.

We should then turn our attention to the possibility of characterizing the continuum states of a system in terms of differences in probabilities of accessing them. As in the case of bound states, this probability is often expressed in terms of the oscillator strength for the transition, which is directly related to the intensity of the spectral line at the transition frequency. However, associated to the continuum states one should expect a continuous distribution of oscillator strengths as opposed to the discrete one associated to the bound to bound transitions.

It is well known that atoms have very characteristic line spectra which can be used to unequivocally identify them. This is also true for simple diatomic and polyatomic molecules, although for most of the polyatomic systems we often need information from sources other than optical spectroscopy in order to identify them. Therefore we could try to use the "shape" of the continuous distribution of oscillator strengths to characterize the continuum states in the same way the line spectra are used to identify the bound excited states of a system.

-111-

The question may now be raised if the continuous distribution of oscillator strengths associated to atoms and simple molecules are in fact a characteristic of these systems. In other words, can they be used to identify them? In principle the answer is yes! As a matter of fact, as shown in the next section, the continuous distribution of oscillator strengths of a system is intimately related to the discrete distribution associated to its bound states.

### 3.2 Response Properties. The Dynamic Polarizability and its Relation to the Discrete and Continuum Spectra of a System.

As we have mentioned before, most of our knowledge about the excited states of atoms and molecules has been provided by optical spectroscopy studies. In section 3.1 we have in fact proposed to characterize the continuum states of a system through its continuous distribution of optical oscillator strengths. Therefore we are going to focus our attention on the process of creating the continuum states by the action of electromagnetic radiation on the system.

Under the action of a radiation field atoms and molecules become polarized as a result of the interaction between their electrons and nuclei and the field. If the interaction is small compared to the total energy of the system (atom or molecule) in the absence of the field, it can be treated as a perturbation.

Suppose a system described by the state function  $|0\rangle$  belonging to  $H$  is subjected to an external perturbation  $\lambda H_1$

$$H \longrightarrow H + \lambda H_1 .$$

The system responds to this stimulus by becoming polarized. The total electronic energy of the system in the presence of



the perturbation becomes a function of  $\lambda$  and may (for small  $\lambda$ ) be expanded in a power series:

$$E(\lambda) = \langle \tilde{O} | H + \lambda H_1 | \tilde{O} \rangle = E_0 - \lambda E_1 - (1/2)\lambda^2 E_2 - (1/6)\lambda^3 E_3 - (1/24)\lambda^4 E_4 \dots \quad (1)$$

The terms that are nonlinear in  $\lambda$  arise because the state wavefunction  $|\tilde{O}\rangle$  depends on  $\lambda$ , i.e., the state has responded to  $\lambda H_1$ , which gives to the name "response property". When, for example,  $\lambda H_1$  represents a static electric field (E.r.),  $E_1$  yields the permanent electric dipole moment of the unperturbed state  $|O\rangle$ ,  $E_2$  gives this state's polarizability ( $\alpha$ ), and  $E_3, E_4$  etc., yield successively higher hyperpolarizabilities ( $\beta, \gamma$ , etc.). If the perturbation is time dependent as in the case of electromagnetic radiation, the response properties ( $\alpha, \beta, \gamma$  etc.) become frequency dependent. From a quantum mechanical time-dependent perturbation theory treatment one obtains<sup>(27)</sup>:

$$\alpha(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{f_{on} d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2 - i\Gamma_n} \quad (2)$$

where  $f_{on}$ ,  $\omega_{on}$  and  $\omega$  are respectively the oscillator strength, the transition energy, the field frequency and  $\Gamma_n$  is related to the excited state lifetime.

The dynamic (or frequency-dependent polarizability) is an extremely important response property of the system since it contains almost all the information required to characterize the excited states of the system namely, their energy relative to the ground-state ( $\omega_{on}$ ), the probability of accessing them ( $f_{on}$ ) and also their lifetimes ( $1/\Gamma_n$ ). Equation (2) can be rewritten as

$$\alpha(\omega) = \sum_{n \neq 0}^{\infty} \frac{f_{on}}{\omega_{on}^2 - \omega^2 - i\Gamma_n} + \int_{c_1}^{\infty} \frac{g(c) dc}{c^2 - \omega^2} \quad (3)$$

-113-

where  $g(s) = (df/ds)$  represents the oscillator strength for the transitions to the continuum states, and  $\epsilon_1$  the first ionization threshold for the system.

Equation (2) also reveals the complex nature of  $\alpha(\omega)$ . At first glance this may sound strange since being the response of the system to a "real" external perturbation  $\alpha(\omega)$  should also be real. But as we shall see the complex form of  $\alpha(\omega)$  is a very convenient way of casting in one single function information about the dispersive and absorptive properties of the system. As a matter of fact, the complex nature of  $\alpha(\omega)$  is a direct consequence of the classical index of refraction being treated as a complex quantity in order to simultaneously describe the properties of convective and displacement currents according to Maxwell's theory of electromagnetic propagation. (33)

Classically the dynamic polarizability is related to the electric susceptibility (34) of a sample

$$\chi_e(\omega) = N \alpha(\omega) \quad (4)$$

where  $N$  is the number of atoms or molecules of the sample per unit volume. For a non-magnetic material of low density,  $N$ , the dielectric constant is equal to the square of the complex refractive index,  $e$ , and is related to the susceptibility by

$$e = (n + i\kappa)^2 = 1 + 4\pi \chi_e(\omega) \quad (5)$$

where  $n$  is the index of refraction in the normal dispersion region and  $\kappa$  is related to the absorption coefficient of electromagnetic radiation,  $\mu$ ,

$$\mu = \frac{2\omega}{c} \quad \kappa = \frac{2\omega}{c} \operatorname{Im}(e)^{1/2}$$

$$\mu(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \operatorname{Im}[\chi_e(\omega)] \quad (6)$$

where the last equality holds again to lowest order in  $\mathcal{N}$ . Similarly the index of refraction,  $n(\omega)$ , will be related to the real part of  $\alpha(\omega)$ . Therefore the electric susceptibility or, for low  $\mathcal{N}$ , the dynamic polarizability, contains all the dispersive and absorptive information about the system.

It would be very convenient to obtain the quantum mechanical counterparts of the above expressions in terms of the real and imaginary parts of  $\alpha(\omega)$ . Equation (2) is not in a form convenient to extract these information. In order to obtain the real and imaginary parts of  $\alpha(\omega)$  we treat the frequency as a complex quantity ( $z = \omega + i\eta$ ),  $\eta$  being an infinitesimal quantity:

$$\alpha(z) = \int_0^{\infty} \left[ \frac{df/dc}{c^2 - \omega^2} \right] dc \quad (7)$$

with

$$\frac{df}{dc} = \sum_{n \neq 0} f_{on} \delta(\omega_{on} - c) + g(c) \quad (8)$$

The complex polarizability,  $\alpha(z)$ , is analytical throughout the complex plane except for an infinite number of poles along the real axis and a branch cut in the continuum interval

$$c_1 \leq R(z) < \infty$$

The real and imaginary parts of  $\alpha(z)$  can be obtained as :

$$\text{Re} [\alpha(z)] = [\alpha(\omega+i\eta) + \alpha(\omega - i\eta)]/2$$

$$\text{Im} [\alpha(z)] = [\alpha(\omega+i\eta) - \alpha(\omega - i\eta)]/2i \quad (9)$$

Introducing  $\alpha(z)$  in equations (9) we obtain, in the limit  $\eta \rightarrow 0$ ,

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \alpha(\omega+i\eta) = \sum_{n \neq 0} \frac{f_{on}}{\omega_{on}^2 - \omega^2} + P \int_{c_1}^{\infty} \frac{g(c) dc}{c^2 - \omega^2} + i \frac{\pi g(\omega)}{2\omega} \quad (10)$$

where P stands for the Cauchy principal value.

-115-

From equations (10) we can extract the desired relations :

$$\operatorname{Re} \alpha(\omega) = \sum_{n \neq 0}^{\infty} \frac{f_{on}}{\omega_{on}^2 - \omega^2} + P \int_{c_1}^{\infty} \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{\epsilon^2 - \omega^2} \quad (11)$$

$$\operatorname{Im} \alpha(\omega) = \frac{\pi g(\omega)}{2\omega} \quad (12)$$

Equation (12) tells us that the continuous distribution of oscillator strengths,  $g(\omega)$ , which we would like to use to characterize the continuum states of the system, is given by the imaginary part of the response function,  $\alpha(\omega)$ . Since it is quite reasonable to expect that different systems will respond differently to an external stimulus ( in this case the radiation field ) it would be natural to consider  $g(\omega)$  as a characteristic of the system, what was one of the questions posed at the end of section 3.1 . We will examine this problem from another point of view in the next section.

To conclude this section we should point out that the absorption coefficient of electromagnetic radiation can now be written as

$$\mu(\omega) = 4\pi (\omega / c) \operatorname{Im} [\chi_e(\omega)] = 4\pi(\omega/c) N \operatorname{Im} [\alpha(\omega)] \quad (13)$$

and since the photoionization cross-section is given by,

$$\sigma(\omega) = \mu(\omega) / N$$

we can therefore write :

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^2}{c} g(\omega) \quad (14)$$

a relation that enable us to treat the photoionization

cross-section and the continuous distribution of oscillator strengths as synonymous.

### 3.3 A Little Mathematical Digression. The Kramers-Kronig Relation.

At the end of section 3.1 we mentioned that the discrete and continuum spectra of a system were intimately related to each other. To show that we rewrite equation (2) as

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{2\omega_{on}} \int_0^{\infty} \left[ \frac{f_{on}}{\omega_{on} - \omega - i\Gamma_n} + \frac{f_{on}}{\omega_{on} + \omega + i\Gamma_n} \right] d\omega \quad (15)$$

Since  $\Gamma_n$  is always positive, the poles of  $\alpha(\omega)$  ( $\omega_{on} - i\Gamma_n$  and  $-\omega_{on} - i\Gamma_n$ ) are always in the lower half of the complex plane. From the above equation it is clear that

$$\alpha(-\omega) = \alpha^*(\omega)$$

Consider the integral

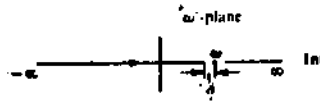
$$I = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (16)$$

where  $P$  denotes the Cauchy principal value of the integral, defined as the limit

$$I = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[ \int_{-\infty}^{\omega-\delta} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+\delta}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \right] \quad (17)$$

The path of integration for  $I$  lies along the real axis in the complex plane  $\omega'$ , as illustrated below.

-117-



The integral in (16) has one pole at  $\omega = \omega'$ , indicated in the figure above and those at  $\omega' = \omega_{0n} - i\Gamma_n$  and  $\omega' = -\omega_{0n} - i\Gamma_n$  which all lie in the lower half plane and do not concern us. Using contour integration in the upper half-plane (including the real axis) we obtain:

$$\text{Re}[\alpha(\omega)] = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (18)$$

Introducing in eq. (17)  $\alpha(\omega)$  expressed in terms of its real and imaginary parts

$$\alpha(\omega) = \text{Re}[\alpha(\omega)] + i \text{Im}[\alpha(\omega)]$$

we obtain:

$$\text{Re}[\alpha(\omega)] = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Im}[\alpha(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (19)$$

$$\text{Im}[\alpha(\omega)] = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Re}[\alpha(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (20)$$

Equations (19) and (20) are known as Kramers-Kronig dispersion relation, and related  $\text{Im}[\alpha(\omega)]$  and  $\text{Re}[\alpha(\omega)]$  through a pair of Hilbe transforms. (21)

Many extremely important conclusions can be drawn from the above relations but for the purpose of our discussion only two points will be mentioned. First the relations show that a frequency dependent real part  $[\text{Re}[\alpha(\omega)]]$  implies a non-zero imaginary part  $[\text{Im}[\alpha(\omega)]]$ . Thus if  $\text{Re}[\alpha(\omega)] = 0$  for any interval

of frequencies,  $\text{Im } \alpha(\omega)$  cannot be zero for all frequencies. Therefore if the system disperses light it must absorb light. Secondly, as long as the bound spectra is a characteristic of the system, the relation implies that the continuum spectra is also a characteristic of the system.

### 3.4 Discrete Basis Set Representation of the Continuum Spectra

We now proceed to establish how to obtain a discrete basis set representation of the continuum spectra of a system. At this point it is important to realize that we have assumed that the continuum states of the system can be characterized by the continuous distribution of optical oscillator strengths generated when electromagnetic radiation of frequency  $\omega > \epsilon_1$  impinges on the system. Besides that, and as a consequence of the discussion above, we will treat the continuous distribution of oscillator strengths, the photoionization cross-section and the imaginary part of the dynamic polarizability as synonymous.

One advantage of working with the complex frequency dependent polarizability is that once known it can be used to obtain both the dispersive and absorptive information about the system. But the complex dynamic polarizability as given by equation (7) is of little computational value since its calculation requires the knowledge of an infinite number of discrete and continuum states which is precisely what one wants to avoid.

Let us assume for the moment that it would be possible to represent  $\alpha(z)$  in a discrete basis set, in which case the integration implied in (2) would be replaced by a summation over a discrete number of states :

$$\alpha(z) = \sum_{n \neq 0}^{\infty} \frac{f_{on}}{\omega_{on}^2 - z^2} \quad (21)$$

-119-

The question now is how to choose the discrete basis set in order to assure that (21) will be a good representation for  $\alpha(z)$ . With a discrete basis set one gets a finite number of states to represent the continuum and consequently a discrete distribution of oscillator strengths. Therefore the question above can be put in the following way: it is possible to represent a continuous distribution of oscillator strengths with a discrete distribution? If so, then how to select a basis set to generate such discrete representation which properly represents the continuous distribution of oscillator strengths?

In order to answer these questions we are going to make use of some results from the Theory of Moments<sup>(40)</sup> and also from the Theory of Stieltjes Series<sup>(41)</sup>. Without going into details, one can associate to a given distribution  $\phi(u)$ , a set of numbers, known as "the moments of the distribution", and defined as

$$b_k = \int_0^{\infty} u^k d\phi(u) \quad k \text{ integer} \quad (22)$$

One important result from the Theory of Moments is that a given distribution can be reconstructed once its moments are known. In another words, a continuous distribution can be represented by its moments. Therefore we might expect to reconstruct the continuous distribution of oscillator strengths if we were able to compute its moments.

The next step in the process of establishing a criterium to select a discrete basis set to represent the continuum states is to recognize that  $\alpha(z)$  is a Stieltjes series<sup>(41)</sup> and as such can be written as

$$\alpha(z) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k (-z)^k \quad (23)$$

with  $b_k$  being the moments of a given distribution defined in



equation (22). Expanding eq. (7) in the variable  $z^2$ , about the origin, we obtain

$$\alpha(z) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k (-z^2)^k$$

with the moments,  $b_k$ , given by

$$b_k = \int_0^{\infty} e^{-k} (df/dc) dc \quad (24)$$

showing that the  $b_k$ 's in eq. (23) are the moments of the distribution of oscillator strengths. Using eq. (8) we find that the moments are given by

$$b_k = \sum_{n \neq 0} \frac{f_{on}}{\omega_{on}^k} + \int_{c_1}^{\infty} \frac{g(c) dc}{\omega^k} \quad (25)$$

The very familiar relationships expressed in eq. (25) are known under the general name of "sum-rules". For the present purposes the most important fact about these sum-rules is that they are directly related to theoretical or experimental properties of the atom or molecule in its ground state. Setting  $k=0$  in eq. (25) we obtain, for instance, the familiar Thomas-Reich-Kuhn sum rule<sup>(42)</sup>

$$S_0 = N,$$

$N$  being the total number of electrons of the system under consideration. For  $k=2$  we obtain the static polarizability, a measurable property of the system. Actually the negative even moments,  $S_{-2k}$ , are related to the light scattering and refractive properties of the system, and appear as coefficients of the low frequency power expansion of the refractive index, in the normal dispersion region. Moreover, the derivative of refractive index with respect to  $\omega$  determines the optical rotatory power induced by a magnetic field (Faraday effect). The rate of rotation is proportional to the magnetic field strength and the measurement of the Verdet constant (the proportionality constant) affords an

-121-

accurate determination of  $S_{-4}$ ,  $S_{-6}$ , etc. Other moments can be estimated once a reliable wave function for the ground state of the system is known.

In conclusion, the sum-rules, or the moments  $b_k$  which appear in the expansion of  $\alpha(z)$  (eq. 23) are experimentally determined or theoretically predictable quantities, which in turn can be used to check the quality of the finite representation (eq. 21) to  $\alpha(z)$ :

$$\alpha(z) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k (-z^2)^k = \sum_{n \neq 0} \frac{f_{0n}}{\omega_{0n}^2 - z^2}$$

We have therefore arrived to a criterium to select a discrete basis set to represent the continuum spectra of a system:

*"the discrete basis set is to be chosen as to generate a discrete representation of oscillator strengths capable of reproducing the moments (sum-rules) of the complete distribution of oscillator strengths."*

As will be shown, this criterium can be applied not only to select a discrete basis set to represent the continuum spectra but also to examine the quality of the experimental results.

We will now proceed to apply these ideas to simple systems for which enough experimental data is available for comparison.

#### 4. Applications

##### 4.1 Photoionization Cross-Section and Dynamic Polarizability

As we have mentioned before we can treat the spectral distribution of oscillator strengths, the photoionization

cross-section and the imaginary part of the frequency dependent polarizability as synonymous. Also stressed was the advantage of working with the dynamic polarizability. Therefore we will focus our attention on the construction of a good representation for  $\alpha(z)$ , from which we expect to extract information about the dynamic polarizability in the normal dispersion region  $[\text{Re } \alpha(z)]$  and the photoionization cross-section of the system  $[\text{Im } \alpha(z)]$ . The quality of the discrete representation for  $\alpha(z)$  will be inferred from the values of the sum-rules obtained with the discrete spectrum, following the criterium derived in the last section. At this point a word of caution is needed. Although the theory of moments requires the knowledge of all the moments of a given distribution for its reconstruction, we hope to achieve that with a small number of moments. The reason for that is twofold: first, to obtain a good representation of a large number of moments we would need a very large basis set, what is precisely one of the problems that we want to avoid; secondly, even for simple systems only a small number of moments are known experimentally.

The first systems to be investigated were chosen on the basis of the following criteria: a) they should be simple enough to allow high quality wave functions to be built, in order to take into account the most important correlation effects; b) there should be enough experimental data ( on sum-rules, dynamic polarizability and photoionization cross-section ) available for comparison; c) preferentially, theoretical calculations of photoionization cross-sections which have made explicit use of continuum or approximated continuum wave functions should be available.

The three systems which more closely satisfied these criteria are:  $\text{H}^+$ ,  $\text{He}$  and  $\text{H}_2$ . Therefore they have been studied in detail in an attempt to derive a general strategy to be applied to other systems. In what follows we will present

some computational details and the strategy that has emerged from the study of these three systems.

#### 4.1.1 Computational Details and Results

All the calculations were carried out using Muzinaga's basis set of gaussian type orbitals. A convenient basis set was chosen to allow a good representation of the ground state wave function. To this basis set we have added diffuse basis functions to represent the continuum states of the system.

It is important in this type of study to have a systematic way of changing both the number of basis functions and the range of exponents of the basis set. We accomplished that by considering each member of the diffuse s, p, d etc. basis sets to have orbital exponents as

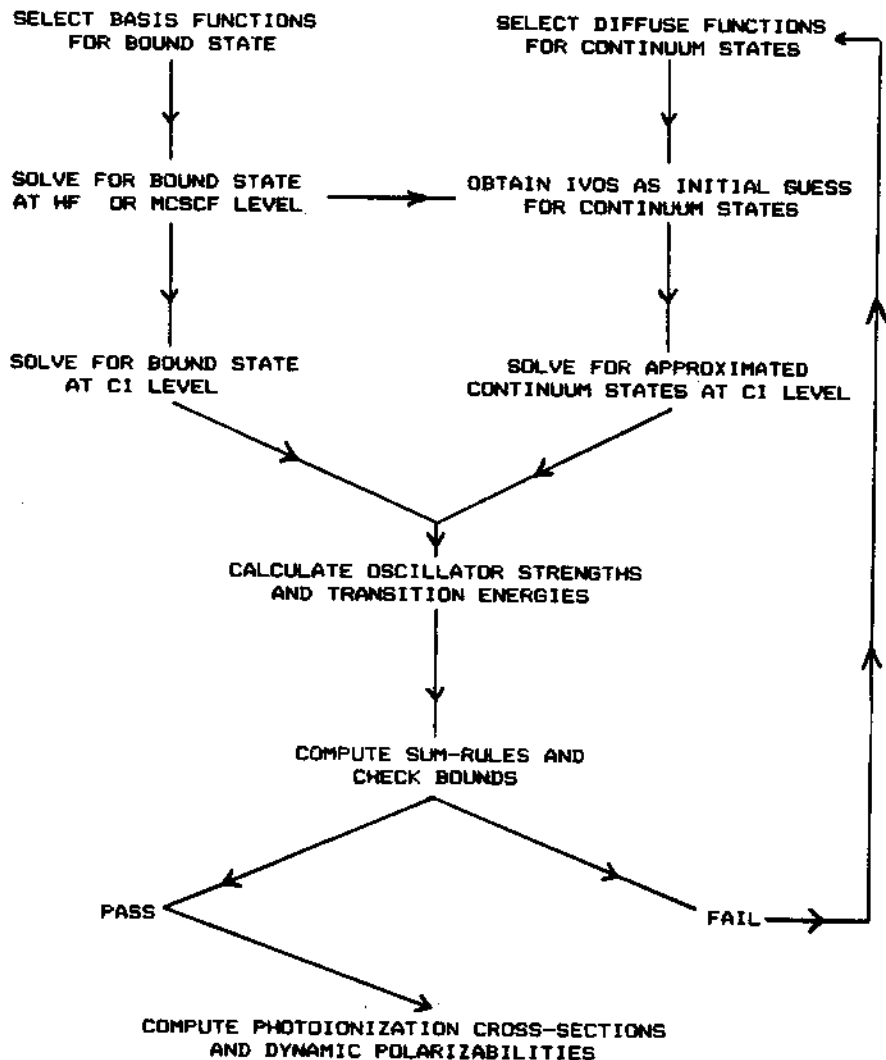
$$\zeta, \delta\zeta, \delta^2\zeta, \dots$$

that is, each orbital exponent being the geometrical factor  $\delta$  times the previous exponent. Various geometrical factors,  $\delta$ , were used and explanatory calculations indicated that the diffuse part of each space (s, p, d, etc.) should have the same distribution of exponents, and hence we took

$$\delta_s = \delta_p = \delta_d \dots$$

The number of diffuse functions as well as the exponent range were selected on the basis of the sum-rules criterium.

Multiconfigurational self consistent wave functions, complemented by CI calculations, were used to represent the ground and the continuum states of the systems. These wave functions were specially designed to properly describe the most important correlation effects for the several states of each of the systems. The diagram on next page illustrates the various steps involved in the calculations.



### Hydrogen Negative Ion (\*\*)

All calculations for this system were carried out using the Huzinaga [6s/3s] expansion of the 1s orbital ( $\xi = 1.0$ ) plus the inner two components of the (4p) expansion of the 2p ( $\xi = 0.5$ ). To this basis set we added diffuse s and p functions, as indicated below.

The simplest acceptable MCSCF wave function for this system is the five term expansion

$$\Psi(1S) = c_1(1\bar{s})^2 - c_2(2\bar{s})^2 - c_3 \left[ (2\bar{p}_x)^2 + (2\bar{p}_y)^2 + (2\bar{p}_z)^2 \right] \quad (26)$$

As an approximation for the continuum 1P states, we solved for the functions

$$\Psi_n(1P) = (1s)(np_x) + (np_x)(1s) \quad (27)$$

where 1s is taken as the 1s orbital of the hydrogen atom and the  $np_x$  are the variational solutions of eq. (27), with fixed 1s. The final wave functions were obtained from CI calculations using the above orbitals. The CI wave functions were used to evaluate oscillator strengths and transition frequencies for various 1P  $\leftarrow$  1S transitions which, in turn, were used to compute the sum-rules.

Based on the sum-rules criterion we selected  $\theta = 1/1.5$  the best geometrical factor and [7s/11p] the best basis set.

Figures 1 and 2 show the photoionization cross-section obtained with the [7s/11p] basis set compared to the experimental results and with other theoretical calculations, respectively. The best agreement over the entire range, in both forms of the dipole matrix element, is with Geltman (\*\*), who used true continuum wave functions in his calculation. This agreement suggests that we are representing the continuum well, at least for the region most involved in the process.

Figure 3 shows the dynamic polarizability compared with the results by Chung<sup>(46)</sup>, obtained from a variational-perturbation calculation using 140 Hylleraas-type wave function. It is interesting to note that Chung's wave function is not convergent for energies  $> 0.023$  hartrees, just the region where his results start deviating significantly from our results.

Table 1.  $H^-$  Sum-Rules wit the [7s/11p;  $\beta = 1/1.5$ ] Basis Set.

	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_3$
Present work	1.5	14.2	208.3	3940
Bounds	2	15.0 <sup>a</sup>	217 $\pm$ 7 <sup>b</sup> 206.0 <sup>c</sup>	4000 $\pm$ 300 <sup>b</sup>

a. Ref.46

b. See ref.47

c. Ref.45

#### Helium Atom<sup>(48)</sup>

For this system we started with a basis set formed from Huzinaga [10s/7s] expansion of the 1s orbital of the helium atom plus the (5p) expansion of the 2p orbital. To the p space we added two tight functions ( $\zeta = 1.45$  and 13.0) to provide the right orbital size to describe angular correlation.

The wave function for the bound and continuum states are analogous to equations (26) and (27), with the difference that, in eq.(27) is now the 1s orbital of the  $He^+$  atom

-127-

( $\zeta = 2.0$ ). The CI calculations were performed in exactly the same way as described for  $H^-$ .

As for  $H^-$  the sum-rules criterium furnished  $\beta = 1/1.5$  and (7s/11p) as the best geometrical factor and basis set, respectively.

Table 2 shows the best sum-rules obtained with the (7s/11p) basis set and fig. 4 shows the calculated photoionization cross-section compared to Samson's<sup>(47)</sup> experimental results. As noted for  $H^-$ , no reasonable cross-sections were obtained with basis sets whose sum-rules exceeded the bounds.

Table 2. He Sum-Rules with the [7s/11p;  $\beta = 1/1.5$ ] Basis Set

	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$
Present work	2.001	1.483	1.327	1.319	1.393
Bounds	2.0	1.503 <sup>a</sup>	1.394 <sup>b</sup>	-	1.550 <sup>c</sup>

- a. Ref. 50  
 b. Ref. 51  
 c. Ref. 52

Figure 5 shows the dynamic polarizability compared to the available experimental data<sup>(48)</sup>. For the sake of clarity we did not plot all the experimental points because they lay very close together in the energy scale. From fig.5 one can see that in the very limited region of known experimental results there is a good agreement between theory and experiment.



## H<sub>2</sub> Molecule (\*\*\*)

Hydrogen is the simplest molecule that can be used to test the theory. In this case there are two different pathways to ionization, namely, the  $X^1\Sigma_g^+ \leftarrow n^1\Sigma_g^+$  and the  $X^2\Sigma_g^+ \leftarrow n^1\Pi_u$  channels. The channels are firstly decoupled, i.e., they are treated as separated problems, the parallel and the perpendicular components of  $\alpha(\omega)$  and  $\sigma(\omega)$  being latter combined to produce the total polarizability and the cross-section. The sum-rules criterium is applied to each channel separately (i.e., the partial sum-rules cannot exceed the bounds for the total sum-rule) and also to the coupled system.

For the ground-state we used the simplest MCSCF wave function that takes into account most of the correlation effects,

$$\psi\left(\sum_g^+\right) = c_1(1\sigma_g)^2 - c_2(2\sigma_g)^2 - c_3(1\sigma_u)^2 - c_4\left[\left(1\pi_u\right)_x^2 + \left(1\pi_u\right)_y^2\right] \quad (28)$$

and as an approximation to the continuum states, we solved for the wave functions,

$$\psi_n\left(\sum_g^+\right) = 1\sigma_g n\sigma_u + n\sigma_u 1\sigma_g \quad (29)$$

and

$$\psi_n\left(^1\Pi_u\right) = 1\sigma_g n\pi_u + n\pi_u 1\sigma_g \quad (30)$$

The final wave functions were obtained from CI calculations using the above orbitals.

The starting basis set was formed from the [10s/6cd] expansion of the 1s orbital of the hydrogen atom plus the (5p) expansion of the 2p orbital (\*\*\*) and a d function ( $\zeta = 0.3$ ) on each centre.

Since the channels are treated separately, only diffuse functions with the proper symmetry are included when solving for eqs. (29) and (30). Besides that, for the case of eq. (30) only one of the two perpendicular components is needed. So each channel may have different basis sets with different sizes. To determine the convenient sizes for each of the channels, we assumed  $\beta = 1/1.5$  to be the optimum geometrical factor, and proceeded computing the partial and total sum-rules. For the parallel component (along the internuclear axis) the original basis was augmented with three diffuse s and two diffuse p<sub>z</sub> basis, and with three diffuse p<sub>x</sub> basis for the perpendicular component.

Table 3 shows the best sum-rules obtained with these basis and figure 6 shows the calculated cross-sections compared with three sets of experimental results. Figure 7 shows the dynamic polarizability compared with the available experimental data.

Table 3 . H<sub>2</sub> Sum-Rules

	S <sub>0</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>
(1/3) //	0.6806	1.2019	2.2569	4.4002	8.7987
(2/3) ⊥	1.2693	1.8440	3.0239	5.3260	9.8206
total	1.9499	3.0459	5.2808	9.7362	18.6193
bounds	2.0000	3.1671 <sup>a</sup>	5.4370 <sup>b</sup>	-	20.20 <sup>c</sup>

- a. Ref.55
- b. Ref.56
- c. Ref.57

As one can see from figs. 6 and 7 there is good agreement

between theoretical and experimental results.

#### Alkali Atoms and Ions (8-13)

The alkali atoms, Li and Na, provide another excellent test for the theory mainly because none of the previous calculated cross-sections, for the neutral species, agree with the available experimental results. These are still relatively simple systems for which reliable wave functions can be constructed and the effects of electronic correlation and orbital relaxation on the calculated properties can be well determined.

Using the strategy described above, we have computed dynamic polarizabilities and photoionization cross-sections for the species Li, Li<sup>-</sup> and Na. Our results are shown in figures 8-13 compared to other theoretical and the available experimental results. Except for the case of the Li atom photoionization cross-section, the agreement between theory and experiments is good.

The fact that calculations using different techniques exhibit a fair agreement among them but consistently give rise to lower cross-sections than experimentally observed, motivated us to examine the photoionization experimental results for the Li atom in the light of the sum-rules criterium. Using the available experimental results of the oscillator strengths for the  $2s \rightarrow np$  discrete transitions and the sum-rules criterium, one can calculate how much intensity is left to the continuum transitions,  $2s \rightarrow kp$ . Since the integrated photoionization cross-section is proportional to the sum of the oscillator strengths for the transitions to the continuum, one could try to extract this number from the experimental curve and compare it to its value as predicted by the sum-rule  $S_0$ . When this is done it can be

-131-

shown<sup>(10)</sup> that the sum of oscillator strengths to the continuum transitions obtained from the experimental results is larger than the limit imposed by  $S_0$ , indicating that the experiments should be in error.

#### 4.2 Auger Spectrum

So far we have shown that it is possible to represent the continuum states of a system with  $L^2$  basis sets. On the other hand this representation was established under the assumption that the continuum states could be characterized by the distribution of optical oscillator strengths associated to them. However the shape of the distribution that we have tried to mimic is directly related to the process of generating the continuum states. In other words, the probability of accessing a given continuum state is directly dependent on the process of excitation. Thus, we have in fact established a procedure to represent the continuum states generated by photon excitation, and there is no warranty that the same procedure can be used to represent distributions associated to some other process of excitation. Nevertheless we have decided to test this possibility.

Among the several processes involving the continuum states of a system, the Auger process<sup>(11)</sup> has become an extremely important tool in the investigation of atomic and molecular structure. Auger spectroscopy has nowadays achieved enough resolution to be used as a powerful technique to examine surfaces and adsorbed species on surfaces. Despite its recent success there are still problems with the interpretation of the spectra and theoretical calculations could be useful to predict and support experimental assignments. However the need for the continuum wave functions has prevented theoreticians of tackling the problem.

For an Auger transition of the type KLM, between states  $\lll$

and  $\langle f |$ , described by the state functions  $\langle i | := a_k | 0 \rangle$  and  $\langle f | := a_k^\dagger a_1 a_n | 0 \rangle$ , where  $| 0 \rangle$  represents the ground state of the neutral system and  $a_k^\dagger$  and  $a_k$  are creation and annihilation operators, the intensity is given by the square of the Wentzel "ansatz" <sup>(41)</sup>

$$M_{fi} = \langle Kk | 1/r | LM \rangle - \langle Kk | 1/r | ML \rangle \quad (31)$$

As opposed to the continuous distribution of oscillator strengths which characterizes a photoionization spectra, the Auger spectrum is made of a set of discrete and generally sharp bands. However each band corresponds to a transition to a final state in the continuum. We aim to represent these final continuum states with a discrete basis set as in the case of the continuum states generated by the photoionization process.

The neon atom was chosen as a test case because it is the simplest system for which absolute experimental measurements of intensities <sup>(42)</sup> and theoretical calculations using continuum wave functions <sup>(43)</sup> are available in the literature. In order to provide a better description of the core region and also to allow enough flexibility for the relaxation processes which follow the ejection of the inner electron, we started with the uncontracted Huzinaga's basis set for the neon atom and added one extra basis function between each two of the original basis. The exponent of each inserted basis function was taken as the geometrical mean of the exponents of the two components of the original basis.

Table 4 shows our results compared to Kelly's theoretical calculations <sup>(43)</sup> and figure 14 compares our calculated spectrum with the experimental results. It is remarkable that the most important features of the spectrum can be well reproduced with a relatively simple calculation.

## 5. Conclusions

The results obtained permit us to conclude that a discrete basis set expansion can be effectively used to represent the continuum wave functions. This "discretization" of the continuum can be efficiently used to calculate dynamic polarizabilities, photoionization cross-sections and Auger spectra once an adequate basis set is chosen. Besides that, the sum-rules can be used not only as a criterium to select the basis sets to represent the continuum states but also as a method to access the quality of the experimental results.

## Acknowledgements

The author acknowledges Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) for financial support.

## Figure Captions

- Figure 1 : Comparison of theoretical and experimental photoionization cross-sections for  $H^-$ . Experimental points are relative measurements of Smith and Burch, ref. 64, normalized to the value of our cross-section at 2.35 eV (5280 Å).
- Figure 2 : Comparison among calculated photoionization cross-sections for  $H^-$  using both the length and velocity forms for the transition matrix element.
- Figure 3 : Theoretical dynamic polarizabilities.
- Figure 4 : Comparison of theoretical and experimental photoionization cross-sections. Experimental results from ref. 49 .
- Figure 5 : He dynamic polarizability. Experimental results from ref. 53 .
- Figure 6 :  $H_2$  photoionization cross-section compared with experimental results.
- Figure 7 :  $H_2$  dynamic polarizability compared with experimental results ( ref. 71).
- Figure 8 : Li photoionization cross-section compared to experimental and theoretical results. Solid line, our results in the dipole length form; dashed line, our results in the dipole velocity form; (•) normalized experimental points (ref. 72); (◉) ref. 73; (◐) ref. 74; (▲) ref. 75; (+) ref. 74; (▼) ref. 76.
- Figure 9 : Li theoretical dynamic polarizability. Solid line, present results; (▲) ref. 77 .
- Figure 10 : Comparison of theoretical and experimental photoionization cross-sections. Solid and dashed lines, present results; (◐) experimental points, ref. 78; (▲) ref. 79; (◉) ref. 80 .
- Figure 11 : Lithium theoretical dynamic polarizability. Solid line, present results; (◉) ref. 45 .
- Figure 12 : Comparison of theoretical and experimental photoionization cross-sections. Solid line, present results; (◉) experimental points, ref. 81; (+) ref. 82 .

-135-

Figure 13 : Na dynamic polarizability.

Figure 14 : Neon Auger Spectra. Solid line, experimental results (ref. 62); dashed lines, present results.



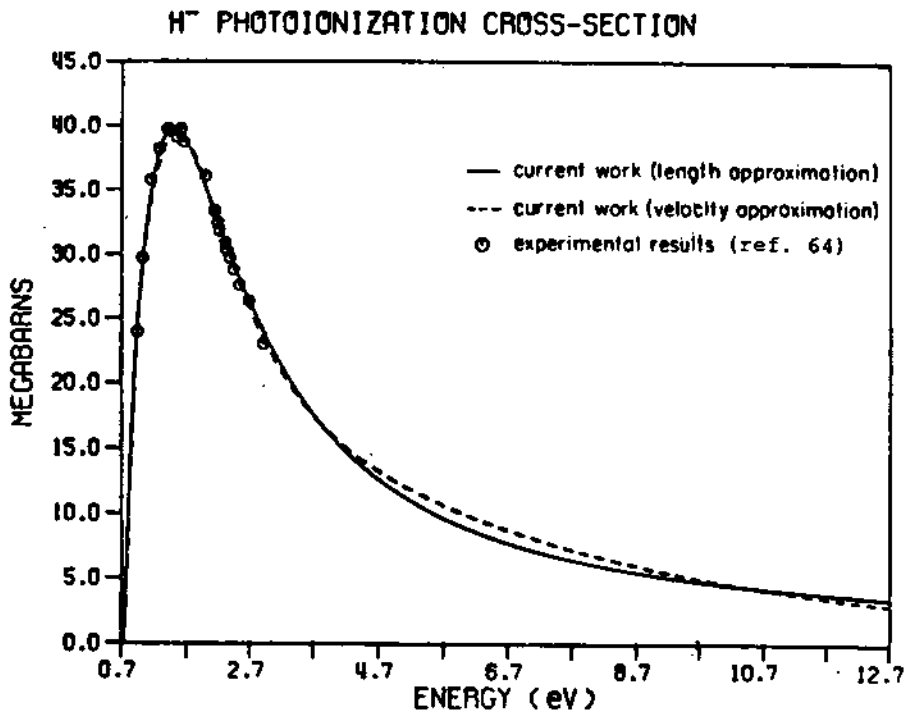


FIGURE 1

-137-

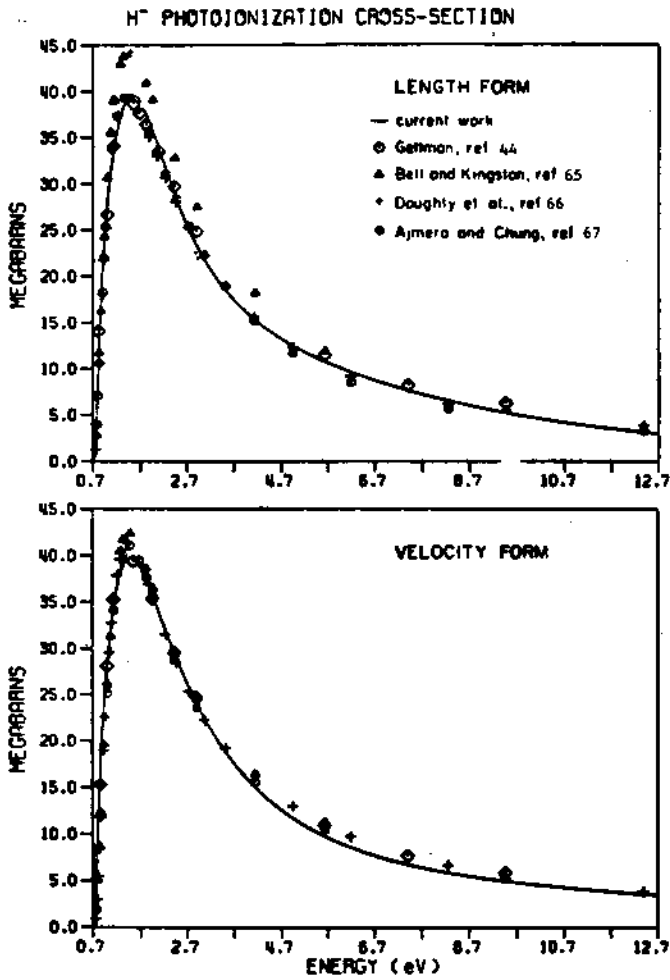


FIGURE 2

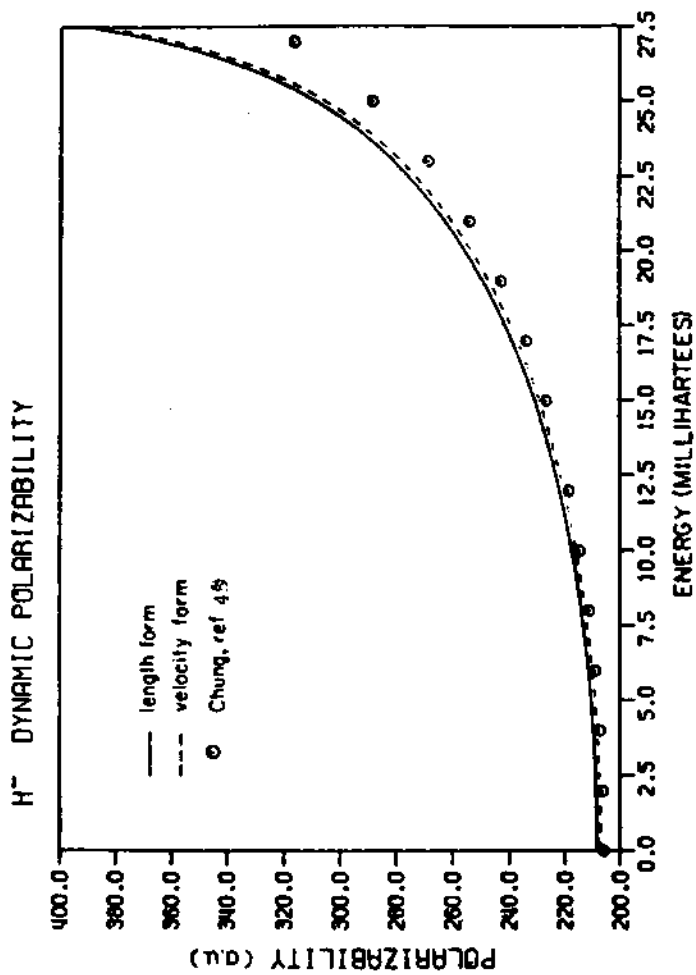


FIGURE 3

-139-

## He PHOTOIONIZATION CROSS-SECTION

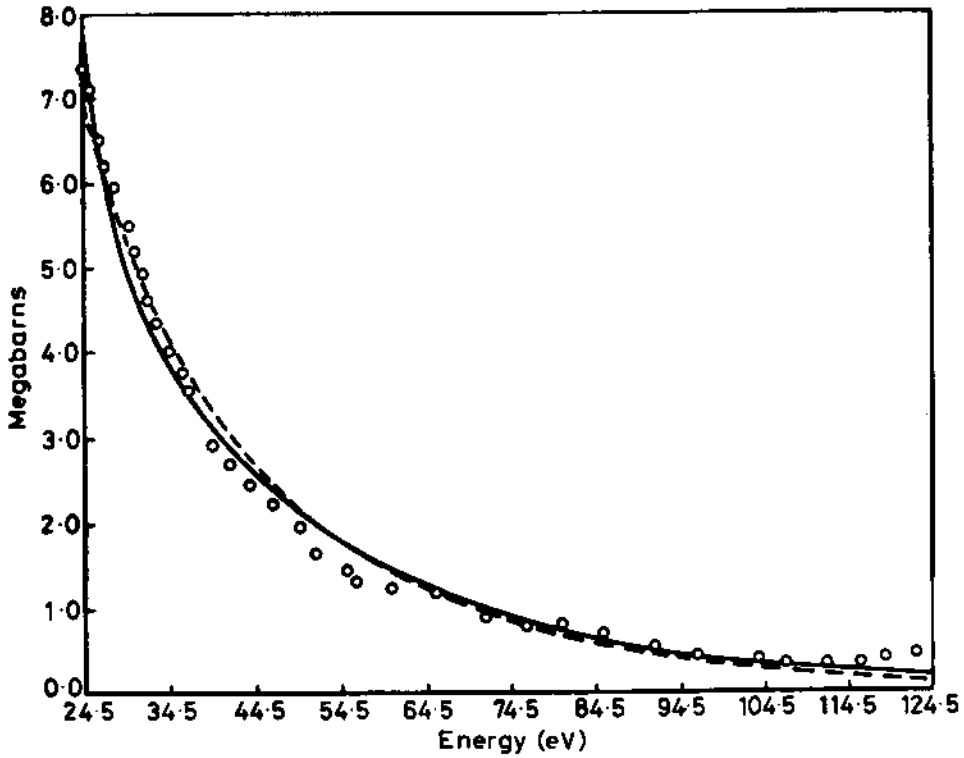


FIGURE 4

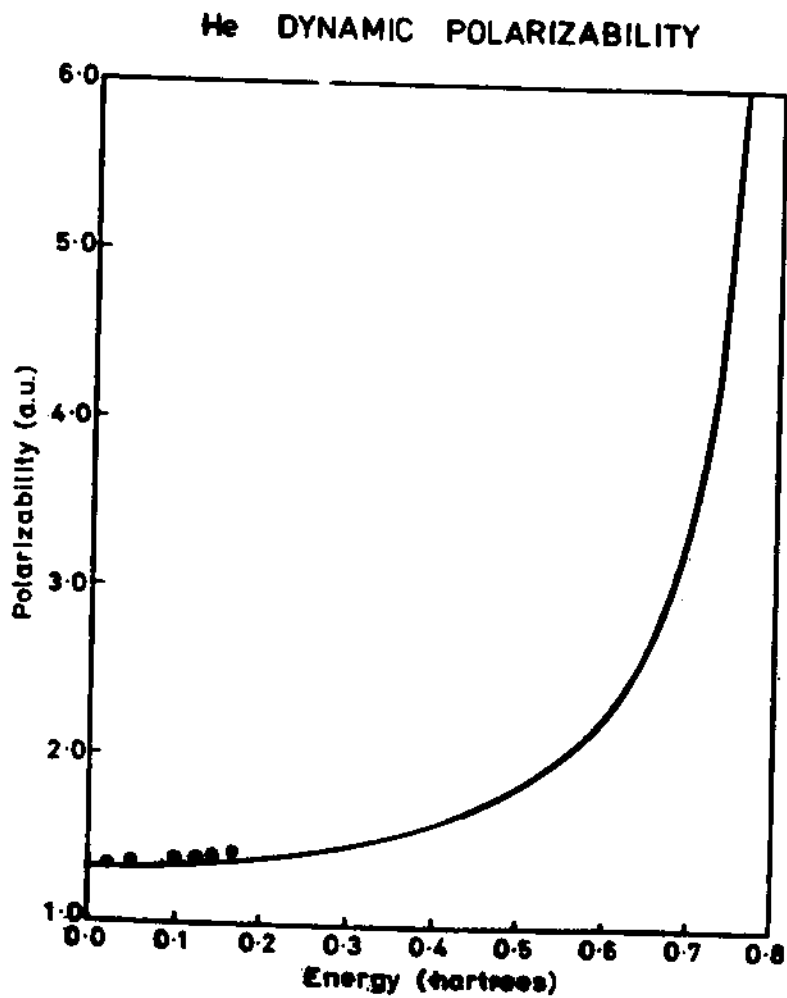


FIGURE 5

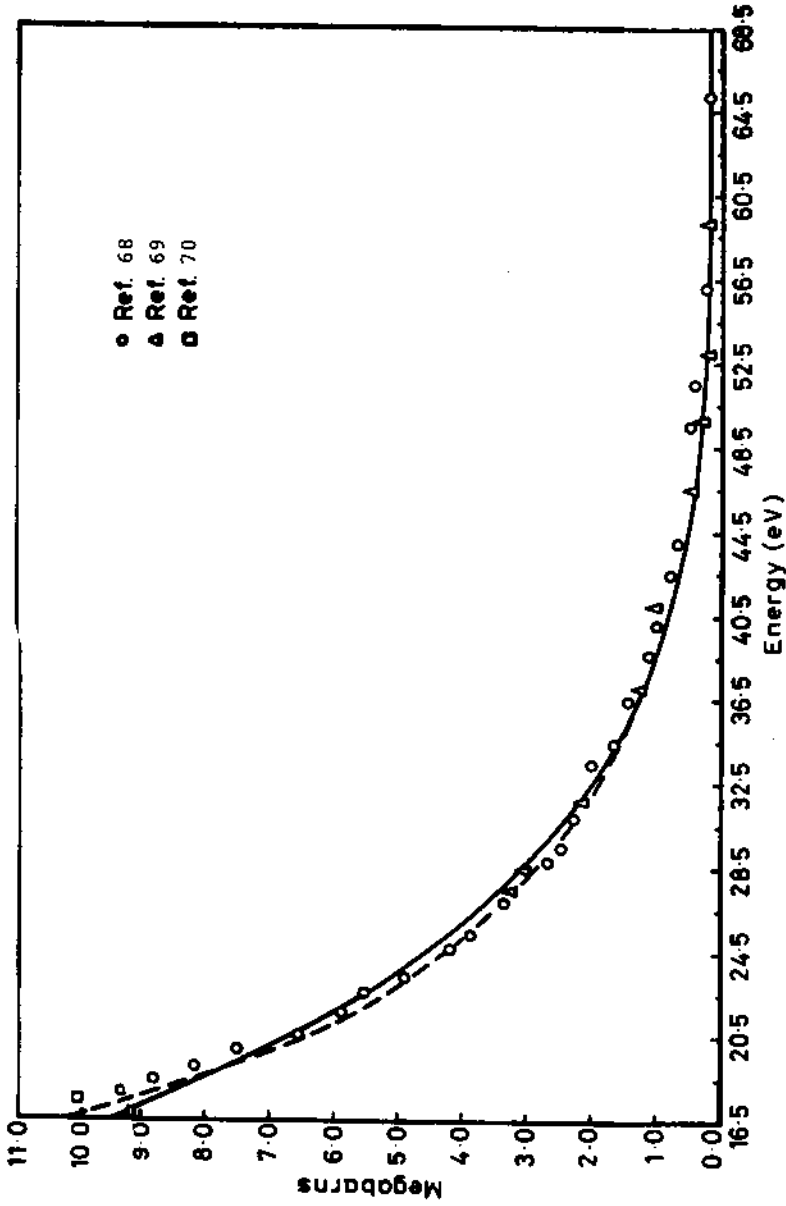
**H<sub>2</sub> PHOTOIONIZATION CROSS-SECTION**

FIGURE 6

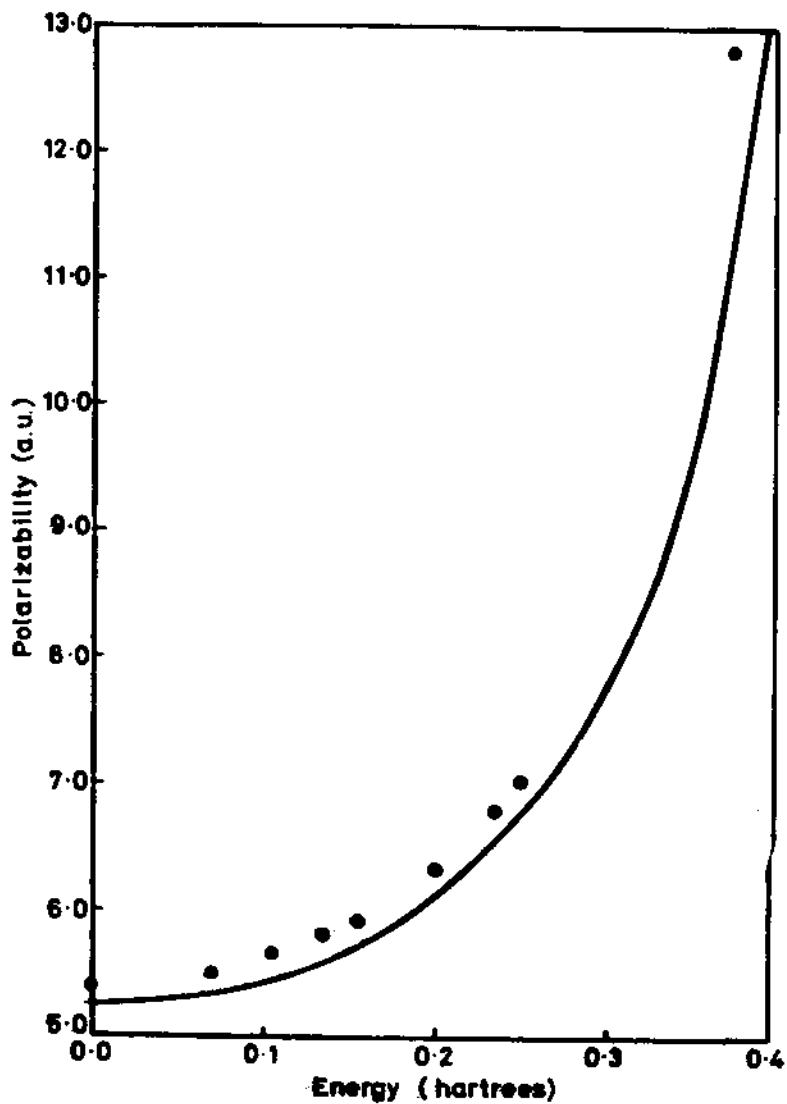
**H<sub>2</sub> DYNAMIC POLARIZABILITY**

FIGURE 7

-143-

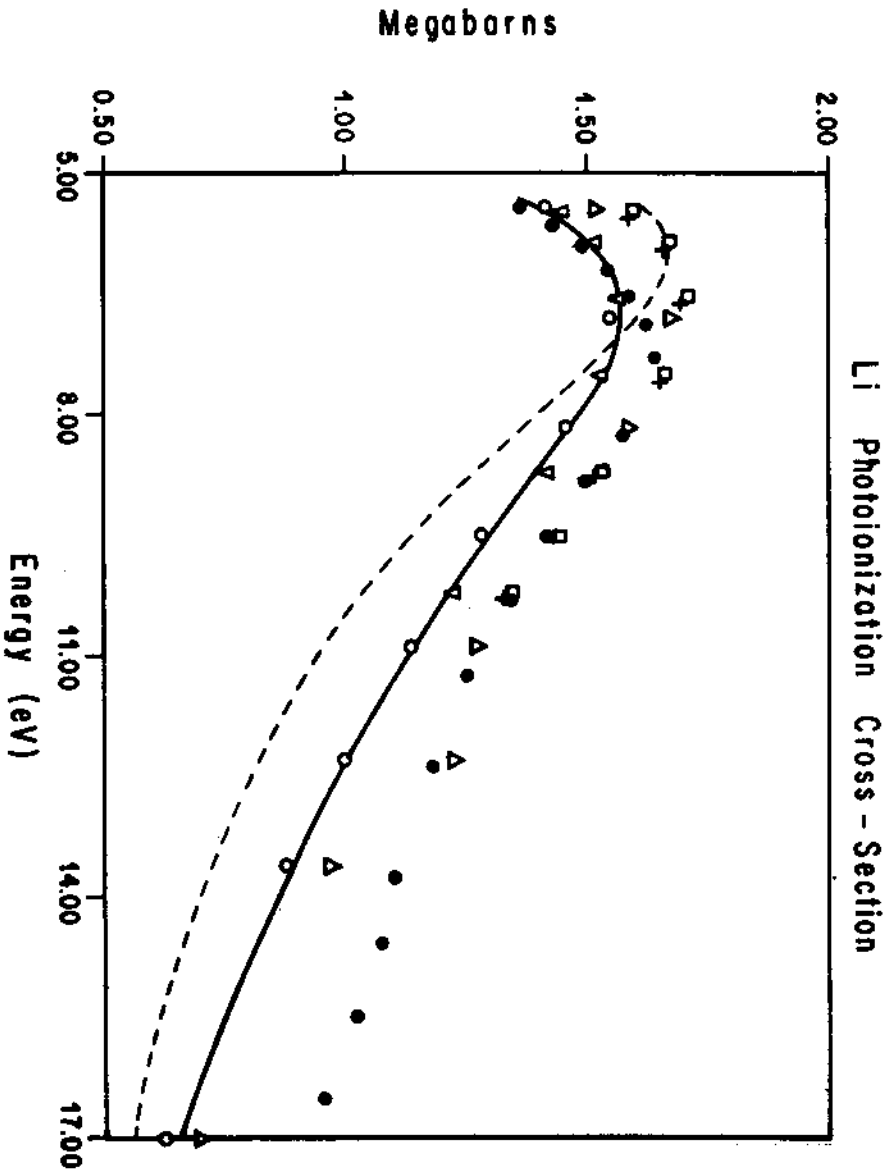


FIGURE 8



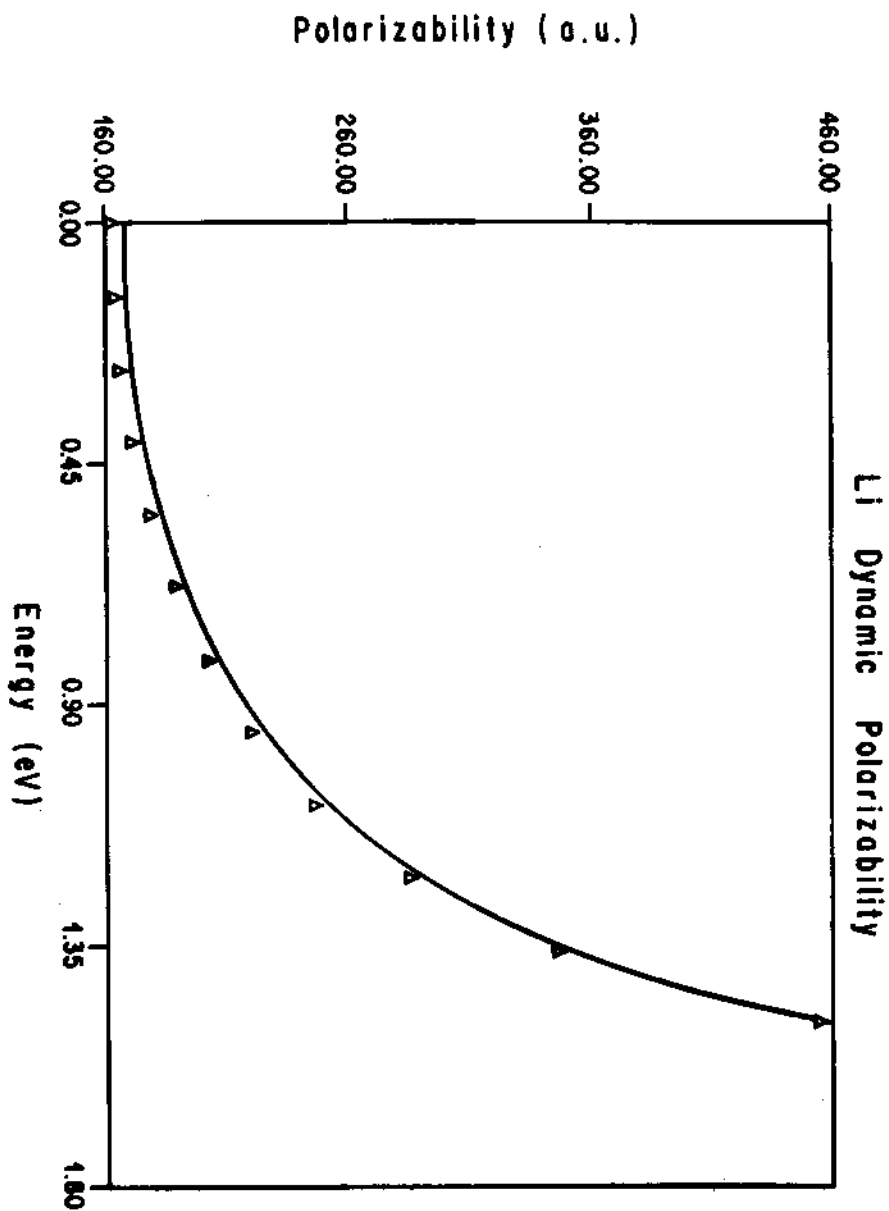


FIGURE 9

-145-

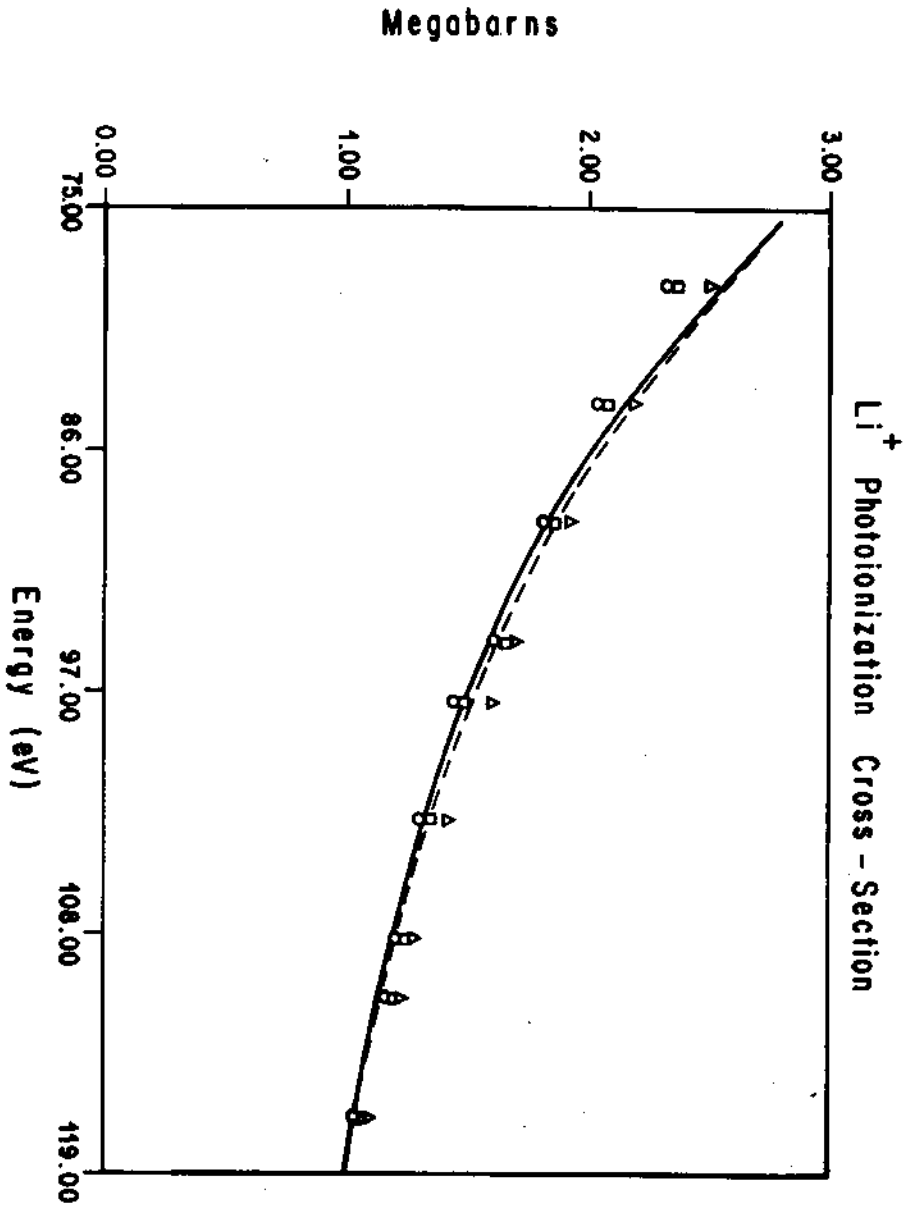


FIGURE 10

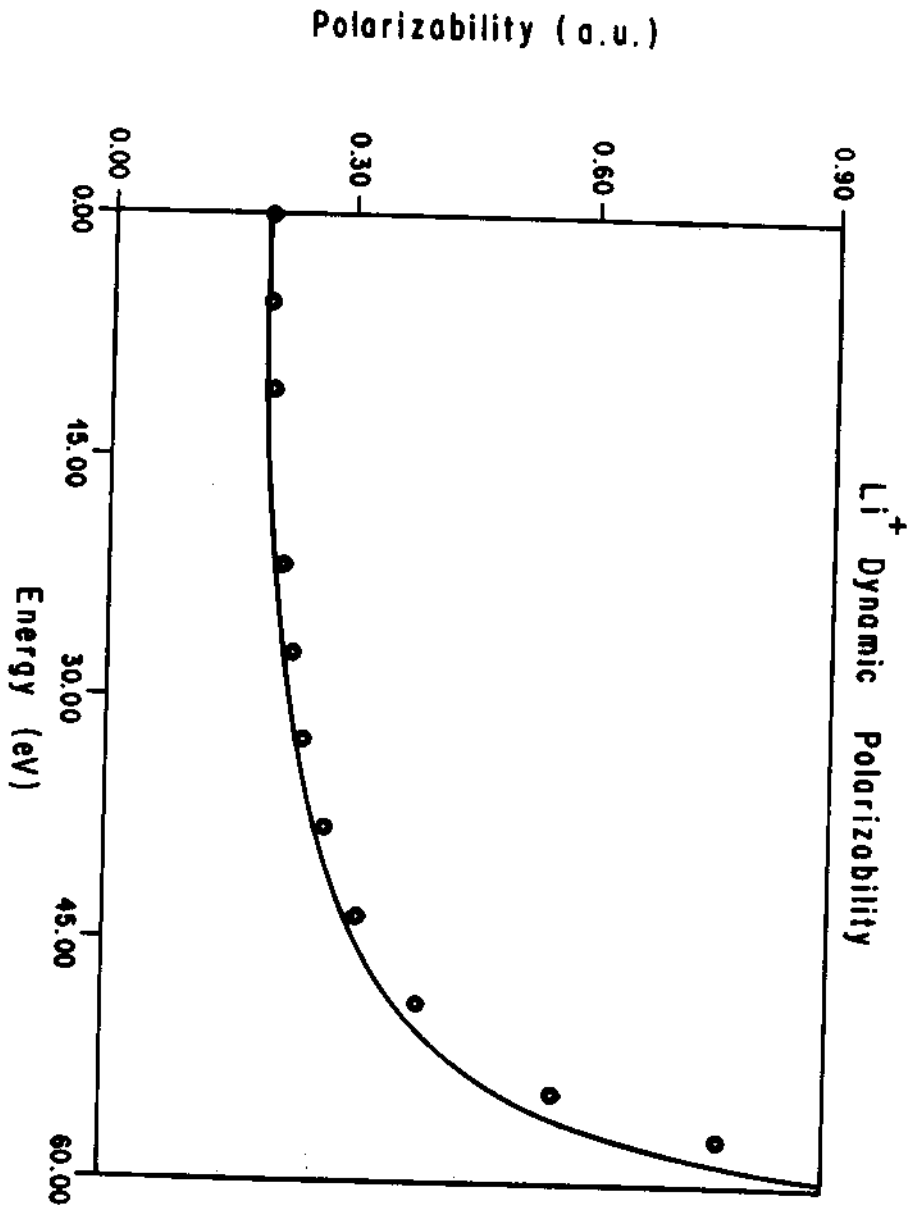


FIGURE 11

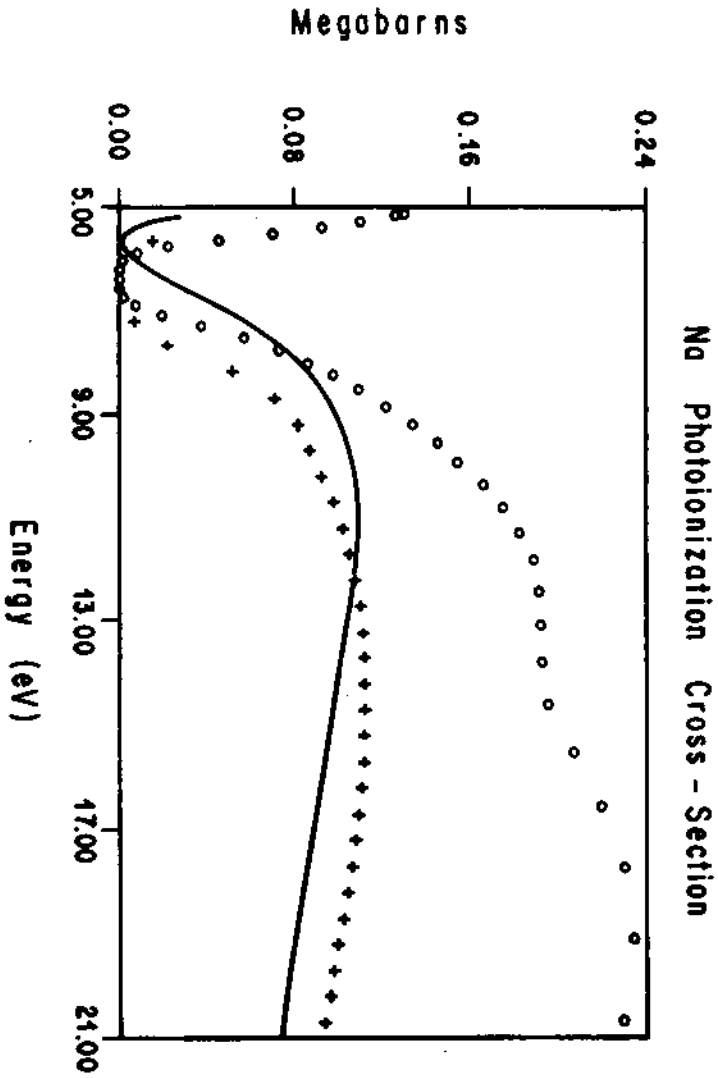


FIGURE 12

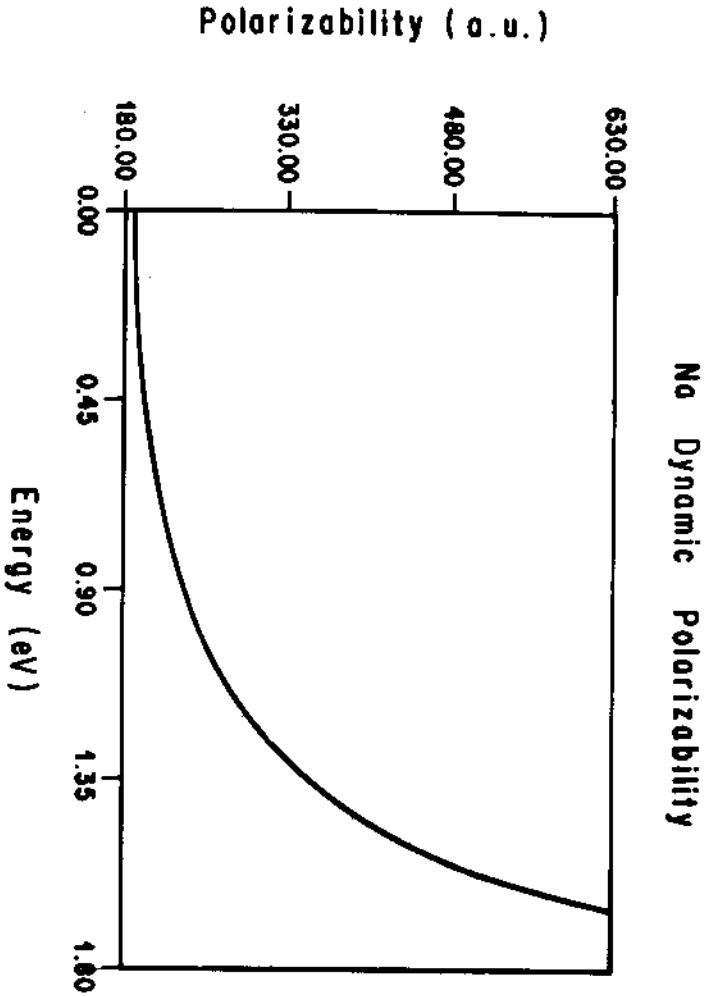


FIGURE 13

-149-

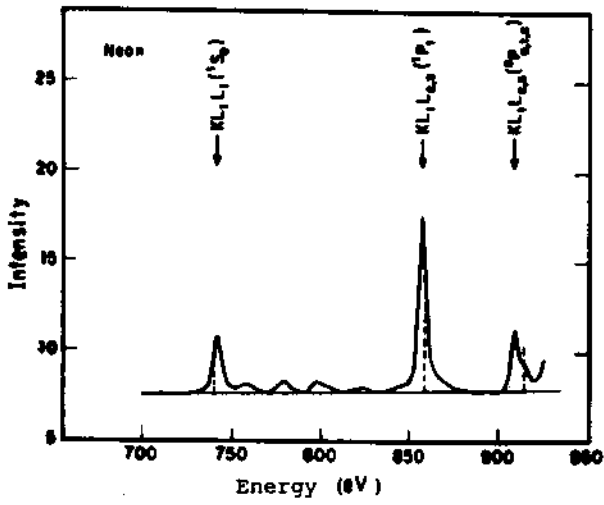


FIGURE 14

## REFERENCES

1. N. Rosen, Phys. Rev., 38 , 255 (1931)
2. B. N. Dickinson, J. Chem. Phys., 1 , 317 (1933)
3. D. Zener, Phys. Rev., 36 , 51 (1930)
4. J. C. Slater, Phys. Rev., 36 , 57 (1930)
5. L. Pauling, Proc. Roy. Soc., A114 , 181 (1927)
6. E. Clementi and D. L. Raimondi, J. Chem. Phys., 38 , 2686 (1963)
7. S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London), A200 , 542 (1950)
8. J. L. Whitten, J. Chem. Phys., 39 , 349 (1963); H. Preuss Z. Naturforsch., 11 , B23 (1956); R. G. Parr, J. Chem. Phys., 26 , 428 (1957)
9. See, for instance, J. N. Murrell and A. J. Harget, *Semi-empirical Self-Consistent-Field Molecular Orbital Theory of Molecules*, Wiley Interscience, London (1972)
10. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23 , 69 (1951)
11. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24 , 89, 111, 426 (1928); V. Fock, Z. Physik, 61 , 126 (1930)
12. See, for instance, Rev. Mod. Phys., April 1960. This special issue contains most of the papers presented at the Conference on Molecular Quantum Mechanics (1959) and gives an excellent account of the major effort made by the leaders of the field at that time to compute accurate and reliable wave functions for simple systems.
13. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 36 , 3428 (1962)
14. E. Clementi, *Table of Atomic Wave Functions*, a supplement to IBM J. Res. Develop., 9 , 2 (1967)
15. A. D. McLean and M. Yoshimine, *Tables of Linear Molecule Wave Functions*, a supplement to IBM J. Res. Develop., 12 206 (1968)
16. R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., 32 , 1114 (1960)
17. W. J. Hehre, R. F. Stewart and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51 , 2657 (1969)
18. *ibid.*, 52 , 2769 (1970)

19. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, 42, 1293 (1965)
20. R. McWeeny, *Acta Cryst.*, 6, 631 (1953)
21. A. Veillard, *Theoret. Chim. Acta*, 12, 405 (1968)
22. A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, 52, 1033 (1970)
23. D. Davis and E. Clementi, *J. Comput. Phys.*, 2, 223 (1967); *J. Chem. Phys.*, 45, 2593 (1966)
24. H. Takeda, S. Huzinaga and K. Oohata, *J. Phys. Soc. Japan* 21, 2313 (1966); S. Huzinaga, *Progr. Theoret. Phys. Suppl.*, 40, 52 (1967)
25. S. Huzinaga and Y. Sakai, *J. Chem. Phys.*, 50, 1371 (1969)
26. S. Huzinaga and C. Arnau, *J. Chem. Phys.*, 52, 2224 (1970); *ibid.*, 53, 348 (1970)
27. T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 53, 2823 (1970); *ibid.* 55, 716 (1971)
28. C. Salez and A. Veillard, *Theoret. Chim. Acta*, 11, 441 (1968)
29. R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54, 724 (1971)
30. T. H. Dunning and P. J. Hay, in *Methods of Electronic Structure Theory*, H. F. Schaefer III (editor), Plenum Press, New York (1977), Vol. 3, p.
31. W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 56, 2257 (1972); P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta*, 28, 213 (1973)
32. W. G. Richards, T. E. H. Walker and R. K. Hinkley, *A Bibliography of ab-initio Molecular Wave Functions*, Oxford University Press (1971); Supplement for 1970-1973, W. G. Richards, T. E. H. Walker, L. Farnell and P. R. Scott (1974); Supplement for 1974-1977, W. G. Richards, P. R. Scott, E. A. Colbourn and A. F. Marchington (1978).
33. K. Ohno and K. Morokuma, *Quantum Chemistry Literature Data Base*, Elsevier, New York (1982)
34. Once a year (April issue) the periodic "THEOCHEM" provides a catalogue of ab-initio calculations published on the precedent year. The coverage is essentially complete.
35. See, for instance, A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing Co., Inc. New York (1982)



36. J. K. L. MacDonald, *Phys. Rev.*, 43, 830 (1933)
37. See, for instance, R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Clarendon Press, London (1973)
38. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd. edition, John Wiley and Sons Inc., New York (1975)
39. P. M. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, Part I, McGraw Hill Book Co. Inc., New York (1953)
40. N. I. Akhiezer, *The Classical Moment Problem*, Oliver and Boyd Ltd., London (1965); J. A. Shohat and J. D. Tamarkin, *The Problem of Moments*, American Mathematical Society, New York (1943), p.vii and 23
41. G. A. Baker, *Adv. Theoret. Phys.*, 1, 1 (1965); *ibid.*, *Essentials of Padé Approximants*, Academic Press, New York (1965)
42. W. Thomas, *Naturwiss.*, 13, 627 (1925); F. Reiche and W. Thomas, *Z. Physik*, 34, 510 (1925); W. Kuhn, *Z. Physik*, 33, 408 (1925)
43. M. A. C. Nascimento and W. A. Goddard III, *Phys. Rev.*, A16, 1559 (1977)
44. S. Geltman, *Astrophys. J.*, 136, 935 (1962)
45. K. T. Chung, *Phys. Rev.*, A4, 7 (1971)
46. C. L. Pekeris, *Phys. Rev.*, 126, 1470 (1962)
47. C. Schwartz (unpublished) (cited in ref. 44)
48. M. A. C. Nascimento, *J. Mol. Struct.*, 120, 227 (1985)
49. J. A. R. Samson, *J. Opt. Soc. Am.*, 54, 876 (1964)
50. C. L. Pekeris, *Phys. Rev.*, 112, 1649 (1958)
51. D. R. Johnson, G. T. Dudesman and H. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 3, 1310 (1960)
52. C. Cuthbertson and M. Cuthbertson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A135, 44 (1932)
53. C. R. Mansfield and E. R. Peck, *J. Opt. Soc. Am.*, 59, 199 (1969)
54. See ref. 48
55. R. Kamikawa, T. Watanabe and A. Amemiya, *Phys. Rev.*, 184, 303 (1969)

56. H. Schuler and K. L. Wolf, *Z. Physik*, 34, 343 (1925)
57. P. W. Langhoff and M. Karplus, *J. Opt. Soc. Am.*, 59, 863 (1969)
58. E. Hollauer and M. A. C. Nascimento, *Phys. Rev. A* (submitted for publication)
59. S. Meth and M. A. C. Nascimento, in *Abstracts of Contributing Papers*, J. Geddes, H.B. Gilbody, A.E. Kingstone, C.L. Latimer and H.J.R. Walters (editors), XV ICPEAC, Brighton, England (1987), p.33 ; *ibid.* (*Phys. Rev. A*, to be submitted)
60. See, for instance, T. A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1975)
61. G. Wentzel, *Z. Physik*, 43, 524 (1927)
62. H. Korber and W. Melhorn, *Z. Physik*, 191, 217 (1960)
63. H. P. Kelly, *Phys. Rev.*, A11, 556 (1975)
64. S. J. Smith and D. S. Burch, *Phys. Rev. Lett.*, 2, 165 (1959); *Phys. Rev.*, 116, 1125 (1959)
65. K. L. Bell and A. E. Kingston, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 90, 895 (1967)
66. N. A. Doughty, P. A. Fraser and R. P. McEarchran, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 132, 255 (1966)
67. M. P. Ajmera and K.T. Chung, *Phys. Rev.*, A12, 475 (1975)
68. L. C. Lee, R. W. Carlson and D. L. Judge, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 16, 873 (1976)
69. J. A. Samsom and R. B. Cairns, *J. Opt. Soc. Am.*, 55, 1035 (1965)
70. G. R. Cook and P. M. Metzger, *J. Opt. Soc. Am.*, 54, 968 (1964)
71. (a) J. Kock, *Ark. Math. Astron. Fysik*, 8, 20 (1912); (b) N. J. Bridge and A. D. Buckingham, *J. Chem. Phys.*, 40, 2733 (1964); (c) P. Gill and D. W. O. Heddle, *J. Opt. Soc. Am.*, 53, 848 (1963)
72. R. D. Hudson and V. L. Carter, *J. Opt. Soc. Am.*, 57, 651 (1967)
73. M. Y. Amusia, N. A. Cheepkov, Z. Djizivanovic and V. Radojevic, *Phys. Rev.*, A13, 1466 (1976)
74. T. N. Chang and R. T. Poe, *Phys. Rev.*, 11, 191 (1975)

75. J. M. P. Serrao, J. Phys. B., 15 , 2009 (1982)
76. J. J. Matasse and R. W. La Bhan, Phys. Rev., 188 , 15 (1969)
77. J. Muszynska, D. Papierowska, J. Papin and W. Woznicki, Int. J. Quantum Chem., 22 , 1153 (1982)
78. G. Mehlman, J. W. Cooper and E. B. Soloman, Phys. Rev., A25 , 2113 (1962)
79. K. L. Bell and A. E. Kingston, Proc. Phys. Soc. Lond., 90 , 337 (1967)
80. M. Daskan and A. J. Ghosh, Phys. Rev., A29 , 2251 (1984)
81. R. D. Hudson and V. L. Carter, J. Opt. Soc. Am., 57 , 651 (1964)
82. A. H. Boyd, Plan. Space Sci., 12 , 729 (1964)

**COMENTÁRIOS SOBRE ASPECTOS TEÓRICOS E COMPUTACIONAIS EM MÉTODOS  
CORRELACIONADOS: INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES, TEORIA DE PERTURBAÇÃO  
DE MUITOS CORPOS E COUPLED-CLUSTER**

por

Sylvio Canuto

Departamento de Física  
Universidade Federal de Pernambuco  
50739 Recife, PE

## Introdução

Há dois truísmos, associados à equação de Schrödinger  $H\psi = E\psi$  que, em grande parte, dirigem a química teórica contemporânea. Primeiro, que ela descreve todos os processos estacionários de uma molécula. Desta forma, como disse Dirac, os problemas da química estariam resolvidos e se resumiriam a aplicações específicas. É, no entanto, no segundo truísmo que estão as dificuldades: esta equação não pode ser resolvida exatamente para um sistema de muitos corpos. Diante disto é compreensível que haja um grande número de químicos teóricos que dirigem seus esforços na tentativa de resolver a equação de Schrödinger com um grau cada vez maior de precisão numérica. Nas últimas duas décadas avanços consideráveis foram obtidos nesta direção. Se é verdade que a utilização de métodos semi-empíricos forma uma parte fundamental na compreensão e sistematização de fenômenos químicos, não se pode negar que é através de métodos de primeiros princípios que se deve basear a capacidade numérica de um método teórico. Estas notas coloquiais pretendem discutir alguns aspectos, teóricos e computacionais, dos métodos ab initio. Cálculos ab initio são hoje quase que sinônimos de cálculos de efeitos de correlação.

Já em 1929, poucos anos após a formulação da equação de Schrödinger, o norueguês Evgil Hylleraas [1] conseguiu resolver o átomo de Hélio com um nível de precisão impressionante e foi, historicamente, o primeiro suporte para a crença, hoje generalizada, da validade da equação de Schrödinger. Através do uso de coordenadas inter-eletrônicas, Hylleraas introduziu explicitamente a correlação do movimento dos elétrons. Apesar do sucesso desta for-

mulação, cedo se tornou aparente que o uso de coordenadas inter-eletrônicas se tornava impraticável para sistemas com mais que cinco ou seis elétrons. Os cálculos de Kolos e Wolniewicz [2], usando as idéias de Hylleraas em  $H_2$ , eram de uma precisão tão marcante que questionaram resultados experimentais bem estabelecidos. Herzberg [3], posteriormente, refez as medidas da energia de ligação de  $H_2$  e estabeleceu que, de fato, Kolos e Wolniewicz estavam corretos. É hoje reconhecido que o uso de coordenadas inter-eletrônicas requer uma sofisticação computacional grande e deve ser reservado para sistemas muito pequenos. Como uma teoria deve satisfazer o requisito de ampla aplicação e este critério, infelizmente, não é satisfeito pelos métodos à la Hylleraas, a quase totalidade dos métodos ab initio utilizados presentemente tem como partida o método desenvolvido independentemente por Hartree [4] e Fock [5], e sistematizado por Slater [6], que mostrou sua característica variacional, e Roothaan [7], que deu ao método sua estrutura atual. De certa forma o método de Hartree-Fock [7] é uma continuação das idéias de Bohr [8] e de seu modelo de partículas independentes. Os processos são descritos a nível de 1 - partícula e não podem assim descrever efeitos de muitos corpos. Adicionalmente, cada elétron, no modelo de Hartree-Fock, se move num campo médio provocado pelos outros elétrons; i.e. o movimento não é correlacionado pelo potencial coulombiano. Definindo [9] a energia de correlação como sendo a diferença entre a energia de Hartree-Fock e a energia exata não relativista, pode-se então verificar que há dois aspectos fundamentais associados aos efeitos de correlação. Por um lado há uma correção numérica à energia de Hartree-Fock; por outro lado, deve-se enfatizar, os efeitos de correlação desmoronam o modelo de par-

tículas independentes, e torne-se possível descrever processos de muitos corpos. Há uma característica quantitativa e outra qualitativa no efeito de correlação eletrônica.

Embora o método de Hartree-Fock (ou melhor, SCF, *self-consistent-field*, já que na prática se expende a solução num conjunto finito de funções base) seja capaz de obter até mais que 99% da energia de um sistema atômico ou molecular, é este aproximadamente 1%, a energia associada ao movimento correlacionado dos elétrons, que é necessário para a descrição precisa de processos eletrônicos. Os métodos que serão discutidos a seguir são capazes de obter, tipicamente, 99% deste 1% que é a energia de correlação. São eles CI (*configuration-interaction*), MBPT (*many-body perturbation theory*) e CC (*coupled-cluster*). Como diz Shavitt [10]: "Todos os métodos são equivalentes, mas alguns métodos são mais equivalentes do que outros". Levados às últimas conseqüências, CI, MBPT e CC convergiriam para o mesmo resultado. Truncados um deles pode ser mais conveniente do que os outros, dependendo do problema em estudo, já que, no caminho da solução exata da equação de Schrödinger, cada qual segue uma rota diferente, ainda que fortemente conectadas.

## O Modelo de Hartree-Fock

Já que não é possível resolver a equação de Schrödinger para um sistema de  $n$ -elétrons, o método de Hartree-Fock se propõe a substituir este problema pelo problema mais simples de se resolver  $n$  equações de 1-elétron. Desta forma ao método de Hartree-Fock está associado um modelo de 1-partícula. Como o operador de Fock

depende da solução (as funções de 1-partícula, ou orbitais) as equações de HF devem ser resolvidas iterativamente e a solução, se convergir, é auto-consistente. Na prática, os orbitais são frequentemente expandidos em um conjunto de funções base [7]. Esta solução algébrica das equações de HF introduz duas dificuldades e uma solução. A "solução" é que torna-se possível resolver as equações de forma bem mais simples. As duas dificuldades são: i) introduz-se uma dependência dos resultados com a escolha e dimensão do conjunto base; ii) abre-se mão da solução exata de HF (não me prendo aqui ao limite de HF) já que na prática o conjunto de funções base sequer é completo. É interessante, neste ponto, notar que um conjunto completo permite, em princípio, se obter a solução exata. Mas como não se trabalha com todos os elementos de um conjunto completo pode ser mais vantajoso se trabalhar com um conjunto incompleto. Em outras palavras, um conjunto completo, truncado, é tão incompleto como qualquer conjunto incompleto.

É possível, no entanto, se resolver as equações integro-diferenciais de HF usando-se procedimentos numéricos [11]. Esta é de fato a maneira original [4] de se resolver a equação de HF. A vantagem, evidentemente, é que a solução obtida é exata dentro do modelo de HF. Infelizmente, no entanto, a solução exata de HF não é solução exata da equação de Schrödinger. Falta correlação! E correlação é tradicionalmente obtida usando-se os orbitais virtuais. A solução numérica de HF, ao contrário da solução algébrica, não nos dá orbitais virtuais (embora eles possam ser gerados a posteriori a partir do operador de Fock convergido). Ainda mais, o esforço computacional para se resolver as equações de HF numericamente são bem maiores e, até o presente, tal procedimento é li-



mitado para átomos e moléculas diatômicas [11]. Portanto, a solução numérica, igualmente, introduz uma solução e duas dificuldades.

Nas aplicações correntes a solução algébrica tem largamente dominado. No entanto, no derradeiro esforço em busca de solução exata da equação de Schrödinger, carecer-se-á da precisão implícita na solução numérica de HF.

Com respeito ao uso de funções base pré-estabelecidas e embutidas em vários programas de acesso generalizado, vale a pena mencionar o alerta de Huzinaga [12]: "Esta conveniência maravilhosa (de funções embutidas), entretanto, tende a nos distrair do fato que escolha impensada de funções base pode ser um risco na condução de um significativo cálculo ab initio molecular".

## Métodos Correlacionados

Três métodos têm dominado os cálculos da energia de correlação: CI, MBPT e CC. Todos estes métodos pertencem a categoria pós-SCF, no sentido em que todos desenvolvem técnicas de se obter a energia de correlação tendo SCF como cálculo inicial no estado de referência [13].

É possível se descrever diretamente os processos físicos e químicos através de propagadores ou funções de Green [14]. Neste esquema energias de transição, por exemplo, são obtidas diretamente dos pólos do propagador sem a necessidade de se conhecer a função de onda correlacionada. Por um lado, isto é uma vantagem, mas por outro, sem o conhecimento da função de onda, pode se introduzir um problema de representabilidade, uma vez que as condições gerais que o propagador deve satisfazer para representar estados puros,

caracterizados por uma função de onda, associada com a equação de Schrödinger de  $n$ -elétrons, não é conhecida. Propagadores, no entanto, têm sido usados com sucesso [14].

Em seguida vamos discutir brevemente os três principais métodos mencionados acima.

### Interação de Configurações

O método CI é conceitualmente o mais simples e tem sido o de mais larga aplicação [15]. A solução exata da equação de Schrödinger pode ser obtida através da expansão em um conjunto completo de funções de  $n$ -elétrons. O problema é então se obter este conjunto completo. Tal conjunto pode, em princípio, ser obtido após a solução das equações de HF. A solução algébrica de HF nos dá um conjunto de orbitais ocupados e virtuais. É então possível se construir funções de  $n$ -elétrons usando-se diferentes ocupações nos orbitais. O estado de referência, configurações simples (obtidas por substituições, uma a uma, dos orbitais ocupados por orbitais virtuais), configurações duplas (obtidas por substituições duplas simultâneas de dois orbitais ocupados por dois virtuais) etc. Se o conjunto de funções de 1-partícula (ocupados e virtuais) formar um conjunto completo, a totalidade das configurações obtidas (referências, simples, duplas, triplas, etc.), formará também um conjunto completo de funções de  $n$ -elétrons. Na prática, o conjunto de orbitais não é completo e o conjunto de funções de  $n$ -elétrons também não será. Adicionalmente, não é possível, na maioria dos casos, incluir todas as configurações excitadas possíveis. Tal truncamento reduziria o conjunto a um nível incompleto mesmo que o conjunto de

l-partícula fosse completo. De qualquer forma, se deve salientar que a utilização de todas as possíveis configurações excitadas, o método chamado CI completo, satisfaz todas as propriedades da função de onda exata, mesmo que o conjunto seja incompleto por incompletude no conjunto de l-partícula. Ou seja, o CI completo é a solução exata para o conjunto de funções base escolhido. O objetivo de qualquer método ab initio é, portanto, o CI completo. Tal CI completo é o melhor resultado possível compatível com as funções base utilizadas e seria solução exata da equação de Schrödinger se o conjunto base fosse completo.

Idealmente, esta solução exata poderia ser obtida, por exemplo, da seguinte forma:

- i) solução numérica de HF;
- ii) utilização do operador de Fock convergido para gerar um conjunto completo de funções de l-partícula;
- iii) CI completo.

Ainda que o conjunto base não seja completo, uma função de onda obtida de um cálculo CI completo satisfaz as propriedades de invariância da solução exata. Por outro lado um CI incompleto, em geral, não satisfaz estas propriedades e, particularmente não satisfaz a propriedade de extensividade. A energia de correlação tem uma dependência incorreta com o número de partículas. Para um sistema consistindo de N átomos A que não interagem a energia de correlação exata satisfaz  $E_{\text{corr}}(NA) = NE_{\text{corr}}(A)$ . Esta propriedade, em geral, não é satisfeita por um CI truncado. Em particular, é bem sabido [17] que para um CI truncado em excitações simples e duplas, CISD, obtém-se que  $\lim_{N \rightarrow \infty} E_{\text{corr}}(NA) = 0$ . Se por um lado CI tem a grande vantagem de ser variacional, tem também a desvantagem

acima de não ser extensivo. Evidentemente, a dimensão desta desvantagem é um problema que depende da aplicação específica [16]. Ainda assim, não parece confortável o uso descuidado de cálculos CI truncados.

## Teoria de Perturbação de Muitos Corpos

Uma alternativa para se incluir os efeitos de correlação é adotar um tratamento perturbativo [13]. Enquanto CI considera relevante sistematizar as correções na energia e função de onda através dos diferentes níveis de excitação, teoria de perturbação procura assegurar-se que as contribuições mais importantes estejam incluídas. Esta é a natureza de qualquer tratamento perturbativo. Nos últimos ~ 15 anos esta alternativa tem obtido ampla e crescente aceitação [17]. Em sua forma mais comum adota-se a partição do hamiltoniano proposta por Møller e Plesset [13] (por esta razão cresce a tendência de mudar o nome de MBPT para MPPT: *Møller-Plesset Perturbation Theory*). Neste esquema, a energia de Hartree-Fock é correta até primeira ordem e as correções de correlação são obtidas a partir de segunda ordem. Devido ao teorema de *linked-cluster* [13,17,18], teoria de perturbação de muitos corpos é extensiva em qualquer nível de aproximação por pura exclusão dos termos não extensivos [13,17]. Tais termos são identificados por diagramas *unlinked* que não são considerados. Foi mostrado por Brueckner e Goldstone [18] que apenas os termos *linked* devem ser calculados já que os termos *unlinked* se cancelam em todas as ordens de perturbação. MBPT tem portanto a vantagem de ser extensivo e a desvantagem de não ser variacional. Há outras vantagens e outras desvantagens.

A vantagem principal é a grande sistematização das correções que são calculadas ordem a ordem. A desvantagem é que o número de diagramas cresce muito com a ordem de perturbação. Em segunda ordem há 1 diagrama, em terceira ordem 3 diagramas, em quarta ordem 39 diagramas e em quinta ordem 840 diagramas. Por esta razão o atual estado da arte em cálculos MBPT é o cálculo até quarta ordem. Deve ser dito, no entanto, que não há necessidade de se considerar MBPT como cálculo de diagrama por diagrama, um por um (ver *coupled cluster*, a seguir).

É importante mencionar que um tratamento perturbativo para a energia é mais confiável que para a função de onda que requer uma boa aproximação em todos os pontos do espaço. Por esta razão as propriedades devem ser obtidas da energia e não da função de onda. Por exemplo, enquanto CI procuraria obter o momento de dipolo como um valor médio, MBPT procurará obter diretamente através da derivada da energia com respeito a um campo elétrico externo. Na medida que propriedades podem ser obtidas da energia [19], isto não é uma limitação mas uma mudança de filosofia para acomodar a dificuldade de se obter boa aproximação para a função de onda exata num tratamento perturbativo de baixa ordem.

Uma questão fundamental em qualquer método perturbativo é se a série de perturbação converge. Experiência acumulada e comparações com cálculos CI completo indicam [20] que a resposta é sim. MBPT é convergente, MBPT até quarta ordem, MBPT(4), é capaz de obter tipicamente 99.5% da energia de correlação e cálculos de segunda ordem, MBPT(2), podem sozinhos obter em torno de 80% de energia de correlação [13,17,20]. Há exceções, no entanto. A primeira exceção digna de nota se refere a cálculos moleculares efe-

tados longe da geometria de equilíbrio. Neste caso, como é bem sabido, há configurações com degenerescência próxima e MBPT baseado numa única configuração de referência é lentamente convergente. Uma outra exceção é para cálculos com estado de referência UHF. Devido a contaminação de spin presente nestes casos, novamente, a série de perturbação se mostra mais lentamente convergente. Este problema pode se tornar agudo no cálculo de energias de ionização ou eletro-afinidade [21]. Para estes casos é necessário se calcular as energias para um sistema de  $N$  e de  $N-1$  elétrons. Se um sistema for de camada fechada e o outro de camada aberta, a série de MBPT poderá ter convergência bem distinta para cada caso e a diferença entre estas energias exibirá um erro difícil de se controlar em baixas ordens de perturbação.

Como foi dito anteriormente, uma desvantagem de MBPT é a dificuldade de efetuar cálculos em ordem acima de quarta. Isto pode ser viabilizado evitando-se o *approach* perturbativo direto através do método de *coupled-cluster*.

## Coupled-Cluster

O método de CC tem sua origem em física nuclear [22] e mecânica estatística [23] e em anos recentes têm sido reconhecido como um dos mais poderosos métodos da química teórica para a obtenção da energia de correlação eletrônica [24-27].

Comparado a CI, CC tem a grande vantagem de incluir efeitos de excitações elevadas a partir de produtos de cluster de ordens inferiores, além de ser um método extensivo. É também a maneira mais eficiente de se obter correções de teoria de pertur-

bação além de MBPT(4). Do ponto de vista operacional, do usuário, CC é bastante simples e é o método mais próximo do que se pode chamar uma "caixa-preta". Como CC tem sido pouco usado por químicos teóricos em atuação neste país talvez seja prudente apresentar um pouco da teoria ao se discutir seus aspectos mais essenciais e computacionais.

Em CC adota-se o "ansatz" de que a função de onda pode ser escrita como

$$\psi_{CC} = e^T \phi_0$$

onde  $\phi_0$  é a função de onda do estado de referência (em geral, Hartree-Fock) e T é o operador de cluster,

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots$$

onde

$$T_1 = \sum_{i,a} t_i^a a_a^+ a_i$$

$$T_2 = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} t_{ij}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_j a_i, \text{ etc.}$$

$t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots$  são as amplitudes de cluster. Note que  $T_1, T_2, T_3, \dots$  geram excitações simples, duplas, triplas, ...

Expandindo o operador exponencial  $e^T$  e agrupando os termos convenientemente temos que

$$\begin{aligned} \psi_{CC} = & \{1 + T_1 + (T_2 + 1/2 T_1^2) + (T_3 + T_1 T_2 + 1/3! T_1^3) \\ & + (T_4 + 1/2 T_2^2 + 1/2 T_1^2 T_2 + T_1 T_3 + 1/4! T_1^4) + \dots\} \phi_0. \end{aligned}$$

Como

$$\psi_{CI} = \{1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \hat{C}_4 + \dots\} \phi_0$$

então comparando  $\psi_{CC}$  com  $\psi_{CI}$ , notamos que, por exemplo, as excitações triplas do CI podem ser obtidas em parte com  $T_1$  e  $T_2$  e completamente com  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$ . Assim em um cálculo CC apenas com  $T_1$  e  $T_2$  (CCSD) obtém-se boa parte das excitações triplas correspondentes a CI. Isto é relevante e torna-se mais importante diante do fato [24] que  $T_4 \ll \frac{1}{2} T_2^2$ , por exemplo. Isto significa que boa parte da contribuição das quádruplas pode ser obtida de um cálculo CC apenas com  $T_2$  (CCD). Fisicamente, isto significa que interações de quatro corpos são bem menos frequentes que duas interações de dois corpos, e CC explora este aspecto.

Para se comparar com MBPT [28] vamos considerar o caso de CCD ( $T = T_2$ ). A energia é obtida diretamente da equação de Schrödinger

$$E_{CCD} = \langle \phi_0 | e^{-T_2} H e^{T_2} | \phi_0 \rangle = E_0 + \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{ab}$$

onde  $\langle ij || ab \rangle$  são as integrais de quatro centros em forma antisimetrizadas  $\langle ij || ab \rangle = \langle ij | ab \rangle - \langle ij | ba \rangle$ .

Portanto, a energia de correlação CCD é obtida com o co-



conhecimento de  $t_{ij}^{ab}$ :

$$E_{\text{CCD}}^{\text{corr}} = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{ab}$$

O coeficiente de cluster pode ser obtido de

$$\langle \phi_{ij}^{ab} | e^{-T_2} H e^{T_2} | \phi_0 \rangle = E \langle \phi_{ij}^{ab} | \phi_0 \rangle = 0.$$

Expandindo o lado esquerdo obtém-se uma equação da forma

$$(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b) t_{ij}^{ab} = \langle ij || ab \rangle + bt + ctt$$

onde  $bt$  e  $ctt$  são termos (vários) lineares e quadráticos em  $t$ . Esta equação (as equações para CCSD, CCSDT, etc, são obtidos analogamente projetando-se  $\phi_i^a$ ,  $\phi_{ij}^{ab}$ ,  $\phi_{ijk}^{abc}$ , etc, conforme cada caso) pode ser resolvida iterativamente e é a parte central da demanda computacional de um cálculo CC. Para ilustrar melhor vamos considerar uma solução iterativa da seguinte forma. Inicialmente, (iteração zero) excluem-se os termos  $bt$  e  $ctt$  da equação acima e obtém-se

$$t_{ij}^{ab} = \langle ij || ab \rangle (\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)^{-1}$$

que nos dá

$$E_{\text{CCD}(0)}^{\text{corr}} = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} \frac{|\langle ij || ab \rangle|^2}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)} = \text{MBPT}(2).$$

Assim, já no início da iteração obtém-se MBPT(2) [28]. Na iteração seguinte, aciona-se os termos lineares bt. Isto, é possível ver, dá

$$E_{\text{CCD}(1)}^{\text{corr}} = \text{MBPT}(3) .$$

Agora, na próxima iteração, aciona-se também os termos quadráticos ctt e obtém-se

$$E_{\text{CCD}(2)}^{\text{corr}} = \text{DQ-MBPT}(4) .$$

Prosseguindo o processo até convergência obtém-se MBPT( $\infty$ ) compatível com a escolha de T. No caso que estamos considerando ( $T=T_2$ )

$$E_{\text{CCD}} = \text{DQ-MBPT}(4) + \text{ordens superiores.}$$

Se os termos quadráticos ctt não forem incluídos obtém-se o que se chama LCCD (*Linearized CCD*) que equivale a D-MBPT( $\infty$ ).

$$\text{Se } T = T_1 + T_2 \text{ obtém-se}$$

$$E_{\text{CCSD}} = \text{SDQ-MBPT}(4) + \text{ordens superiores.}$$

Nota, em particular, que fazendo a escolha

$$\psi_{\text{CC}} = \left[ e^{(T_1+T_2)} + T_3 \right] \phi_0 , \quad \text{obtem-se}$$

$$E_{\text{CCSDT-1}} = \text{MBPT}(4) + \text{ordens superiores,}$$

onde as contribuições de ordens superiores são advindas dos diversos produtos de cluster  $T_1$  e  $T_2$ . Esta aproximação é chamada CCSDT-1, já que somente a contribuição linear de  $T_3$  é incluída.

Cálculos CCSD são hoje realizados rotineiramente, CCSDT-1 tem ganho popularidade e CCSDT ( $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  incluídos completamente e iterados até convergência) forma o atual estado-da-arte em cálculos CC. Note que CCSDT é correto na função de ordem até segunda ordem,  $\Psi_{\text{MBPT}(2)}$ , e correto na energia até quinta ordem, MBPT(5),

$$E_{\text{CCSDT}} = \text{MBPT}(5) + \text{ordens superiores.}$$

CC é portanto um método sistemático e extensivo que permite somar certas contribuições de MBPT até ordem infinita.

### Alguns Aspectos Computacionais

Vamos discutir brevemente, nesta seção, aspectos computacionais dos métodos discutidos anteriormente e analisar suas dificuldades e, em particular, a dependência com o número de funções base  $N$ .

As primeiras etapas consistem na escolha de um conjunto de funções base, cálculo das integrais envolvendo os operadores de uma e duas partículas que formam o hamiltoniano, (além das integrais de superposição), cálculo SCF para o estado de referência e cálculo das integrais sobre os orbitais canônicos utilizando-se a transformação de 4-índices. Estas etapas foram discutidas anteriormente [28] e é comum a um cálculo CI, MBPT ou CC.

-171-

Em seguida é necessário optar sobre o método a ser utilizado para se calcular a energia de correlação (em geral, com o caroço congelado).

i) No caso CI, define-se o nível de excitação pretendido, constrói-se a matriz do Hamiltoniano e a diagonaliza. Na prática, é possível se obter as mais baixas raízes do hamiltoniano diretamente das integrais. Este é o chamado CI direto. A dependência de um cálculo CI, com o número de funções base é aproximadamente dada abaixo:

$$\text{CISD} \sim N^6$$

$$\text{CISDTQ} \sim N^{12}.$$

Note que CIS não obtém nenhuma contribuição para a energia de correlação, pelo teorema de Brillouin. CID é um processo  $N^6$  tal como CISD. É resultante da prática comum em cálculos CI que excitações quádruplas são, em geral, mais importantes que as triplas (veja mais adiante, a tabela 3).


Para comparação, o número de configurações geradas em um cálculo CI completo, é dado pelo número de Weyl.

$$W = \frac{2S+1}{N+1} \binom{N+1}{\frac{n}{2}-S} \binom{N+1}{N-S-\frac{n}{2}}$$

onde  $N$ ,  $n$  e  $S$  são, respectivamente, o número de funções base, de elétrons e spin total. Isto nos dá assintoticamente um número de configurações  $N^{n/2}$ .

ii) Em MBPT as correções são obtidas em forma fechada [28] para cada ordem, e cada diagrama envolve uma expressão definida

que deve ser calculada. Por exemplo, em segunda ordem há apenas um diagrama e a expressão é dada por

$$\text{MBPT}(2) = \frac{1}{4} \sum_{\substack{i,j \\ a,b}} \frac{|\langle ij || ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} = \text{Diagrama}$$


Como  $\langle ij || ab \rangle$  e  $\epsilon_i, \epsilon_j, \dots$  são conhecidos esta expressão pode ser calculada. Assim, definido o nível de cálculo MBPT a ser executado as diferentes expressões (diagramas) são calculadas uma a uma [29].

A dependência de MBPT com o número de funções base é

$\text{MBPT}(2) \sim N^4$	contribuem excitações D
$\text{MBPT}(3) \sim N^6$	contribuem excitações D
$\text{MBPT}(4) \sim N^7$	contribuem excitações S, D, T e Q
$\text{MBPT}(5) \sim N^8$	contribuem excitações S, D, T e Q.

Como pode ser visto da expressão para  $\text{MBPT}(2)$ , o cálculo depende do número de elétrons do sistema. Em outras palavras um cálculo correlacionado para Be e  $\text{H}_2\text{O}$ , mesmo que efetuados no mesmo nível e com o mesmo número de funções base não tem o mesmo nível de complexidade. Por exemplo, a dependência mais explícita para  $\text{MBPT}(2)$  é  $n^2N^2$  e para  $\text{MBPT}(3)$  é  $n^2N^4$ . No caso de  $\text{MBPT}(4)$ , a dependência das triplas é com  $n^3N^4$  que domina a dependência geral  $N^7$  de  $\text{MBPT}(4)$ . No caso de  $\text{MBPT}(5)$  a dependência dominante é  $n^3N^5$ .

iii) Em CC, a energia de correlação é dada pelas amplitudes de cluster  $t$  que são obtidas resolvendo-se as equações não lineares discutidas na seção passada. Para CCD há apenas uma equação para se determinar  $t_{ij}^{ab}$  e em CCSD há duas equações para se determinar  $t_i^a$  e  $t_{ij}^{ab}$ .

Estas equações não lineares envolvem as integrais  $\langle ij||ab \rangle$  e as energias dos orbitais  $\{\epsilon_i, \epsilon_a\}$  que são conhecidas. A solução iterativa destas equações é responsável pelo grande tempo de computação envolvido em cálculos CC. A dependência aproximada com o número de função base é

$$\text{CCSD} \sim N^6$$

$$\text{CCSDT-1} \sim N^7$$

$$\text{CCSDT} \sim N^8.$$

A dependência com o número de funções base mostra como cada esquema de cálculo escala com  $N$  mas não dá uma medida direta do tempo de cálculo. Por exemplo, um cálculo MBPT(4) para  $\text{CO}_3$ , com 56 funções base, realizado em nosso VAX 11/750 levou cerca de 20 horas de CPU, enquanto o tempo correspondente para um cálculo CCD levou cerca de 80 horas de CPU, embora  $\text{CCD} \sim N^6$  e  $\text{MBPT}(4) \sim N^7$ . Neste caso específico [30], foram necessários cerca de 20 iterações para convergir as amplitudes  $t_{ij}^{ab}$ . Um outro exemplo, que podemos mencionar, é um cálculo MBPT(4) para o átomo de Be com 66 funções (ao contrário do  $\text{CO}_3$ , o cálculo do Be não usou congelamento dos orbitais de caroço) que levou 2 horas de CPU o que representa um substancial decréscimo em relação ao  $\text{CO}_3$  que tem menos funções base. Neste caso a dife-

rença está relacionada com o número de elétrons do sistema já que a dependência mais detalhada de MBPT(4) é  $\sim n^3 N^4$ .

A tabela 1 ilustra o tempo de cálculo, energia obtida e dependência aproximada com  $N$  para o átomo de Be [31]. ( $N = 66$  funções base:  $\langle 15s\ 9p\ 4d | 9s\ 9p\ 4d \rangle$ ).

Tabela 1: Comparação entre CISD, MBPT(4) e CCD para o átomo de Be [31] 66 funções base:  $\langle 15s\ 9p\ 4d | 9s\ 9p\ 4d \rangle$ . VAX 11/750.

	tempo CPU	escala em $N$	Energia (h)
CISD	2h. 20 min	$N^6$	-14.654119
MBPT(4)	2h. 06 min	$N^7$	-14.653461
CCD	3h. 31 min	$N^6$	-14.656398

Como comparação  $E(\text{CCSDT}) = -14.657582$  [31].

Na tabela 2 comparamos como o tempo de CPU evolui com o número de funções base  $N$ , para os sistemas  $\text{HC}_2$  e  $\text{HC}_2^-$ , no caso de MBPT(4) e CCD. Neste exemplo, o cálculo MBPT(4) não inclui a contribuição das excitações triplas, SDQ-MBPT(4), e o processo é então descrito por  $N^6$ , tal como CCD. No caso de  $\text{HC}_2$  o estado de referência é obtido usando o método UHF. Note como isto acarreta um substancial aumento no tempo de CPU.

**Tabela 2:** Variação dos tempos de CPU (VAX 11/750) com o número de funções base N para  $C_2H^-$  e  $C_2H$  (E.G. Lima e S. Canuto [21]).

N	Método	Tempo de CPU (horas)	
		$C_2H^-$	$C_2H$
50	SDQ-MBPT(4)	1.5	3.2
	CCD	9.8	16.0
65	SDQ-MBPT(4)	3.3	7.2
	CCD	15.7	30.0
83	SDQ-MBPT(4)	8.9	17.5
	CCD	48.2	71.8

A tabela 2 mostra que o cálculo CCD da eletro-afinidade do  $HC_2$  com N = 83 requereu um tempo de CPU de 5 dias.

Finalmente, a tabela 3 ilustra as diferentes performances dos métodos CI, MBPT e CC comparados com um cálculo CI completo para a molécula de  $H_2O$  com N = 14 funções base.

Há vários aspectos dignos de nota nesta tabela. Inicialmente, vamos analisar os resultados CI. Embora excitações simples, CIS, não contribuam para a energia de correlação, seu efeito indireto nas duplas, CISD, existe e, neste caso é pequeno, 0.6% da energia de correlação. Igualmente, a contribuição das triplas, T, em CISDT é apenas 0.8%. Isto ilustra bem que em CI as excitações quádruplas são mais relevantes que as excitações triplas. Isto



Tabela 3: Energia de correlação obtidas por CI, MBPT e CC para  $H_2O$  (base double-zeta,  $N = 14$ ) e comparação com o resultado CI completo. Energias em Hartree (veja [32]).

Método	Energia	% correlação
CI completo	-0.14803	100.0
<u>CI</u> :		
CID	-0.13934	94.1
CISD	-0.14018	94.7
CIDQ	-0.14586	98.5
CISDT	-0.14132	95.5
CISDTQ	-0.14777	99.8
<u>MBPT</u> :		
MBPT(2)	-0.13948	94.2
MBPT(3)	-0.14087	95.2
D-MBPT(4)	-0.14395	97.2
SD-MBPT(4)	-0.14486	97.9
DQ-MBPT(4)	-0.14477	97.8
SDT-MBPT(4)	-0.14622	98.8
MBPT(4)	-0.14704	99.3
MBPT(5)	-0.14722	99.5
<u>CC</u> :		
LCCD	-0.14561	98.4
CCD	-0.14544	98.2
CCSD	-0.14624	98.8
CCSD+T(4)	-0.14760	99.7
CCSDT-1	-0.14758	99.7
CCSDT	-0.14759	99.7

Energia SCF = -76.00984.

é interessante pois se supõe que CCD já inclui a parte mais importante das excitações quádruplas. Comparando CI com CC vemos que CCSD nos dá bem mais correlação que CISD sendo comparável a CIDQ. A contribuição das triplas em CC, neste caso, é essencialmente obtida pelas triplas em quarta ordem de MBPT. CCSD+T(4) dá essencialmente o mesmo resultado que CCSDT (99.7% em ambos) que é equivalente a CISDTQ(99.8%) e superior a MBPT(4) (99.3%). Note que CCSDT equivale a MBPT(5) + ordens superiores. Finalmente, os melhores resultados em cada método indicam bem o percentual de energia de correlação que se espera obter em casos bem comportados (camada fechada, geometria de equilíbrio, estado de referência sem degenerescências, etc.).

Como último exemplo vamos analisar um caso onde o estado de referência tem degenerescências próximas,  $\text{Li}^-$ . Nestes casos é esperado que a série de perturbação seja lentamente convergente. Comparado com CI completo, MBPT(4) nos dá apenas 92.8% da energia de correlação. Para exemplificar como isto pode afetar o cálculo de propriedades, a polarizabilidade do  $\text{Li}^-$  calculada com MBPT(4) tem um erro de 25% comparado com o resultado obtido pelo CI completo [33]. A situação é menos grave no caso do Be [31].

Em casos de degenerescência próxima torna-se necessária a utilização de estados de referência multi-configuracionais ou a inclusão de correções de altas ordens num estado mono-configuracional. Estas correções de altas ordens incluirão então parte dos efeitos da correlação não-dinâmica associadas com as degenerescências. Embora a adoção de um modelo multi-configuracional pareça ser mais natural, há circunstâncias em que as configurações degeneradas não são tão aparentes e a utilização de métodos mono-

configuracionais no estado de referência pode ser mais conveniente ainda que necessite da inclusão de altas ordens na energia de correlação.

### Agradecimentos

O autor agradece aos organizadores da VI Escola Latino-Americana de Química Teórica, em particular Prof<sup>a</sup> M.S. Giambiagi e Prof. A.M. Simas, pelo convite para apresentação desta palestra e confecção deste manuscrito.

## Referências

1. E.A. Hylleraas, Z. Phys. 54 , 347 (1929).
2. W. Kolos e L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 49 , 404 (1968).
3. G. Herzberg, J. Mol. Spectr. 33 , 147 (1970).
4. D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 , 89 (1928).
5. V. Fock, Z. Phys. 61 , 126 (1930).
6. J.C. Slater, Phys. Rev. 35 , 210 (1930).
7. C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23 , 69 (1951).
8. N. Bohr, Proc. Phys. Soc. (London) 35 , 296 (1923).
9. P.O. Löwdin, Adv. Chem. Phys. 2 , 207 (1959).
10. I. Shavitt, em G.H.F. Diercksen Gästebuch.
11. L. Laaksonen, P. Pyykkö e D. Sundholm, Comp. Phys. Rep. 4 , 313 (1986).
12. S. Huzinaga, Comp. Phys. Rep. 2 , 279 (1985).
13. R.J. Bartlett, Ann. Rev. Phys. Chem. 32 , 359 (1981). Para separação do hamiltoniano veja C. Möller e M.S. Plesset, Phys. Rev. 46 , 618 (1934).
14. J. Linderberg and Y. Öhrn, "Propagators in Quantum Chemistry", Academic Press, New York (1973).
- W. von Niessen, J. Schirmer e L.S. Cederbaum, Comp. Phys. Rep. 1 , 57 (1984).
- J. Oddershede, P. Jørgensen e D.L. Yeager, Comp. Phys. Rep. 2 , 33 (1984).
15. I. Shavitt, em "Methods of Electronic Structure Theory", ed. H.F. Schaefer III, Plenum Press, New York, 1977, p.189 P. Siegbahn, *ibid*, p.81.

16. Vejs p.ex. R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* 35 , 59 (1974).
17. S. Wilson, "Electron Correlation in Molecules", Clarendon Press, Oxford (1984).
18. K.A. Brueckner, *Phys. Rev.* 100 , 36 (1955).  
J. Goldstone, *proc. Roy Soc. (London)* A239 , 267 (1957).
19. P. Jørgensen e J. Simons, "Second Quantisation-Based Methods in Quantum Chemistry", Academic Press, N. York (1981).
20. N.C. Handy, P.J. Knowles e K. Somasundram, *Theor. Chim. Acta* 68 , 87 (1985).
21. J. Baker, R.H. Nobes e L. Radon, *J.Comp. Chem.* 7 , 349 (1986).  
E.G. Lima e S. Canuto, *Int. J. Quantum Chem.* S22 , 199 (1988).
22. F. Coester e H. Kuenmel, *Nucl. Phys.* 17 , 477 (1960).  
F. Coester, *Nucl. Phys.* 1 , 421 (1958).
23. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. (London)* A243 , 336 (1958); A240 , 539 (1957).
24. O. Sinanoglu, *Adv. Chem. Phys.* 6 , 315 (1964); *J. Chem. Phys.* 36 , 706 (1967).
25. J. Cizek, *Adv. Chem. Phys.* 14 , 35 (1969).
26. S.A. Kucharski e R.J. Bartlett, *Adv. Quantum Chem.* 18 , 281 (1986).
27. R.J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* 93 , 1697 (1989).
28. S. Canuto, "Introdução à Teoria de Perturbação de Muitos Corpos", *Notas de Física, DF-UFPE* (1987) - I Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Brasília, Julho de 1987.
29. Frequentemente as contribuições de MBPT são, na verdade, calculadas utilizando-se as expressões de teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger, ao invés dos diagramas. Neste caso, a teoria é extensiva em todas as ordens mas não em todos os ní-

veis de truncamento em cada ordem. Isto é contornado considerando-se os chamados termos de renormalização. Veja por exemplo, G.H.F. Diercksen, V.Kellö e A.J. Sadlej, Chem.Phys. 103 , 55 (1986) e R.J. Bartlett e G.D. Purvis, Int. Quantum Chem. 14 , 561 (1978).

30. Marcos A. Castro, tese de mestrado, DF-UFPE (1989).  
M.A. Castro, S. Canuto e A.M. Simas, em preparação.
31. S. Canuto, J. Geertsen, C. Sosa e R.J. Bartlett, em preparação.
32. Esta tabela envolve compilação de resultados espalhados na literatura. Veja R.J. Bartlett [13], P. Saxe, H.F. Schaefer III e N. Handy, Chem. Phys. Lett. 79 , 202 (1981), M. Urban, J. Noga, S.J. Cole e R.J. Bartlett, J. Chem. Phys. 85 , 5383 (1986), J. Noga e R.J. Bartlett, J. Chem. Phys. 86 , 7041 (1987) e referências aí contidas.
33. S. Canuto, W. Duch, J. Geertsen, F. Müller-Plathe, J. Oddershede e G. Scuseria, Chem. Phys. Lett. 89 , 3401 (1988).