



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

POLIANE CRISTINA DE FARIAS

CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE PROPRIEDADES DO
2-NITROFENOL BASEADAS EM MÉTODOS QUÂNTICOS:
FASE GASOSA E EM SOLUÇÃO

POLIANE CRISTINA DE FARIAS

CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE PROPRIEDADES DO
2-NITROFENOL BASEADAS EM MÉTODOS QUÂNTICOS:
FASE GASOSA E EM SOLUÇÃO

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Estadual de Londrina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Douturoa em Física.

Londrina
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Farias, Poliane Cristina.

CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE PROPRIEDADES DO 2-NITROFENOL BASEADAS EM MÉTODOS QUÂNTICOS : FASE GASOSA E EM SOLUÇÃO / Poliane Cristina Farias. - Londrina, 2016.
231 f. : il.

Orientador: Marcello Ferreira da Costa.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.
Inclui bibliografia.

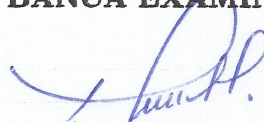
1. 2-nitrofenol, propriedades elétricas - Tese. I. Ferreira da Costa, Marcello . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

POLIANE CRISTINA DE FARIAS

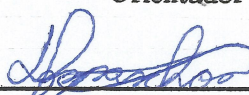
**CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE PROPRIEDADES DO
2-NITROFENOL BASEADAS EM MÉTODOS QUÂNTICOS:
FASE GASOSA E EM SOLUÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Física.

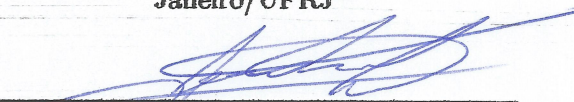
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcello Ferreira da Costa
Universidade Estadual de Londrina
Orientador



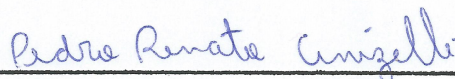
Prof. Dr. Diego Fernando da Silva Paschoal
Universidade Federal do Rio de Janeiro/UFRJ



Prof. Dr. Bruno Luiz Santana Vicentin
Universidade Estadual de Londrina/UEL



Prof. Dr. Mario Cesar Baldiotti
Universidade Estadual de Londrina/UEL



Prof. Dr. Pedro Renato Anizelli
Faculdade Pitágoras

Londrina-PR, 05 de agosto de 2016

à minha família e amigos que muito me apoiaram.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por sua imensa misericórdia.

À minha mãe pelo seu infinito amor e orações.

Ao meu esposo pelo amor e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Meu Orientador, por ter me apresentado um novo horizonte de pesquisa, pela orientação e confiança depositada na realização deste trabalho.

Aos amigos e professores da Pós Graduação da UEL.

Também ao CNPq pelo apoio financeiro.

Por fim, mas não menos importante, à psicóloga Alcídia Maria de Almeida Silva por seus aconselhamentos, essenciais para o término dessa tese.

*“A esperança tem duas filhas lindas, a indignação e a coragem;
a indignação nos ensina a não aceitar as coisas como estão;
a coragem, a mudá-las.”*

— AURÉLIO AGOSTINHO

FARIAS, Poliane Cristina de. **Caracterização e análise de propriedades do 2-nitrofenol baseadas em métodos quânticos: fase gasosa e em solução.** 2018. 231 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

O 2-nitrofenol tem grande importância prática em diversas áreas. Muitas pesquisas existem sobre esse composto, tanto experimentais como teóricas. Para melhorar o entendimento sobre a estrutura e propriedades da molécula são feitos estudos sobre a estrutura eletrônica com métodos de física atômica e molecular. É comum a utilização da DFT, mais especificamente do funcional B3LYP para o estudo de diversas propriedades moleculares, sejam elas orgânicas ou não. Este trabalho apresenta 3 funcionais bem conhecidos e utilizados da DFT e confronta com uma metodologia não variacional na determinação de propriedades elétricas e espectroscópicas. Estas propriedades são obtidas teoricamente com os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e o método MP2 associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ, sobre 2-nitrofenol com simetria Cs em fase gasosa; em solução aquosa, em ciclo-hexano, em clorofórmio e, tetracloreto de carbono via o modelo de solvatação CPCM. Além disso, são apresentados em fase gasosa e em solução os espectros IR, Raman, UV-Vis e, uma avaliação das metodologias computacionais sobre 2-nitrofenol em fase gasosa e em solução. A geometria, as frequências vibracionais harmônicas do estado fundamental, propriedades elétricas e espectroscópicas foram obtidas com o programa Gaussian 09 e comparadas com alguns trabalhos existentes na literatura. Conclui-se que diferentes modificações nos modelos químicos afetam os resultados sobre características de uma molécula. É observado que o funcional B3LYP fornece a melhor estimativa sobre os espectros e MP2 sobre a maioria das propriedades elétricas calculadas. Os resultados sugerem que a energia de gap fundamental deve ser de aproximadamente 10 eV e não 4 eV, como pode ser encontrado na literatura. Esses resultados colaboram no avanço de tecnologias, afeta um grande número de pesquisadores que utilizam e desenvolvem essas metodologias e, colaboram na prudente aplicabilidade dos métodos computacionais discutidos.

Palavras-chave: Mecânica quântica. Moléculas - Propriedades óticas. Nitrofenol - Propriedades elétricas. Modelagem molecular.

FARIAS, Poliane Cristina de. **Characterization and analysis of the properties of 2-nitrophenol based on quantum methods:** gaseous and solution phase. 2018. 231 p. Thesis (Doctoral Degree in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

The 2-nitrophenol have practical applications in many areas. There is a lot of research about this compound, both experimental and theoretical. For better understanding about the structure and properties of the molecule are made studies about the electronic structure with methods of atomic and molecular physics. It is common the utilization of DFT, more specifically of the B3LYP functional for the study of several molecular properties, organic or not. This work presents 3 functional well known and used of DFT and confronts with a non-variational methodology in determination of electrical and spectroscopic properties. This properties were obtained theoretically with the B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X functionals and the MP2 method associated to the base 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ and aug-cc-pVDZ, about 2-nitrophenol with Cs symmetry in gas phase; in water solution, in cyclohexane, in chloroform and, carbon tetrachloride using the model CPCM. Furthermore, are presented in gas phase and in solution the specters IR, Raman, UV-Vis and, a evaluation of computational methodologies about 2-nitrophenol in gas phase and in solution. The geometry, the harmonic vibrational frequencies of ground state, electrical and spectroscopic properties were obtained with the software Gaussian 09 and compared with some papers of the literature. In conclusion the different modifications in the chemical models affect the results about the characteristics of the molecule. It is obtained that the functional B3LYP gives a better estimate about the specter and MP2 about the most calculated electrical properties. The results suggest that the gap fundamental energy must be approximately 10 eV and not 4 eV, as can be encountered in the literature. These results collaborate in advance of technologies, affects a great number of researchers which make use and develop this methodologies and, collaborate in prudent applicability of discussed computational methods.

Keywords: Quantum mechanics. Molecules - Optical properties. Nitrophenol - Electric properties. Molecular modeling.

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 – Estrutura de orto-nitrofenol.	43
FIGURA 3.1 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - CAM-B3LYP.	55
FIGURA 3.2 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - MP2. . .	56
FIGURA 3.3 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - 6-31G(d,p). . .	57
FIGURA 3.4 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - 6-31+G(d,p). . .	58
FIGURA 3.5 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) Sadlej pVTZ, (C) 6-31+G(d,p), (D) 6-31+G(df,pd) e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	63
FIGURA 3.6 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - MP2: (A) 6-31G(d,p), (B) Sadlej pVTZ, (C) 6-31+G(d,p), (D) 6-31+G(df,pd) e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	64
FIGURA 3.7 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31G(d,p): (A) B3LYP (0,96), (B) CAM-B3LYP (0,95), (C) M06-2X (0,95) e (D) MP2 (0,937); FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	67
FIGURA 3.8 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(d,p): (A) B3LYP (0,964), (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2 (0,94); FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	68
FIGURA 3.9 – Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	69

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.10 –Efeito base sobre os espectros UV-Vis - B3LYP e MP2: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	71
FIGURA 3.11 –HOMO e LUMO de oNF em fase gasosa.	74
FIGURA 3.12 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - B3LYP (Água): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	86
FIGURA 3.13 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - MP2 (Água): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	88
FIGURA 3.14 –Efeito base sobre os espectros UV-Vis - B3LYP e MP2 (Água): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	90
FIGURA 3.15 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(df,pd) (Água): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	91
FIGURA 3.16 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - aug-cc-pVDZ (Água): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	93
FIGURA 3.17 –Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ (Água): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	94
FIGURA 3.18 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - B3LYP (Ciclo-hexano): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	106

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.19 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - MP2 (Ciclo-hexano): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	107
FIGURA 3.20 –Efeito base sobre os espectros UV-Vis - B3LYP e MP2 (Ciclo-hexano): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	109
FIGURA 3.21 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(df,pd) (Ciclo- hexano): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	111
FIGURA 3.22 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - aug-cc-pVDZ (Ciclo- hexano): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	112
FIGURA 3.23 –Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31+G(df,pd) e aug-cc- pVDZ (Ciclo-hexano): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	113
FIGURA 3.24 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - B3LYP (Clorofórmio): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	126
FIGURA 3.25 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - MP2 (Clorofórmio): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	127
FIGURA 3.26 –Efeito base sobre os espectros UV-Vis - B3LYP e MP2 (Clorofórmio): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	129
FIGURA 3.27 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(df,pd) (Clo- rofórmio): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	131

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.28 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - aug-cc-pVDZ (Clorofórmio): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 132

FIGURA 3.29 –Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ (Clorofórmio): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005). 134

FIGURA 3.30 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - B3LYP (CCl₄): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 146

FIGURA 3.31 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - MP2 (CCl₄): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 147

FIGURA 3.32 –Efeito base sobre os espectros UV-Vis - B3LYP e MP2 (CCl₄): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005). 149

FIGURA 3.33 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(df,pd) (CCl₄): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 150

FIGURA 3.34 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - aug-cc-pVDZ (CCl₄): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 151

FIGURA 3.35 –Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ (CCl₄): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005). 153

FIGURA 3.36 –Efeito solvente sobre os modos normais de oNF. 160

FIGURA 3.37 –Efeito solvente sobre os modos normais de oNF. 160

FIGURA 3.38 –Efeito solvente sobre os modos normais de oNF. 161

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.39 –Efeito solvente sobre os modos normais de oNF.	161
FIGURA 3.40 –Deslocamentos nucleares de vários modos normais de vibração de 2-nitrofenol em fase gasosa calculados via o modelo químico B3LYP/6-31G(d,p).	165
FIGURA 3.41 –Efeito solvente sobre propriedades elétricas.	166
FIGURA 3.42 –Efeito solvente sobre propriedades elétricas.	167
FIGURA A.1 –Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - B3LYP. .	178
FIGURA A.2 –Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - M06-2X. .	179
FIGURA A.3 –Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - 6-31+G(df,pd). .	181
FIGURA A.4 –Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - Sadlej pVTZ.	182
FIGURA A.5 –Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - aug-cc-pVDZ.	183
FIGURA A.6 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - CAM-B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) Sadlej pVTZ, (C) 6-31+G(d,p), (D) 6-31+G(df,pd) e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	188
FIGURA A.7 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) Sadlej pVTZ, (C) 6-31+G(d,p), (D) 6-31+G(df,pd) e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	189
FIGURA A.8 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(df,pd): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	190
FIGURA A.9 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - Sadlej pVTZ: (A) B3LYP (0,972), (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2 (0,962); FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	191
FIGURA A.10 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - aug-cc-pVDZ: (A) B3LYP (0,97), (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2 (0,959); FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	192

LISTA DE FIGURAS

FIGURA A.11 –Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	193
FIGURA A.12 –Efeito base sobre os espectros UV-Vis - CAM-B3LYP e M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	195
FIGURA B.1 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - CAM-B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	197
FIGURA B.2 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	198
FIGURA B.3 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	199
FIGURA B.4 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	200
FIGURA B.5 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	201
FIGURA B.6 –Efeito base sobre os espectros UV-Vis - CAM-B3LYP e M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	202
FIGURA B.7 –Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	204

LISTA DE FIGURAS

FIGURA C.1 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - CAM-B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 206

FIGURA C.2 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 207

FIGURA C.3 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 208

FIGURA C.4 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 209

FIGURA C.5 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 210

FIGURA C.6 –Efeito base sobre os espectros UV-Vis - CAM-B3LYP e M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005). 211

FIGURA C.7 –Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005). 213

FIGURA D.1 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - CAM-B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 215

FIGURA D.2 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 216

LISTA DE FIGURAS

FIGURA D.3 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	217
FIGURA D.4 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	218
FIGURA D.5 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	219
FIGURA D.6 –Efeito base sobre os espectros UV-Vis - CAM-B3LYP e M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	220
FIGURA D.7 –Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).	222
FIGURA E.1 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - CAM-B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	224
FIGURA E.2 –Efeito base sobre os espectros IR e Raman - M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	225
FIGURA E.3 –Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	226
FIGURA E.4 –Efeito método sobre os espectros IR - 6-31+G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).	227

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA E.5 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005). 228
- FIGURA E.6 – Efeito base sobre os espectros UV-Vis - CAM-B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005). 229
- FIGURA E.7 – Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005). 231

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 – Média de variação, MAD e MAX sobre comprimentos de ligação. . .	59
TABELA 3.2 – Média de variação, MAD e MAX sobre a variação angular.	60
TABELA 3.3 – Comparação de frequências vibracionais em cm^{-1} na fase gasosa. . .	66
TABELA 3.4 – Polarizabilidade isotrópica (α_{med} u.a.) de oNF em fase gasosa. . . .	72
TABELA 3.5 – Primeira hiperpolarizabilidade quadrática total ($\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$).	73
TABELA 3.6 – Energia de gap (LUMO-HOMO eV).	77
TABELA 3.7 – Momento de dipolo (μ_{tot}) em Debye.	78
TABELA 3.8 – Média de variação, MAD e MAX sobre comprimentos de ligação de oNF em solução aquosa.	81
TABELA 3.9 – Média, MAD e MAX sobre a variação angular de oNF em solução aquosa.	82
TABELA 3.10 – Comparação de frequências vibracionais em cm^{-1} de oNF em solução aquosa.	84
TABELA 3.11 – Polarizabilidade isotrópica (α_{med} u.a) de oNF em solução aquosa. . .	95
TABELA 3.12 – Primeira hiperpolarizabilidade quadrática total ($\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$) de oNF em solução aquosa.	97
TABELA 3.13 – Energia de gap (LUMO-HOMO eV) para oNF em solução aquosa. .	98
TABELA 3.14 – Momento de dipolo (μ_{tot}) em Debye de oNF em solução aquosa. . .	99
TABELA 3.15 – Média de variação, MAD e MAX sobre comprimentos de ligação de oNF em ciclo-hexano.	101
TABELA 3.16 – Média, MAD e MAX sobre a variação angular de oNF em ciclo-hexano.	102
TABELA 3.17 – Comparação de frequências vibracionais em cm^{-1} de oNF em ciclo- hexano.	104

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.18 –Polarizabilidade isotrópica (α_{med} u.a.) de oNF em ciclo-hexano. . . .	114
TABELA 3.19 –Primeira hiperpolarizabilidade quadrática total ($\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$) de oNF em ciclo-hexano.	116
TABELA 3.20 –Energia de gap (LUMO-HOMO eV) de oNF em ciclo-hexano.	117
TABELA 3.21 –Momento de dipolo (μ_{tot}) em Debye de oNF em ciclo-hexano.	118
TABELA 3.22 –Média de variação, MAD e MAX sobre comprimentos de ligação de oNF em clorofórmio.	120
TABELA 3.23 –Média, MAD e MAX sobre a variação angular de oNF em clorofórmio.	121
TABELA 3.24 –Comparação de frequências vibracionais em cm^{-1} de oNF em cloro- fórmio.	124
TABELA 3.25 –Polarizabilidade isotrópica (α_{med} u.a.) de oNF em clorofórmio. . . .	135
TABELA 3.26 –Primeira hiperpolarizabilidade quadrática total ($\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$) de oNF em clorofórmio.	136
TABELA 3.27 –Energia de gap (LUMO-HOMO eV) de oNF em clorofórmio.	137
TABELA 3.28 –Momento de dipolo (μ_{tot}) em Debye de oNF em clorofórmio.	138
TABELA 3.29 –Média de variação, MAD e MAX sobre comprimentos de ligação de oNF em CCL_4	141
TABELA 3.30 –Média, MAD e MAX sobre a variação angular de oNF em CCL_4 . . .	142
TABELA 3.31 –Comparação de frequências vibracionais em cm^{-1} de oNF em CCL_4 .	144
TABELA 3.32 –Polarizabilidade isotrópica (α_{med} u.a.) de oNF em tetracloreto de carbono.	154
TABELA 3.33 –Primeira hiperpolarizabilidade quadrática total ($\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$) de oNF em tetracloreto de carbono.	155
TABELA 3.34 –Energia de gap (LUMO-HOMO eV) de oNF em tetracloreto de car- bono.	157
TABELA 3.35 –Momento de dipolo (μ_{tot}) em Debye em tetracloreto de carbono. . .	158
TABELA 3.36 –Frequências vibracionais calculadas e experimentais - Raman.	163
TABELA 3.37 –Frequências vibracionais calculadas e experimentais - IR.	164
TABELA 3.38 –Média, desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre a variação percentual das propriedades calculadas e experimentais.	168

LISTA DE TABELAS

TABELA A.1 –Frequências vibracionais em cm^{-1} (calculadas com os métodos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2).	185
TABELA A.2 –Frequências vibracionais em cm^{-1} (calculadas com os métodos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2).	186

Sumário

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	Nitrofenóis	24
1.2	Referencial Teórico	27
1.2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	29
1.2.2	O método Hartree-Fock	31
1.2.3	Equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall	33
1.2.4	Teoria de Perturbação de muitos corpos	36
1.2.5	Teoria do funcional da densidade	38
2	A MOLÉCULA 2-NITROFENOL (ONF)	43
2.1	Revisão bibliográfica	43
2.2	Metodologia computacional	48
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
3.1	A molécula de 2-nitrofenol em fase gasosa	53
3.1.1	Parâmetros geométricos da molécula oNF	53
3.1.2	Frequências vibracionais	61
3.1.3	Polarizabilidade isotrópica	70
3.1.4	Primeira hiperpolarizabilidade total	72
3.1.5	Energia de gap	74
3.1.6	Momento de dipolo	77
3.2	2-nitrofenol em solução aquosa	80
3.2.1	Parâmetros geométricos	80
3.2.2	Frequências vibracionais	83

SUMÁRIO

3.2.3	Polarizabilidade isotrópica	92
3.2.4	Primeira hiperpolarizabilidade total	95
3.2.5	Energia de gap	97
3.2.6	Momento de dipolo	98
3.3	Análise de 2-nitrofenol em ciclo-hexano	100
3.3.1	Parâmetros geométricos	100
3.3.2	Frequências vibracionais	103
3.3.3	Polarizabilidade isotrópica	113
3.3.4	Primeira hiperpolarizabilidade total	114
3.3.5	Energia de gap	116
3.3.6	Momento de dipolo	118
3.4	2-nitrofenol na presença de clorofórmio	120
3.4.1	Parâmetros geométricos	120
3.4.2	Frequências vibracionais	123
3.4.3	Polarizabilidade isotrópica	133
3.4.4	Primeira hiperpolarizabilidade total	135
3.4.5	Energia de gap	136
3.4.6	Momento de dipolo	138
3.5	Análise de 2-nitrofenol em tetracloreto de carbono	140
3.5.1	Parâmetros geométricos	140
3.5.2	Frequências vibracionais	143
3.5.3	Polarizabilidade isotrópica	152
3.5.4	Primeira hiperpolarizabilidade total	154
3.5.5	Energia de gap	156
3.5.6	Momento de dipolo	157
3.6	Comparação entre solventes	159
4	CONCLUSÃO	170
	REFERÊNCIAS	172

SUMÁRIO

APÊNDICE A – ONF EM FASE GASOSA	178
APÊNDICE B – ONF EM SOLUÇÃO AQUOSA	196
APÊNDICE C – ONF EM CICLO-HEXANO	205
APÊNDICE D – ONF EM CLOROFÓRMIO	214
APÊNDICE E – ONF EM TETRACLORETO DE CARBONO	223

1 Introdução

Tanto no estudo de espectros vibracionais, propriedades elétricas lineares, não lineares e a caracterização de sistemas em solventes é necessária inicialmente uma caracterização da geometria para uma descrição em nível molecular.

Existem diversas metodologias e variações para otimização de parâmetros geométricos. De maneira geral, a partir de uma geometria inicial proposta, modifica-se randomicamente todos os parâmetros geométricos até a configuração de menor energia ser atingida. Além disso, alguns parâmetros de convergência, que se relacionam à plausibilidade da estrutura encontrada, devem se apresentar dentro de um intervalo arbitrário pré-definido, condição chamada de convergência. Em seguida, propriedades elétricas, entre outras caracterizações de sistemas moleculares, podem ser calculadas com maior acurácia.

A presente tese faz uso principalmente de três classes metodológicas, a saber HF (*Hartree-Fock*), DFT (*Density Functional Theory*) e MP2 (*Møller Plesset second-order Perturbation Theory*) para o cálculo de propriedades elétricas e espectroscópicas sobre uma conformação do composto nitrofenol em fase gasosa e em solução via o modelo de solvatação CPCM (*Conductor Polarizable Continuum Model*). Também é feita uma comparação em relação aos dados disponíveis na literatura. Neste trabalho encontram-se os fundamentos dessas metodologias, uma descrição dos modelos químicos utilizados e demonstra como o uso de resultados teóricos podem ser utilizados no campo de física atômica e molecular.

1.1 Nitrofenóis

Nitrofenóis são compostos orgânicos pertencentes a uma família de fenóis nitrados, em que um grupo álcool está diretamente ligado a um grupo aromático de hidrocarbonetos e pelo menos um grupo nitro ligado ao anel. São consideradas moléculas modelo no campo da ótica não linear (BURSI *et al.*, 1995) por sua performance físico-química estável. Além disso, são compostos interessantes para estudos teóricos devido ao tamanho relativamente pequeno dessas moléculas que facilitam a validação de modelagens moleculares, e são encontrados em diversas reações químicas e biológicas, (SRIVASTAVA *et al.*, 2006),

(AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005), (ERNST *et al.*, 2015).

Famílias de moléculas caracterizadas pela presença de um ou mais grupos NO_2 (como grupo elétron aceitador, deficiente em elétrons), conectados eletronicamente a grupos elétron doadores (NH_2 ou OH ou N_3H , ricos em elétrons) através de um núcleo benzênico ou piridínico, contemplando várias posições relativas desses grupos são conhecidas na literatura como moléculas que possuem característica “*push-pull*”. É como se um grupo puxasse e o outro empurasse elétrons gerando um processo de transferência eletrônica intramolecular. Essa transferência é usada indiretamente para determinar se o material sintetizado, por exemplo, pode ou não apresentar potenciais propriedades óticas não lineares (ONL). Materiais que apresentam potenciais propriedades ONL são fundamentais para modulações eletro-óticas necessárias na realização de muitas aplicações.

Também, à medida que as indústrias buscam aumentar sua lucratividade vem aumentando também a agressividade ao meio ambiente, o que suscita um necessário e rigoroso controle das diversas formas de poluição causada pelo despejo de espécies poluentes oriundas de efluentes de processos industriais. A utilização do nitrofenol e de derivados nitrofenólicos, muito usados, na síntese de produtos químicos, nas áreas farmacêutica e petroquímica, produção de plásticos, tintas, fertilizantes, pesticidas, entre outros, torna sua presença frequente em efluentes de diversas indústrias (SRIVASTAVA *et al.*, 2006), (AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005). A elevada solubilidade desses compostos em água, aliada à difícil biodegradação faz desses compostos substâncias potencialmente tóxicas à natureza e as inclui na lista de poluentes prioritários a serem monitorados no ambiente aquático (BIELICKA-DASZKIEWICZ *et al.*, 2004). Recentemente agências de proteção ao meio ambiente incluíram nitrofenóis na lista de poluentes prioritários a serem monitorados no meio ambiente aquático (ERSOZ *et al.*, 2004). A presença de compostos fenólicos no meio aquático, mesmo que em baixas concentrações, causa sabor e odor desagradável, além de prejudicar diversos processos biológicos. Há vários métodos utilizados para remoção desses compostos do ambiente aquático (MOHAMED *et al.*, 2006), entretanto existe um alto custo associado a esse tratamento. A busca por tornar esses processos de remoção mais eficientes, juntamente com os avanços computacionais, também tem estimulado diversas pesquisas acadêmicas sobre esses compostos.

Portanto, como discutido anteriormente, nitrofenóis são moléculas modelo, com grande aplicabilidade e encontradas em diversas reações químicas e biológicas. Estas características tem feito muitos pesquisadores apreciarem estudos teóricos sobre essa família de fenóis nitrados. Como consequência destas características o número de pesquisas sobre nitrofenóis aumenta a cada ano, contudo o número de publicações, considerando os últimos dez anos, nas mais diversas aplicações, não ultrapassa 1800 publicações. Existem três nitrofenóis isoméricos, a saber o orto, o meta e o para-nitrofenol. Especificamente, o orto-nitrofenol, é largamente usado como protetores de fotossensibilidade em síntese

de moléculas orgânicas, química de polímeros, microeletrônica, bioquímica, inibidores de corrosão para alumínio, e explosivos secundários, (CHEN; CHIEH, 2003). Desde dois mil e cinco, esse composto tem uma média de 86 publicações por ano e, ainda, raras são as pesquisas que fazem um estudo como o proposto nesse trabalho. Por exemplo, a mais recente previsão da energia de gap para essa molécula foi dada em 2015, (DIXIT; YADAV, 2015) e essa tese questiona o valor previsto devido alguns problemas existentes na metodologia utilizada pelos autores para esse fim, metodologia que é amplamente utilizada por muitos pesquisadores desde o seu surgimento. A pesquisa sobre o número de publicações associadas ao termo “*ortho-nitrophenol*” e “*2-nitrophenol*” dos últimos onze anos foi realizada dia quinze de março de dois mil e dezesseis, em uma plataforma de acesso à aproximadamente 2500 revistas científicas e mais de 26000 e-books, a saber, a página web “*sciencedirect*”.

Nesse trabalho é realizado um estudo sobre a molécula de 2-nitrofenol (oNF) em fase gasosa (no vácuo) e em quatro diferentes solventes. A água foi um solvente escolhido devido a inclusão de nitrofenóis na lista de poluentes prioritários a serem monitorados no meio ambiente aquático. No entanto o objetivo aqui não é propor uma solução para esse problema diretamente, mas sim observar a relação de oNF com a água e contribuir com pesquisas que tem por objetivo tratar da despoluição e monitoramento do ambiente. Os outros solventes são o ciclo-hexano, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Estes foram escolhidos porque resultados experimentais estão disponíveis nesses meios para comparação e, conseqüentemente possibilita a validação dos modelos químicos que são propostos nessa tese. Entende-se por modelo químico as técnicas de aproximação associadas à um conjunto de base utilizadas para resolução de problemas em física atômica e molecular. Tanto em fase gasosa quanto na presença dos diferentes solventes, espectros de IR, Raman, UV-Vis e valores das frequências vibracionais observados são apresentados. Além disso, o cálculo de propriedades elétricas tais como momento de dipolo e as energias de gap (HOMO/LUMO); a polarizabilidade média e a hiperpolarizabilidade de primeira ordem total, que são propriedades pouco trabalhadas na literatura, porém muito importantes em diversas aplicações. Resultados dos cálculos computacionais são tabulados e comparados com dados experimentais e teóricos encontrados na literatura.

Além disso, o objetivo desse trabalho é analisar propriedades elétricas lineares e não lineares da molécula 2-nitrofenol; caracterizar esta molécula em fase gasosa (no vácuo) e em meio solvente, isto é, na presença de água, ciclo-hexano, clorofórmio e tetracloreto de carbono e; discutir como e quanto a mudança de métodos, bases e solventes, além da inclusão de correlação eletrônica, influencia nas características da molécula. Tal discussão é chamada de efeito: efeito método; efeito base; efeito solvente e o efeito da inclusão de correlação eletrônica.

O primeiro capítulo contém a introdução do trabalho, onde são expostos o objetivo, a

motivação, a descrição geral do estudo realizado e o referencial teórico das metodologias aplicadas. No capítulo 2 encontra-se uma revisão bibliográfica dos principais trabalhos sobre 2-nitrofenol e algumas observações a respeito das características dos modelos químicos utilizados na revisão, as quais poderiam ser modificadas e usadas para o desenvolvimento das abordagens propostas nesse trabalho. Também é apresentada a metodologia computacional utilizada. No capítulo seguinte são apresentados os resultados obtidos e a discussão. A conclusão encontra-se no capítulo 4, onde são apresentadas implicações diretas, indiretas e perspectivas de continuidade no tema.

Seis apêndices fazem parte do trabalho. O apêndice A apresenta resultados complementares das propriedades e espectros calculados de oNF em fase gasosa. No apêndice B resultados adicionais das propriedades e espectros calculados de oNF em solução aquosa. No apêndice C resultados extras de oNF em ciclo-hexano. Além disso, resultados complementares de oNF em clorofórmio e tetracloreto de carbono encontram-se nos Apêndices D e E, respectivamente. Por fim, em F encontra-se um artigo que foi submetido à *Spectrochimica Acta Part A*.

1.2 Referencial Teórico

Como discutido anteriormente, nesse trabalho são apresentados espectros vibracionais, propriedades elétricas lineares, não lineares de 2-nitrofenol em fase gasosa e em quatro solventes. Faz-se uso principalmente de duas classes metodológicas, a DFT e a MP2 para obtenção dos resultados espectroscópicos. Uma descrição dos métodos utilizados é apresentada. Para melhor compreendê-la é feita uma discussão sobre as técnicas de aproximação utilizadas dentre as existentes para resolução de problemas em física atômica e molecular.

Como não é o propósito dessa pesquisa desenvolver novos modelos, uma discussão detalhada dos métodos não será feita. Para mais detalhes ver referências (ATKINS; FRIEDMAN, 2005), (SZABO; OSTLUND, 1996) onde a discussão dos métodos de física atômica e molecular apresentada neste trabalho foi baseada.

Em Mecânica Quântica (MQ) para se descrever um sistema microscópico faz-se uso da função de onda, ou também conhecida como função de estado, e os autovalores (energias) que advém da equação de Schrödinger. A representação matemática foi proposta por Erwin Schrödinger. Esta função contém informações necessárias sobre um sistema e o cálculo de muitas propriedades eletrônicas tornou-se possível. Pesquisas modernas buscam ampliar as propriedades que podem ser calculadas e melhorar a precisão das já obtidas computacionalmente.

Uma descrição quântica para moléculas poliatômicas é obtida a partir da equação de

Schrödinger independente do tempo, não relativística

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_T\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano em $L^2(\mathbb{R}^{3(N+M)})$, E_T é a energia total e $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda do sistema. As coordenadas de posição dos núcleos e dos elétrons que compõem a molécula são denotadas por $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^{3M}$ e $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^{3N}$, respectivamente. Seja \mathbf{R}_A a representação da posição do núcleo A para $A = 1, 2, \dots, M$ e \mathbf{r}_i a representação da posição do elétron i para $i = 1, 2, \dots, N$. Assim $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ e $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ representam, respectivamente, a distância do elétron i e o núcleo A , a distância do elétron i ao j e a distância dos núcleos A e B . Desprezando os termos relativísticos e interações spin-órbita, o Hamiltoniano para um sistema de N elétrons e M núcleos em coordenadas atômicas, pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad (1.2)$$

onde M_A é a massa do núcleo A , m_e a massa do elétron, Z_A é o número atômico do núcleo A , e sendo a carga eletrônica e \hbar a constante de Planck. Desse modo, o Hamiltoniano é dado em função da energia cinética dos elétrons

$$T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (1.3)$$

e dos núcleos,

$$T_n = -\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (1.4)$$

pela energia de interação elétron-núcleo,

$$V_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \quad (1.5)$$

elétron-elétron

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.6)$$

e núcleo-núcleo.

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad (1.7)$$

Quando o problema envolve átomos ou moléculas com várias partículas interagentes os termos de acoplamento eletrônico-nuclear tornam a solução analítica inviável. A dificuldade de se resolver exatamente muitos dos problemas de física atômica e molecular tem sido contornada com técnicas de aproximação, geralmente, baseadas na relaxação de condições na resolução da equação de Schrödinger.

Esse capítulo é dividido em seções que apresentam concisamente os métodos utilizados. Na primeira seção é discutida a aproximação de Born Oppenheimer. Essa abordagem é importante porque facilita a resolução da equação de Schrödinger utilizando a diferença de massas entre elétrons e núcleos. Propõe um modelo onde inicialmente é considerado fixas as posições dos núcleos e estuda-se o movimento dos elétrons para cada configuração nuclear.

Na seção seguinte é apresentado o método Hartree-Fock (HF). Este método se baseia em uma aproximação de partículas independentes e, é usado como base no desenvolvimento de várias técnicas de resolução de problemas em física atômica e molecular. Nesta seção também serão discutidas algumas variações desse método.

A terceira seção apresenta as equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall que utiliza uma combinação linear de funções base para descrever uma função de onda e, transforma o problema de calcular esta função em um problema de calcular os coeficientes da combinação linear. Além disso, na subseção encontra-se uma descrição de funções base.

A teoria de perturbação de muitos corpos é discutida na quarta seção e, em suas subseções encontram-se a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger e a de Møller-Plesset. O que caracteriza os métodos de perturbação é a utilização de um Hamiltoniano total composto por duas partes. Uma parte em que as autofunções são conhecidas e outra parte contendo termos de perturbação.

Por fim, a teoria do funcional da densidade é apresentada por dois postulados básicos. Também algumas vantagens e desvantagens na sua utilização.

1.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O método de Born Oppenheimer é uma abordagem que se baseia na separação de um sistema poliatômico em dois subproblemas: um eletrônico e outro nuclear. Em princípio, as posições nucleares são fixadas e a equação de Schrödinger para o movimento dos

elétrons, em um arranjo nuclear particular, é resolvida. Para cada arranjo nuclear uma solução é obtida. O conjunto de soluções dessas equações permite a construção de uma curva, em geral, de uma superfície de energia potencial (SEP), e assim possibilita a identificação da conformação de equilíbrio do sistema (estrutura que corresponde à configuração nuclear com a menor energia). Essa superfície corresponde ao potencial em que os núcleos estão submetidos, então resolve-se a equação para o movimento nuclear e, essa solução fornece informações sobre movimentos rotacionais e vibracionais do sistema poliatômico. O conhecimento do movimento rotacional e vibracional é importante para o estudo de espectros na região de microondas e no infra-vermelho, respectivamente.

A aproximação de Born-Oppenheimer baseia-se em considerar a função de onda do sistema poliatômico como o produto (tensorial) de uma função eletrônica e uma função de onda nuclear.

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi(\mathbf{R}) \quad (1.8)$$

A função de onda eletrônica é uma função da posição dos elétrons e depende parametricamente das coordenadas dos núcleos.

Substituindo 1.8 em 1.1 e desprezando alguns termos, obtém-se

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{R}) \quad & \{ [- \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{en} + V_{ee}] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \} + \\ & \{ [- \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + V_{nn}] \psi(\mathbf{R}) \} \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ & = E_T \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

Os termos desprezados se devem a diferença de escala de tempo entre o movimento dos elétrons ao redor do núcleo e a vibração e rotação molecular. Ou seja, os elétrons se movem tão rapidamente que podem instantaneamente ajustar seus movimentos com respeito aos movimentos de vibração e de rotação dos núcleos que são mais lentos. Assim, a equação dessa forma permite uma separação para a função de onda eletrônica:

$$[- \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(R) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1.9)$$

e uma segunda equação para a função de onda nuclear:

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + E_e(R)\right]\psi(\mathbf{R}) = E_T\psi(\mathbf{R}) \quad (1.10)$$

onde $E_e(R) \in \mathbb{R}^{3M}$ é a constante de separação.

Fixando as posições nucleares resolve-se a equação de movimento para os elétrons e obtém-se a função de onda eletrônica. Após a resolução do problema para cada arranjo nuclear obtém-se uma superfície de potencial, que permite calcular a função de onda nuclear, ou seja, rotação e vibração molecular.

A aproximação de Born-Oppenheimer usualmente é uma boa abordagem. Todas as abordagens a seguir são tratadas assumindo a validade dessa aproximação.

1.2.2 O método Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock (HF) já é de domínio público, assim uma breve apresentação do mesmo será feita a seguir.

Neste método a função de onda eletrônica do sistema é representada por um determinante (determinante de Slater) formado por spins-orbitais. Um spin-orbital é um produto de uma função de onda orbital (função de onda de um elétron - $\varphi(\mathbf{r})$) e uma função de spin (α ou β). Essa forma para a função de onda garante sua anti-simetria e o princípio de Pauli é obedecido. As forças sentidas por cada elétron separadamente são simplificadas e cada elétron interage com um potencial eletrostático médio, gerado pela presença dos núcleos e todos os outros elétrons do sistema.

Uma das vantagens do método HF é que ele divide uma equação de muitos elétrons em muitas equações de um elétron. Cada equação de um elétron é resolvida para fornecer uma função de onda individual (o orbital) e sua energia.

A metodologia busca determinar o melhor conjunto de spins-orbitais que resulte num estado de menor energia. Um conjunto de equações de autovalores conhecidas como equações de Hartree-Fock (equações HF) devem ser resolvidas:

$$F_i\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

onde F_i é dito operador de Fock, ϕ_i o spin-orbital de índice i , e ϵ_i é a energia do spin-orbital ϕ_i . Esse operador de Fock é composto pela Hamiltoniana do elétron i (ou Hamiltoniana monoelétrica) e pelo potencial médio obtido pelos operadores de Coulomb e de Troca (depende de N spins-orbitais ocupados). O operador de Coulomb considera a repulsão coulombiana entre elétrons, e o operador de Troca representa os efeitos de troca entre os

elétrons de spins paralelos.

Cada spin-orbital deve ser obtido resolvendo uma equação HF, porém, cada equação depende de conhecer as outras soluções antecipadamente. Por esse motivo, é adotado um processo iterativo. Um conjunto inicial de spins-orbitais é usado para construir o operador de Fock, então as equações HF são resolvidas a fim de obter um novo conjunto de spins-orbitais que são usados na construção de um outro operador de Fock, e assim por diante. O processo é repetido até que um critério de convergência seja satisfeito (as energias e as funções não sofram mais modificações). Esse procedimento é dito SCF (*Self Consistent Field*).

Na prática trabalha-se com um número finito de spins-orbitais, com $k \geq N$ (N o número de elétrons do sistema). Os orbitais obtidos da resolução das equações HF são organizados em ordem crescente de energia do orbital. Os orbitais com as N menores energias são chamados orbitais ocupados. O restante $k - N$ são chamados orbitais virtuais.

Essas considerações são necessárias para facilitar a resolução do método e torná-lo eficiente, mas não representa apropriadamente a interação entre elétrons do sistema. A essa representação não apropriada do sistema diz-se que o método HF não possui correlação eletrônica. A falta de correlação pode gerar desvios relevantes em relação aos resultados experimentais.

1.2.2.1 Método HF restrito e não restrito

Um cálculo HF Restrito (*Restricted Hartree Fock* - RHF) é aquele onde as equações HF para os spins-orbitais tem orbitais espaciais idênticos para cada par de elétron. Esse cálculo é utilizado para estados de camada fechada. Tem-se que as equações HF para os spins-orbitais são convertidas em equações de orbitais espaciais por integração sobre as funções de spin (usando a ortonormalidade dessas funções) para desenvolvimento dos cálculos.

Diferentemente de um cálculo RHF, um cálculo HF irrestrito (*Unrestricted Hartree Fock* - UHF), possui um orbital espacial diferente para cada elétron.

Sobre estados de camada aberta, dois procedimentos podem ser usados: RHF para camada aberta e UHF. O procedimento RHF para camada aberta todos os elétrons são forçados a ocupar em pares os orbitais espaciais, exceto aqueles ocupando orbitais de camada aberta. Isso impõe uma forte restrição sobre a função de onda, pois há apenas interação de troca entre elétrons com mesma função de spin (existe pelo menos um elétron que não tem interação de troca com outro elétron). Assim, a energia de estado fundamental geralmente não é apropriada. A energia obtida na utilização do método UHF é menor que a energia obtida pelo método RHF para camada aberta.

1.2.3 Equações de Hartree-Fock-Roothaan-Hall

C. C. J. Roothaan e G. G. Hall propuseram independentemente uma abordagem matricial com o objetivo de amenizar o dispendioso trabalho numérico na resolução das equações HF. A ideia é converter as equações HF em termos de orbitais espaciais (ver 1.2.2.1), que serão descritos como uma combinação de funções base. Deste modo transforma-se o problema de se calcular a função de onda espacial em um problema de se calcular os coeficientes dessa combinação. A forma dessas funções base será descrita na seção 1.2.3.1.

Após algumas manipulações algébricas sobre as reescritas equações HF, obtém-se um conjunto de equações chamadas de equações de Roothaan, e geralmente, o conjunto é escrito matricialmente como $Fc = Sc\epsilon$. Tem-se S como a matriz de sobreposição, F é dita matriz de Fock, c a matriz dos coeficientes da combinação e ϵ a matriz diagonal das energias dos orbitais espaciais.

As equações de Roothaan, ou de Hartree-Fock-Roothaan-Hall, não podem ser resolvidas diretamente porque os elementos da matriz de Fock envolvem integrais sobre os operadores de Coulomb e Troca que dependem dos orbitais espaciais, que são desconhecidos. Portanto, como antes, adota-se um método iterativo (SCF), obtendo a cada iteração um novo conjunto de coeficientes até que um critério de convergência seja satisfeito.

Os elementos das matrizes F e S são obtidos a partir de cálculos de integrais de um e dois elétrons sobre as funções base. Aqueles termos advindos do cálculo de integrais de um elétron precisam ser calculados apenas uma vez, porque permanecem inalterados durante cada iteração. Porém, termos que seguem das integrais de dois elétrons devem ser calculados a cada iteração. Além disso, considerando matrizes de ordem k , o número de integrais de dois elétrons para se calcular é da ordem de k^4 . Consequentemente mesmo trabalhando com conjuntos de base pequenos para moléculas de tamanho moderado, esse número pode rapidamente aproximar de milhões de integrais. O problema é atenuado devido as simetrias que podem zerar algumas integrais ou ainda, produzir integrais iguais. Também algumas integrais podem ser ignoradas caso as funções base estejam centradas em núcleos atômicos muito distantes. No entanto, muitas integrais ainda devem ser calculadas e encarecem o método computacionalmente.

A partir da energia obtida (energia HF) pela resolução das equações de Roothaan define-se a energia de correlação eletrônica. Essa energia de correlação é dada pela diferença entre o valor obtido pela resolução da equação de Schrödinger não relativística (usualmente utilizando qualquer outra técnica que inclui correlação) e a energia HF.

Métodos conhecidos como pós Hartree-Fock procuram diminuir essa diferença para uma descrição mais acurada de processos físicos e químicos.

1.2.3.1 Conjuntos de base

Um conjunto de base é um conjunto de funções usado para descrever a forma dos orbitais em um átomo. Orbitais moleculares são descritos pela combinação de funções base. A representação de spins-orbitais por uma combinação infinita (base completa) de funções base (que representaria exatamente os orbitais) é computacionalmente impraticável, então um conjunto finito é usado. Um desafio computacional é utilizar poucas funções base (para minimizar os cálculos de integrais de dois elétrons) e escolhê-las engenhosamente de modo a minimizar erros. Uma possível escolha de função base é um orbital tipo Slater (STO), escrito da seguinte forma em coordenadas esféricas:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$$

onde N representa a constante de normalização, Y_{lm} são os harmônicos esféricos e n, l, m são os números quânticos.

Um conjunto de base completo consiste de STOs com todos os valores permitidos para n, l, m e todos os valores (positivos) dos expoentes ζ . Para sistemas poliatômicos, os orbitais STOs são centrados sobre cada núcleo atômico. Ainda com esses orbitais, para sistemas com mais de três átomos, muitas integrais de dois elétrons devem ser calculadas, tantas que o processo se torna impraticável.

Outra opção são os orbitais do tipo Gaussianas (GTOs), que em coordenadas esféricas, é da forma:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r^2}$$

com N e Y_{lm} descritos como antes. Diferentes parâmetros geram funções tipo s, p, d, e assim por diante. Observa-se que o termo exponencial faz com que as funções do tipo Gaussianas decaiam mais rapidamente que no comportamento exponencial puro. No entanto, a vantagem de GTOs é que o produto de Gaussianas em dois diferentes centros é equivalente a uma função Gaussianas centrada em um ponto entre os dois centros. Portanto, o número de integrais de dois elétrons pode ser reduzido, reduzindo assim os cálculos a serem realizados. Contudo, a dependência em r^2 nesse tipo de representação faz com que as funções do tipo Gaussianas não tenham um comportamento adequado próximo ao núcleo. Assim, um número maior de GTOs deve ser usado para equiparar a acurácia obtida com STOs nessa região. O maior número de GTOs não prejudica a viabilidade dos cálculos uma vez que são mais rápidas de serem obtidas que as integrais baseadas em STOs. Mesmo um número expressivo de GTOs não prejudicar a viabilidade dos cálculos, é possível combinar funções Gaussianas (conhecidas como funções gaussianas primitivas) de modo a produzir funções gaussianas chamadas contraídas. O uso de Gaussianas contraídas reduz o número de coeficientes (da matriz c) desconhecidos a serem determinados

no cálculo HFR, gerando economia no tempo computacional.

Um conjunto de base que possui uma única função para cada tipo de orbital atômico é conhecido como base mínima. As bases mínimas mais comuns são os orbitais STO- n G ($n = 3, 4, 6$), sendo n o valor que determina o número de funções tipo Gaussianas que são ajustadas a uma única função tipo Slater para cada orbital atômico. Outros tipos de bases podem conter o número de funções da base mínima multiplicado, isto é, dobrado, triplicado e assim por diante. Estas funções-base são ditas de qualidade dupla-zeta (DZ), tripla-zeta (TZ) e etc. Um exemplo do tipo de valência dupla-zeta (VDZ) é o conjunto de base 6-31G. Nesse caso, o caroço é descrito pela contração de seis primitivas gaussianas e a valência é descrita por duas funções (isto é, cada orbital é descrito por duas funções), uma composta por três primitivas gaussianas e outra por uma. Popularizou-se em função de sua implementação em pacotes de programas amplamente utilizados na comunidade acadêmica em química e física computacional. Já o conjunto 6-311G é um exemplo típico do que chamamos de valência tripla-zeta (VTZ) em que o caroço é representado pela contração de seis primitivas gaussianas e a valência descrita por três funções representadas por três, uma e uma primitiva, respectivamente.

Tem-se que funções difusas e de polarização também podem ser incluídas nas funções base. Alguns símbolos são utilizados para isso, ou também podem ser inseridas explicitamente. O símbolo * significa que um conjunto de primitivas d é adicionado aos átomos, exceto ao hidrogênio. Este caso pode ser exemplificado com a base 6-31G* ou, explicitamente, por 6-31G(d). Já ** significa que um conjunto de primitivas d é adicionado aos átomos mais pesados e p aos hidrogênios, por exemplo 6-31G**, ou equivalentemente, 6-31G(d,p). Chamam-se de funções de polarização pois permitem mais flexibilidade aos orbitais para mudar de forma. Um sinal + significa que funções difusas são adicionadas aos átomos, exceto em hidrogênios. Dois sinais ++ implica na adição de funções difusas a todos os átomos. Estas funções permitem uma melhor descrição de elétrons mais distantes devido à tenderem a zero numa distância muito maior do núcleo. Um exemplo de base com ambas funções é a base 6-31++G(d,p), esta possui funções difusas do tipo s e p , explicitadas antes do G pelo símbolo ++ e as funções de polarização d , p , são mostradas entre parêntese após o G como visto antes. Poderia ser representada por 6-31++G** também. Além disso, tem-se o prefixo aug (*augmented*) que da mesma forma pode ser usado para acrescentar funções difusas. Na base cc-pVDZ, uma função de tipo s , uma do tipo p e uma do tipo d são incluídas para elementos do primeiro período. Na base cc-pVTZ, por exemplo, são adicionadas as funções extras 1s1p1d1f. Mais precisamente essa família de bases (cc-pVnZ, $n=D, T, Q, 5, 6, \dots$) tem por objetivo recuperar de forma sistemática a energia de correlação dos elétrons de valência. Há inúmeras formas de construção de bases Gaussianas e de Slater, ver referência (YOUNG, 2001).

1.2.4 Teoria de Perturbação de muitos corpos

A teoria de perturbação é uma importante ferramenta para recuperar a energia de correlação eletrônica de um sistema.

Os métodos de perturbação utilizam um Hamiltoniano eletrônico total composto por duas partes: um Hamiltoniano que possui todas auto-funções conhecidas (H_0), e um Hamiltoniano de perturbação ($H^{(1)}$). O objetivo é gerar funções de onda e energias do sistema perturbado a partir de um sistema onde se conhece as soluções. Esses métodos são utilizados para prever energias e propriedades devido a pequenas perturbações, por exemplo, causadas por campos elétricos ou magnéticos externos.

A aplicação da teoria de perturbação a um sistema composto de muitas partículas interagindo é chamada teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT). Nessa seção é discutida a MBPT de Rayleigh-Schrödinger, como também a MBPT de Møller-Plesset. Resumidamente, a diferença entre as abordagens está na partição do Hamiltoniano que descreve o problema.

1.2.4.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

A ideia central da teoria MBPT de Rayleigh-Schrödinger é a partição do Hamiltoniano eletrônico total em uma parte contendo um Hamiltoniano que possui auto-funções conhecidas e outra contendo o termo de perturbação. Admite-se que essa perturbação seja pequena. Logo, assume-se que a solução exata perturbada não varia significativamente das soluções já conhecidas. A determinação dessa solução e da energia se dá a partir da expansão em série de Taylor em um parâmetro (que determina a perturbação, positivo e menor que 1) que pode ser introduzido na Hamiltoniana total. Isto é, considere a equação de Schrödinger $H\psi = E\psi$ (equação total) onde

$$H = H^0 + \lambda H' + \lambda^2 H'' + \dots$$

de modo que $H^0\psi^0 = E^0\psi^0$ (a equação não perturbada) possa ser resolvida. Supõe-se que a equação não perturbada tem soluções ψ_i^0 , energia E_i^0 e a equação total tem solução da forma $H\psi_i = E_i\psi_i$. De acordo com a forma da Hamiltoniana admite-se que

$$\psi_i = \psi_i^0 + \lambda\psi_i' + \lambda^2\psi_i'' + \dots \text{ e } E_i = E_i^0 + \lambda E_i' + \lambda^2 E_i'' + \dots$$

Substitui-se essas séries (que são convergentes devido a perturbação ser considerada pequena) na equação total e obtém-se:

- termo de ordem zero

$$H^0\psi_i^0 = E_i^0\psi_i^0$$

- termo de primeira ordem

$$H^0\psi'_i + H'\psi_i^0 = E_i^0\psi'_i + E'_i\psi_i^0$$

e assim por diante. Por hipótese, $\psi'_i = \sum_{k \neq i} c_{ik}\psi_k^0$ (a função de onda perturbada é uma combinação linear das funções de onda não perturbadas e são ortogonais). Usando a hipótese na equação obtida do termo de primeira ordem de perturbação obtem-se $E'_i = \langle \psi_i^0 | H' | \psi_i^0 \rangle$, isto é, a energia pode ser escrita como o valor esperado do Hamiltoniano de perturbação de primeira ordem. Segue também que os coeficientes da função de onda perturbada pode ser escrito como combinação linear das funções de onda não perturbadas. A correção na energia de ordem k depende da correção na função de onda em ordem $k - 1$.

1.2.4.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

A base para a abordagem proposta por C. Møller e M. S. Plesset é a partição do Hamiltoniano total no Hamiltoniano dado pela soma dos operadores de Fock e um Hamiltoniano de perturbação, dado pela diferença entre o potencial de interação elétron-elétron exato e o correspondente potencial na aproximação de Hartree-Fock.

A função de onda para o estado fundamental de H^0 pode ser descrita como um determinante formado pelos orbitais ocupados, e a energia é dada pela soma das energias-orbitais do operador de Fock. Pode-se mostrar que a contribuição do método em primeira ordem para a energia pode ser escrita como o valor esperado do Hamiltoniano de perturbação. A energia não perturbada do estado fundamental somada a correção de primeira ordem fornece a energia obtida pelo método HF. A inclusão da correção da energia de segunda ordem em MBPT é designada MP2.

É possível estender MBPT para incluir terceira e quarta correção de energia, e os procedimentos são então denotados por MP3 e MP4.

Desses métodos, o mais comum é o uso da perturbação de segunda ordem (MP2), que com custo computacional acessível, inclui efeitos de correlação eletrônica em uma extensão capaz de fornecer resultados teóricos acurados e comparáveis com dados experimentais. Em geral, comprimentos de ligação calculados com MP2 estão de excelente acordo com os dados experimentais para ligações envolvendo hidrogênios. Porém, pode-se dizer que é mais demorado que um cálculo HF, e se a função HF não descrever bem o sistema, a correção MP2 fornecerá resultados equivocados.

1.2.5 Teoria do funcional da densidade

Os métodos *ab initio*, baseados nas equações Hartree-Fock (HF), considerando k funções base, demandam um esforço computacional da ordem de k^4 . A teoria do funcional da densidade (DFT) emergiu como uma alternativa aos métodos tradicionais *ab initio* e semi-empíricos (métodos que utilizam uma forma simplificada do Hamiltoniano e parâmetros ajustáveis obtidos de dados experimentais) no estudo de propriedades de sistemas moleculares. A grande vantagem da metodologia DFT sobre métodos *ab initio*, está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória (disco rígido). Já sobre as abordagens semi-empíricas, o Hamiltoniano da DFT é bem definido e suas características não são obscurecidas por aproximações no procedimento computacional (MORGON; CUSTODIO, 1995). Esse método pode descrever realisticamente sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos e semi-condutores. No entanto, nem todas as propriedades calculadas possuem a mesma acurácia.

Formalmente o método DFT é semelhante ao HF, a diferença se encontra na forma em que certos componentes são representados nas equações que definem as teorias. A entidade básica na DFT é a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, que descreve a distribuição de carga em um ponto particular \mathbf{r} no espaço, em uma molécula. A ideia por trás da DFT é a representação da energia de um sistema eletrônico em termos da densidade eletrônica. A energia eletrônica E é dita ser um funcional da densidade eletrônica e é denotado por $E[\rho]$.

Uma razão para a popularidade da DFT é que essa teoria considera correlação eletrônica por meio de parametrizações, fornecendo resultados aceitáveis a um custo computacional menor quando comparados a cálculos MP2, por exemplo. Contudo, não há uma sistemática de melhoramento dos resultados como nos métodos pós HF onde, por exemplo o avanço na expansão perturbativa aumenta a acurácia dos resultados na MBPT.

Em termos gerais, pode-se apresentar o método por dois postulados básicos, (MORGON; CUSTODIO, 1995):

- a função de onda do estado fundamental e conseqüentemente todas as propriedades desse estado são funcionais da densidade eletrônica, e
- a energia do estado fundamental de um sistema poliatômico sob um dado potencial externo $V(\mathbf{r})$, pode ser escrita como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \mathbf{V}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\mathbf{d}\mathbf{r} + \mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})]$$

onde F é chamado de funcional universal de ρ , que independe do potencial externo.

Dentre os modelos mais importantes empregados para representar a energia do estado

fundamental para um sistema multieletrônico, encontram-se:

- Modelo de Thomas-Fermi (TF);
- Modelo de Thomas-Fermi-Dirac (M-TFD);
- O método χ_α ;
- Modelo Multiple Scattering χ_α (MS- χ_α);
- A abordagem Scattered Plane Waves (SCF- χ_α -SW);
- Método Hartree-Fock-Slater (HFS-LCAO);
- Modelo Generalized Gradient Approximation (GGA);
- A modelagem Becke Gradient Corrected (BGC);
- A abordagem RS;
- Modelo Local Spin Density (LSD);
- O método Self-Interaction Correction (LSD-SIC) e
- Modelo SPP.

A descrição dos métodos citados pode ser encontrada nas seguintes referências, (YOUNG, 2001) e (MORGON; CUSTODIO, 1995).

1.2.5.1 Aproximação de Kohn-Sham

O conceito de um funcional da densidade para a energia foi a base de alguns modelos na década de 20 e 50. Contudo, apenas por volta de 1964 uma prova formal foi dada, (HOHENBERG; KOHN, 1964). P. Hohenberg e W. Kohn provaram que a energia do estado fundamental e todas as outras propriedades eletrônicas que seguem são unicamente determinadas pela densidade eletrônica. Infelizmente o teorema de Hohenberg-Kohn não diz a forma da dependência do funcional da energia sobre a densidade: essa prova diz apenas que tal funcional existe. Não se conhece a forma analítica dessa função densidade, uma alternativa encontrada para obtê-la é utilizar as equações HF e por meio de um processo SCF determinar qual a melhor função que minimizaria a energia, (KOHN; SHAM, 1965).

Considerando sistemas em que elétrons pareados são descritos pelos mesmos orbitais espaciais de um elétron (como na teoria HF restrita), W. Kohn e L. J. Sham mostraram

que a energia do estado fundamental exata E de um sistema de N elétrons pode ser escrita como:

$$E[\rho] = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \phi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - j_0 \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (1.11)$$

onde os orbitais espaciais de um elétron ϕ_i ($i = 1, 2, \dots, N$) são os orbitais Kohn-Sham (KS). Além disso, Z_I é o número atômico do núcleo I , \mathbf{r}_1 a posição do elétron 1, $j_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$.

A densidade eletrônica do estado fundamental exata é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.12)$$

A densidade ρ é conhecida uma vez que esses orbitais são calculados.

O primeiro termo do lado direito da equação 1.11 representa a energia cinética dos elétrons; o segundo termo representa a atração núcleo-elétron; o terceiro representa a interação de Coulomb entre a distribuição de carga total; o último termo é a energia de troca e correlação do sistema, que é também um funcional da densidade e leva em consideração todas as interações elétron-elétron não clássicas. Dos quatro termos, E_{XC} é aquele que não se sabe obter exatamente. Embora o teorema de Hohenberg-Kohn diz que E e portanto E_{XC} devem ser funcionais da densidade eletrônica, não se conhece exatamente a forma analítica de E_{XC} e então usa-se expressões aproximadas para este, que depende do modelo a ser empregado para representar a energia.

Os orbitais KS são encontrados resolvendo as equações de Kohn-Sham, que são obtidas pela aplicação do princípio variacional para a energia eletrônica $E[\rho]$ com a densidade de carga dada por 1.12. As equações KS para os orbitais de um elétron $\phi_i(\mathbf{r}_1)$ tem a forma:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - j_0 \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{I1}} + j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \mathbf{V}_{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \phi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_1) \quad (1.13)$$

onde ϵ_i é a energia do orbital KS e o potencial de troca e correlação V_{XC} é o funcional vindo da energia de troca e correlação:

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (1.14)$$

Se E_{XC} é conhecido, então V_{XC} pode ser obtido. O conhecimento dos orbitais KS permite que a densidade ρ seja calculada usando a equação 1.12. As equações KS são resolvidas também de modo auto-consistente. Inicialmente, supõe-se que a densidade

eletrônica ρ pode ser descrita por uma sobreposição de densidades atômicas. Usando algumas formas aproximadas (que permanece fixa durante todas as iterações) para o funcional $E_{XC}[\rho]$, calcula-se V_{XC} como uma função de \mathbf{r} . O conjunto de equações KS é então resolvido para obter um conjunto inicial de orbitais KS. Esse conjunto de orbitais é então usado para calcular uma densidade melhorada da equação 1.12, e o processo é repetido até a densidade e energia de troca e correlação convergir. A energia eletrônica é então calculada de 1.11.

Os orbitais KS podem ser calculados numericamente ou podem ser escritos em termos de um conjunto de funções base, nesse caso, resolver as equações KS equivale a encontrar os coeficientes da expansão no conjunto de base. Como no método HFR, uma variedade de funções base podem ser usadas (incluindo STOs e GTOs).

Funcionais de troca e correlação

Uma área ainda ativa, é a área de desenvolvimento de algoritmos que geram aproximações para funcionais de troca e correlação. A principal fonte de erro do DFT resulta basicamente da natureza de E_{XC} . Esse funcional é muitas vezes separado em um funcional de troca (representando a energia de troca) e um funcional de correlação (representando a energia de correlação dinâmica). Na aproximação de densidade local (LDA), tem-se:

$$E_{XC} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (1.15)$$

onde $\epsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétron homogêneo de densidade constante. Embora a equação 1.15 seja uma aproximação, LDA prediz muito bem propriedades estruturais. A exatidão diminui com a variação da densidade eletrônica no sistema e para moléculas grandes. LDA fornece valores de energias de ligação maiores que as experimentais. A extensão de LDA para sistemas de camada aberta é chamada aproximação de densidade de spin local (LSDA). A densidade de spin refere-se a diferença entre a densidade do elétron spin up e do spin down, e no LSDA a energia de troca e correlação depende da densidade de spin bem como a densidade eletrônica total.

O funcional conhecido por GGA (aproximação do gradiente generalizada) fornece distâncias de ligação no estado fundamental muito boas (uma diferença de aproximadamente $0.03a_0$, a_0 raio de Bohr) e energias de ligação também. O GGA é um método eficiente para cálculos que envolvem complexos metálicos.

Uma variedade de funcionais de troca e correlação existem, por exemplo, MPWPW91, B3LYP, MPW1K, PBE1PBE, PBE. Alguns dos funcionais, tais como B3LYP, representa um cálculo DFT híbrido que usa correções HF e algumas parametrizações. Dentre os funcionais híbridos existentes, neste trabalho foram utilizados os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X. O funcional CAM-B3LYP combina as qualidades híbridas de B3LYP

e correções de longo alcance, (YANAI *et al.*, 2004b). Enquanto o funcional M06-2X é um funcional não local com dupla troca (2X). Este é parametrizado apenas para não metais, (ZHAO; TRUHLAR, 2008).

1.2.5.2 DFT dependente do tempo

A teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) é útil para investigar a resposta de sistemas moleculares para campos elétricos e magnéticos externos. TDDFT pode ser usado para determinar polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, bem como energias de excitação e espectro de absorção eletrônico. As equações de KS dependente do tempo em TDDFT assemelha-se aquela da equação 1.13:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - j_0 \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{I1}} + j_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2, \mathbf{t})}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{t}) + \mathbf{V}_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) = \frac{i\hbar \delta}{\delta \mathbf{t}} \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{t}) \quad (1.16)$$

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{t})|^2 \quad (1.17)$$

onde o potencial externo V_{ext} (por exemplo, o campo magnético oscilante), o potencial de troca e correlação, os orbitais KS e a densidade são todos dependentes do tempo. O objetivo de TDDFT é encontrar como a densidade muda em resposta a uma variação do potencial externo.

2 A molécula 2-nitrofenol (oNF)

Este capítulo apresenta principais trabalhos da literatura sobre o composto em estudo, bem como, a metodologia computacional utilizada.

2.1 Revisão bibliográfica

A molécula de oNF é formada por 6 átomos de carbono, 3 átomos de oxigênio, 1 de nitrogênio e 5 átomos de hidrogênio, ligados numa possível formação, como ilustra a figura 2.1.

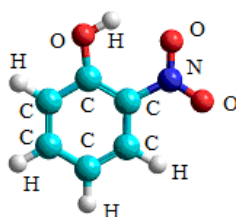


FIGURA 2.1 – Estrutura de orto-nitrofenol.

Um dos primeiros trabalhos que trata do composto de oNF foi escrito por Leavell (LEAVELL; JR, 1973) usando espectroscopia de microondas para análise da estrutura. A molécula mostrou-se planar, porém poucas informações puderam ser obtidas do espectro de microondas devido ao pequeno número de isotopômeros ¹ disponíveis. A estrutura molecular de oNF também foi investigada por cristalografia de raio X por Iwasaki e Kawano (IWASAKI; KAWANO, 1978) que sugeriu uma ligação de hidrogênio. Em seguida, Heineking e Dreizler (HEINEKING; DREIZLER, 1993) observaram um espectro de oNF com maior resolução usando um espectrômetro com transformada de Fourier (FT).

Estes estudos, entre outros, forneceram informações úteis para o desenvolvimento do trabalho de Borisenko et al. (BORISENKO *et al.*, 1994) que utilizaram difração eletrônica e análise de orbitais moleculares (RHF/6-31G*, RHF/6-31G**, e MP2/6-31G*) para determinar comprimentos de ligação, ângulos, entre outras características estruturais de

¹Isotopômeros são moléculas com a mesma fórmula química, mas com estrutura diferente, com átomos que diferem no número de nêutrons, mas com mesmo número de prótons.

oNF. Segundo os autores, os testes computacionais realizados comparados aos dados experimentais são consistentes. Isto é, com respeito a planaridade da molécula e todas as características estruturais incluindo a ligação de hidrogênio entre o oxigênio do grupo nitro e o hidrogênio do grupo *OH*. Chen et al. (CHEN *et al.*, 1998) apresentaram parâmetros geométricos diferentes, obtidos com o mesmo modelo químico HF/6-31G*, dos apresentados por Borisenko et al. (BORISENKO *et al.*, 1994), porém com valores mais próximos aos experimentais.

Os espectros FT-infra vermelho (FT-IR) e FT-Raman (FT-R) desse composto na fase gasosa, sólida e em solução foram reportados por Kovács et al. (KOVÁCS *et al.*, 1998). Os espectros foram calculados com o modelo químico B3LYP/6-31G* utilizando diferentes fatores de escala para vibrações no plano e fora do plano.

Um estudo sobre o espectro IR usando B3LYP/6-31G** foi realizado por Bieńko et al. (ABKOWICZ-BIEŃKO *et al.*, 1999) onde afirmaram que esse método evidentemente é capaz de prever satisfatoriamente frequências vibracionais de oNF.

Buemi (BUEMI, 2002) centrou-se na ligação de hidrogênio intramolecular de oNF, entre outras moléculas, na fase gasosa e em solução aquosa, usando DFT-B3LYP/6-31G** e o método PCM (*Polarizable Continuum Model*). De acordo com o autor, nenhuma variação particularmente importante foi revelada nos parâmetros geométricos com respeito aqueles obtidos na fase gasosa e em solução, mas na densidade de carga líquida sim. Valores teóricos obtidos para o momento de dipolo foi comparado com o valor experimental de aproximadamente 4 Debye.

Com o objetivo de estudar as reações foto ou termo-induzidas de oNF, Chen e Chieh (CHEN; CHIEH, 2003) utilizando o modelo B3LYP/6-31G* investigaram a geometria e alguns esquemas de reações. Seus resultados se mostraram consistentes e com uma variação insignificante nos comprimentos de ligação calculados com B3LYP/6-31G** por Buemi (BUEMI, 2002).

Além dos trabalhos anteriores citados, Ando (ANDO, 2005) em sua dissertação de mestrado, utilizou as técnicas de espectroscopia eletrônica, vibracional (IR e Raman) e Raman Ressonante para caracterização das propriedades de transferência de carga intramolecular (CT) em alguns nitroderivados, inclusive em oNF. Obteve a caracterização de grupos cromofóricos envolvidos na CT entre vários substituintes e suas posições relativas.

Nagaya et al. (NAGAYA *et al.*, 2006) estudaram a fotoreação de oNF em baixa temperatura em matrizes de argônio. Uma banda em 3230 cm^{-1} foi atribuída ao modo vibracional de estiramento de OH, onde esta banda mostra ampliação e uma grande mudança no número de onda baixo dos modos livres de estiramento OH. Isto se deve a ligação de hidrogênio intramolecular entre os grupos nitro e hidroxil. As bandas 1548 e 1342 cm^{-1} também mostram ampliação devido a ligação de hidrogênio. Estes resultados, segundo os

autores são consistentes com a análise vibracional do espectro IR feito por (SCHREIBER *et al.*, 1995).

Também Wang *et al.* (WANG *et al.*, 2006) estudaram o espectro Raman Ressonante em solução de ciclo-hexano. Os autores utilizaram como base o modelo químico B3LYP/6-31+G(df,pd) para análise da geometria e energias de transição eletrônica. Apresentaram o espectro de absorção, frequências vibracionais consistentes com o experimental apresentado por eles.

No trabalho desenvolvido por Paschoal *et al.* (PASCHOAL *et al.*, 2010) novos conjuntos de base para algumas moléculas foram propostos, inclusive para a molécula de oNF. Segundo os autores, além das propriedades elétricas, as geometrias foram bem descritas com baixo custo computacional.

Propriedades óticas não lineares e lineares de oNF foram calculadas em fase gasosa usando os cálculos HF, MP2 e MP4 e, cálculos DFT com os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP, no trabalho de Urdaneta (URDANETA *et al.*, 2010). As bases utilizadas foram 6-31+G(d,p), 6-311+G(3d,3p) e conjuntos de base Sadlej. Segundo os autores o uso dos métodos MP2 e DFT/B3LYP associados à base 6-31+G(d,p) mostrou-se apropriada para prever propriedades óticas qualitativamente de moléculas orgânicas com característica “*push-pull*”, desde que seja considerado os efeitos solvente ou dependência da frequência. Para moléculas isoladas, maiores efeitos de correlação devem ser considerados para melhor prever propriedades NLO. Mostraram também que o modelo químico MP4/Sadlej pode ser considerado equivalente à abordagens mais sofisticadas, tal como CCSD. Ainda segundo os autores, poucos trabalhos experimentais e teóricos tem sido publicados para propriedades óticas lineares e não lineares de isômeros de nitrofenol. Além disso, demonstram que a contribuição eletrônica estática, conhecida como a resposta ótica não linear intrínseca da densidade de carga eletrônica, é a parte determinante para a propriedade ótica não linear macroscópica.

Guthmuller (GUTHMULLER, 2011) investiga teoricamente as intensidades Raman Ressonante de oNF com o objetivo qualificar a acurácia dos gradientes dos estados excitados calculados com as abordagens DFT e CC2. Concluiu que os funcionais B3LYP e B2PLYP fornecem melhores estimativas sobre as propriedades do estado fundamental, enquanto CC2 apresenta significativamente menos acurácia no cálculo de frequências vibracionais e coordenadas normais. Associando o campo de força de B3LYP com funcionais de troca e correlação incluindo dupla troca HF (M06-2X) ou incluindo correções de longo alcance (CAM-B3LYP) observou melhor acurácia em seus cálculos. Para corrigir as frequências harmônicas e o tratamento aproximado de correlação eletrônica, as frequências calculadas foram escaladas por diferentes fatores, que varia para cada modelo químico usado. Além disso, os efeitos do solvente ciclo-hexano sobre as propriedades do estado fundamental foram tratadas com o formalismo do modelo contínuo polarizável (PCM).

O trabalho desenvolvido por Thomas et al. (THOMAS *et al.*, 2013) sugere uma nova abordagem para o estudo Raman Ressonante e usam a molécula oNF para isso. As geometrias e as vibrações no estado fundamental foram calculadas com DFT usando os funcionais PBE, BLYP, PBEO e B3LYP com a base 6-31G**, porém B3LYP mostrou-se mais eficaz.

Ernst et al. (ERNST *et al.*, 2015) estudaram o mecanismo de fotólise ² de oNF. Um dos resultados obtidos é o espectro de absorção medido na fase gasosa, como também os espectros em solução de n-hexano, em água e clorofórmio.

Dixit e Yadav (DIXIT; YADAV, 2015) investigaram características vibracionais experimentalmente e utilizando o modelo químico B3LYP/6-311++G(d,p). Também estudaram a polarizabilidade isotrópica e a primeira hiperpolarizabilidade total além de algumas características termo-moleculares.

Algumas observações foram feitas a respeito de características dos modelos químicos apresentados anteriormente, as quais poderiam ser modificadas, e então foram tomadas como base para o desenvolvimento das abordagens propostas nesse trabalho.

Conforme apresentado, o modelo de Borisenko et al. (BORISENKO *et al.*, 1994) em um dos seus modelos químicos considerados - HF/6-31G* - para prever parâmetros geométricos foram melhor descritos em 1998, por Chen et al. (CHEN *et al.*, 1998), isto mostra a relevância de se estudar modelos químicos iguais ou análogos juntamente com avanços computacionais e, obter resultados ainda mais confiáveis para prever propriedades com maior acurácia.

A afirmação de Bieńko et al. (ABKOWICZ-BIEŃKO *et al.*, 1999) sobre a eficácia do modelo químico B3LYP/6-31G** para prever frequências vibracionais motivou a escolha deste modelo nos cálculos a serem realizados neste trabalho.

A discussão sobre o uso do PCM por Buemi (BUEMI, 2002) incentivou a aplicação deste modelo para o estudo do efeito solvente. No entanto, percebido que os valores obtidos por PCM eram similares aos obtidos por CPCM (*conductor-like PCM*), optou-se por CPCM. Esta escolha se deu também devido a CPCM ter uma implementação mais completa baseada em PCM e devido à sua acurácia, (COSSI *et al.*, 2003).

Segundo (BARONE; COSSI, 1998) e (COSSI *et al.*, 2003) entre várias abordagens propostas para descrição do efeito solvente no nível de teoria *ab initio*, modelos contínuos são mais populares devido a sua flexibilidade e eficiência. Em tais modelos o soluto rodeado por moléculas de solvente, pertencente a primeira camada de solvatação, é colocado em uma cavidade cercada por um contínuo polarizável, cujo campo de reação modifica a energia e as propriedades do soluto. Nos mais avançados modelos *ab initio*, por exemplo

²Dissociação molecular provocada por absorção de fótons ou decomposição química.

PCM, as cavidades são da forma molecular e o campo de reação é descrito em termos das cargas de polarização ou fatores do campo de reação incluídos na Hamiltoniana do soluto.

Na abordagem CPCM o soluto está localizado em uma cavidade formada por esferas centradas sobre os átomos ou grupos atômicos. A constante dielétrica dentro da cavidade é a mesma que no vácuo e, fora da cavidade, a constante dielétrica é a do solvente desejado, por exemplo $\epsilon = 78,4$ na água. A diferença principal entre este modelo e PCM é que o modelo CPCM trata o solvente como um condutor e não como um dielétrico. O campo de reação do CPCM é devido a carga de polarização espalhada sobre a superfície da cavidade. Além disso, simplifica equações que conseqüentemente faz decrescer o custo computacional.

A matriz de Fock (e KS) é corrigida por termos CPCM. Isto resulta numa polarização da densidade eletrônica do soluto. Esta polarização tem efeito direto sobre todas as propriedades eletrônicas, distribuição de carga, momento de dipolo, população de spin e, assim por diante.

De acordo com Chen e Chieh (CHEN; CHIEH, 2003), a geometria obtida com o modelo B3LYP/6-31G* é similar à geometria encontrada utilizando o modelo químico B3LYP/6-31G**, no trabalho de Buemi (BUEMI, 2002). Também Kovács et al. (KOVÁCS *et al.*, 1998) utilizaram B3LYP/6-31G*, mas para análise vibracional. Então, será feita uma comparação das frequências calculadas em relação às frequências vibracionais experimentais fornecidas em Kovács et al. (KOVÁCS *et al.*, 1998).

No trabalho desenvolvido por Ando (ANDO, 2005), por sua vez, apresenta espectros IR, Raman e de UV-Vis obtidos na fase sólida e em solução, na faixa de frequência 400-1700 cm^{-1} para IR e Raman e, de 200 a 600 nm para UV-Vis, com características semelhantes às que se encontram, geralmente, em cálculos computacionais. Assim, serão tomados como um padrão de comparação para os resultados obtidos com as modelagens propostas.

Os demais trabalhos discutidos anteriormente, de 2006 a 2015, colaboraram para escolha dos métodos CAM-B3LYP, M06-2X, MP2 e, a confirmação da utilização de B3LYP. Também, as afirmações feitas no trabalho de Urdaneta et al. (URDANETA *et al.*, 2010) fez com que esse trabalho focasse no efeito solvente no lugar da dependência da frequência e utilizasse DFT e MP2. Estas afirmações são: sobre B3LYP e MP2 serem métodos que decrevem bem propriedades de moléculas orgânicas, desde que seja considerado o efeito solvente ou dependência da frequência e, que a contribuição eletrônica estática é a parte determinante para a propriedade ótica não linear macroscópica. Além disso, não apenas esses últimos trabalhos, mas os anteriores citados também, motivaram a escolha pelos solventes: água, ciclo-hexano, clorofórmio e tetracloreto de carbono.

Em geral, a determinação experimental de propriedades elétricas é uma tarefa não trivial (MILLER; BEDERSON, 1988; WARD; MILLER, 1979) e portanto, métodos teóricos

baseados na teoria de mecânica quântica tem se tornado uma alternativa útil e eficiente para vencer essa dificuldade que torna menos atrativo o estudo dessas propriedades aos experimentalistas, (LIU; DYKSTRA, 1987; SEKINO; BARTLETT, 1993; SPACKMAN, 1989). Vários autores obtiveram sucesso com o cálculo para essas propriedades, apresentadas em uma série de trabalhos, (SADLEJ, 1988; SADLEJ, 1991b; SADLEJ, 1991a; SADLEJ, 1992; SADLEJ; URBAN, 1991), com novos conjuntos de base obtidos de métodos de polarização, apropriados para o cálculo de propriedades elétricas de moléculas pequenas.

Assim, como metodologia para o estudo de oNF, foram sugeridos vinte modelos químicos, utilizando os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e o método MP2 com as bases 6-31G**, 6-31+G**, 6-31+G(df,pd), a base de Sadlej pVTZ e a base aug-cc-pVDZ. Cada modelo químico é aplicado sobre oNF na fase gasosa e, nos meios solventes - água; ciclo-hexano; clorofórmio e tetracloreto de carbono.

No presente estudo, espectros de IR, Raman, UV-Vis e valores das frequências vibracionais observadas são apresentadas. Além disso, foi incluído o cálculo de propriedades elétricas tais como momento de dipolo e as energias de gap; também a polarizabilidade e a hiperpolarizabilidade de primeira ordem, que são propriedades pouco trabalhadas na literatura, porém muito importantes em diversas aplicações. Resultados dos cálculos computacionais são tabulados e comparados com dados experimentais e teóricos encontrados na literatura.

2.2 Metodologia computacional

A geometria do estado fundamental, frequências vibracionais harmônicas e propriedades elétricas lineares e não lineares do estado fundamental foram obtidas utilizando um software de modelagem molecular por meio do método HF, da teoria do funcional da densidade (DFT) e o método Møller Plesset em segunda ordem (MP2). Para obtenção dos espectros UV-Vis foram utilizados os métodos TDDFT (*DFT dependente do tempo*) e TDHF (*Hartree Fock dependente do tempo*).

Buscando um compromisso entre qualidade do conjunto de base e custo computacional, neste trabalho, encontrou-se boa relação custo benefício no uso das bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ, além da base aug-cc-pVDZ.

Tem-se que 6-31G(d,p) é uma base onde seis funções gaussianas são usadas para descrever elétrons mais internos e, duas funções gaussianas para os elétrons de valência, além disso, funções de polarização tipo d são utilizadas para átomos mais pesados e tipo p para hidrogênio. No caso da base 6-31+G(d,p) acrescenta-se uma função difusa (sp) que é usada para todos os átomos menos hidrogênio. Assim, 6-31+G(df,pd) difere das duas anteriores no sentido de apresentar mais uma função tipo f para descrever átomos mais

pesados e tipo d para os hidrogênios. Já a base aug-cc-pVDZ possui duas funções para descrever os elétrons de valência, tipo s e p sobre átomos de hidrogênio e, d, p, e s sobre os demais átomos em estudo. Por fim, Sadlej pVTZ é uma base que possui três funções gaussianas que descrevem elétrons de valência além de funções de polarização. Uma diferença da base aug-cc-pVDZ está na adição de mais uma função tipo s para átomos pesados.

Os cálculos DFT foram realizados com os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X em associação com as bases citadas anteriormente. Para equiponderar a falta de anarmonicidade e o tratamento aproximado de correlação eletrônica, as frequências harmônicas obtidas com B3LYP em associação com as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ foram escaladas pelos fatores 0,961; 0,964; 0,972; 0,969; respectivamente. As frequências obtidas com CAM-B3LYP e M06-2X em combinação com a base 6-31G(d,p) foram escaladas pelo fator 0,950. Por fim, para o método MP2 com as bases 6-31G(d,p), 6-31+g(d,p), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ os fatores de escala utilizados foram 0,937; 0,941; 0,962 e 0,959; respectivamente. Esses fatores foram obtidos de *Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database* e artigos estudados.

O funcional B3LYP é tradicionalmente usado e é considerado um funcional híbrido GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Isto significa que a representação do potencial de troca e correlação depende da densidade eletrônica local e do gradiente da densidade de carga local e, híbrido, porque combina aproximações GGA para a parte de correlação e termos de HF e DFT para os termos de troca, entretanto, tal procedimento implica na adoção de parâmetros para cada termo, cuja determinação deve concordar com dados experimentais. De fato, este funcional fornece bons resultados para muitas propriedades, principalmente quando se trata do estado fundamental. Quando a descrição de uma propriedade está relacionada com estados excitados este cálculo pode não ser o mais indicado.

Também o funcional CAM-B3LYP é um funcional híbrido GGA, combina qualidades híbridas de B3LYP e parâmetros de correções de longo alcance. A ideia central é a divisão do potencial externo em termos de correções curtas e de longo alcance. Dessa forma pode contribuir para uma melhor descrição do sistema, (YANAI *et al.*, 2004a).

Já o funcional M06-2X é considerado um funcional global híbrido meta-GGA. Este método é um funcional em que a densidade eletrônica é afetada por um domínio ao redor da posição do elétron (não local). Tem-se que o potencial de troca e correlação não é apenas a soma do potencial de troca HF e energia de correlação, mas resumindo, a diferença em M06-2X está na consideração do dobro da quantidade de troca HF (2X), e está parametrizado apenas para não metais, (ZHAO; TRUHLAR, 2007).

Sabe-se que o cálculo da energia de gap fundamental (calculado a partir das energias dos orbitais HOMO (em inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest*

Unoccupied Molecular Orbital) ou a partir da diferença do potencial de ionização e elétron afinidade da molécula, (BURKE, 2012) por funcionais locais (LDA) e semi-locais (GGA) subestimam a banda gap enquanto Hartree-Fock superestima, (TRAN; BLAHA, 2009), (FLORES *et al.*, 2013), (SHAM; SCHLUTER, 1983). Principalmente duas características são importantes para uma boa descrição dessa propriedade: a ausência de auto-interação e; uma descrição correta de elétrons mais distantes, ou seja, do potencial de longo alcance (LR), (FABER *et al.*, 2016).

O método MP2 requer um cálculo HF seguido de correções na energia pela correlação Møller-Plesset (MOLLER; PLESSET, 1934), truncada em segunda ordem (GORDON; POPLE, 1988). Desse modo propriedades dependentes da contribuição de troca HF serão estimadas com maior precisão. Tem-se que o popular funcional B3LYP possui 20% de troca HF, o que possivelmente o limita de calcular todas as propriedades eletrônicas precisamente. Aumentando esta quantidade pode-se melhorar o gap fundamental mas, prejudicar algumas propriedades do estado fundamental, (BREDOW; GERSON, 2000), (MUSCAT *et al.*, 2001). O funcional M06-2X possui 54% de troca HF, muito maior que em B3LYP. Já a segunda característica é trabalhada no funcional CAM-B3LYP, que possui 65% de LR contra 19% para B3LYP. Logo, estes funcionais podem melhor descrever a energia de gap fundamental, porém não da forma ideal.

Além do estudo em fase gasosa, os efeitos dos solventes sobre as propriedades do estado fundamental e, na reotimização da estrutura na presença dos solventes, foram calculados usando o modelo de solvatação CPCM.

Todos os modelos químicos propostos foram testados, além da verificação de alguns modelos apresentados nos artigos citados anteriormente. Os dados utilizados para comparação foram extraídos principalmente dos trabalhos de - Borisenko *et al.* (1994) usado na comparação de parâmetros estruturais; Urdaneta *et al.* (2010) e Paschoal *et al.* (2010) para comparação de propriedades óticas lineares e não lineares; Kovács *et al.* (1998), Ando (2005), Wang *et al.* (2006), Guthmuller (2011), Dixit e Yadav (2015) e Ernst *et al.* (2015) utilizados na comparação de espectros de absorção UV-Vis, Raman e IR, em fase gasosa, em solução ou sólida quando disponíveis, entre outras propriedades elétricas.

Todos os cálculos foram realizados no software de modelagem de estrutura eletrônica GAUSSIAN 09 (FRISCH *et al.*, 2009).

Em todos os modelos químicos apresentados anteriormente, onde é solicitada a otimização da geometria, frequências e polarizabilidades, mesmo que usada a diferenciação numérica, a mesma rotina computacional geral é empregada. Uma rotina de duas fases é utilizada.

A primeira fase inclui a leitura da geometria inicial, a otimização utilizando o algo-

ritmo de Berny ³, cálculos de simetria molecular, a obtenção de orbitais iniciais e, resolve iterativamente as equações SCF.

A segunda fase invoca novamente o processo de otimização, onde o gradiente inicial será examinado e uma nova estrutura será escolhida se necessário. Essa nova geometria segue uma sequência que avalia integrais, funções de onda, gradientes e, recalcula as equações SCF. Se numa próxima análise a geometria converge, há uma determinação da simetria dos orbitais, a realização da análise populacional e relacionados, se assim for solicitada. Se a geometria ainda não convergiu, um novo ciclo reinicia.

No caso da abordagem MP2, uma simples alteração é observada, depois da resolução das equações SCF, na primeira fase, um cálculo das energias pós SCF e termos gradiente é realizado.

Quando um campo elétrico interage com uma molécula um deslocamento de carga induz uma polarização. A polarização molecular pode ser descrita em termos da susceptibilidade elétrica, que se relaciona com o momento de dipolo descrito por meio de uma expansão em série de Taylor das componentes do campo aplicado cujo os coeficientes são a polarizabilidade (α) e, hiperpolarizabilidades (β , γ , etc.). Experimentos são realizados sobre sistemas em fase gasosa, líquidos puros ou soluções, chamados de sistemas isotrópicos onde α , β , por exemplo, são medidos. A polarizabilidade isotrópica α_{med} é calculada por:

$$\alpha_{med} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.1)$$

onde x, y, z são direções cartesianas.

No caso da primeira hiperpolarizabilidade, diferentes cálculos podem ser realizados, (KANIS *et al.*, 1994). Por exemplo, experimentos EFISH (*electric field induced second-harmonic generation*) consideram apenas as componentes ao longo da direção do momento de dipolo e calculam o chamado β_{vec} , dado por

$$\beta_{vec} = \sum_{i=1}^3 \frac{\mu_i \beta_i}{\mu_{tot}} \quad (2.2)$$

onde

$$\beta_i = \beta_{iii} + \sum_{i \neq k} (\beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kki}) \quad (2.3)$$

em que i, j são componentes nas direções cartesianas x, y, z . E $\mu_{tot} = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$, com μ_i componente i do momento de dipolo.

Ou ainda, a primeira hiperpolarizabilidade quadrática intrínseca total pode ser calcu-

³Mais informações na página do software Gaussian09 na internet.

lada, ou seja:

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (2.4)$$

com β_i , $i \in \{x, y, z\}$ dado na equação 2.3.

Tem-se que $\beta_{vec} = \beta_{tot}$ quando a transferência de carga é unidimensional e paralela ao momento de dipolo (KANIS *et al.*, 1994).

Em todos os modelos químicos estudados α_{med} em unidade atômica e $\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$ são calculados. Além disso, o momento de dipolo total (μ_{tot}) em Debye e a energia de gap fundamental (diferença LUMO-HOMO) em eV .

3 Resultados e discussão

Neste capítulo será feita uma discussão a respeito de alguns parâmetros geométricos, espectros vibracionais, propriedades elétricas lineares e não lineares, da molécula 2-nitrofenol (oNF) na fase gasosa e em meio solvente como a água, o ciclo-hexano, clorofórmio e tetracloreto de carbono.

3.1 A molécula de 2-nitrofenol em fase gasosa

3.1.1 Parâmetros geométricos da molécula oNF

A estrutura molecular otimizada de oNF foi obtida utilizando o programa Gaussian 09. Os parâmetros estruturais otimizados tais como alguns comprimentos de ligação e alguns ângulos são apresentados nas figuras 3.1 a 3.4, mantendo o método e variando as bases e vice-versa (dados complementares podem ser encontrados nos Apêndices). Dos valores teóricos calculados para a molécula isolada na fase gasosa é visto que muitos dos comprimentos de ligação são levemente diferentes comparados aos resultados experimentais da molécula. Comparando ângulos e comprimentos de ligação, pode-se dizer que o método MP2 apresentou melhores resultados em relação aos métodos da DFT, porém próximos. Os parâmetros geométricos representam uma boa aproximação e estes são as bases para o cálculo de outros parâmetros, tal como frequência vibracional. Deste modo, um critério para discussão dos resultados foi adotado considerando o número de frequências vibracionais com variação maior que 20 cm^{-1} entre as calculadas pelos 20 modelos químicos propostos e as frequências experimentais obtidas de Kovács et al. (1998). Isto é, os resultados presentes neste capítulo são aqueles onde foi obtido o menor e o maior número de frequências vibracionais com variação maior que 20 cm^{-1} e, quando alguma outra consideração for usada, esta será evidenciada. Os espectros IR e Raman calculados são dados nas figuras 3.5 a 3.8 e, os de UV-Vis são apresentados nas figuras 3.9 a 3.10.

Os parâmetros geométricos utilizados para comparação foram selecionados do trabalho de Borisenko et al. (1994) uma vez que os dados apresentados por Iwasaki e Kawano (1978) apresentaram maior variação com os valores calculados. Além disso, a principal razão da

escolha foi utilizar o trabalho mais recente. Os resultados são mostrados em gráficos de linha.

Entre os modelos químicos que apresentam fatores de escala, tanto B3LYP quanto CAM-B3LYP associados à base 6-31G(d,p) exibiram o menor número de frequências vibracionais com variação acima de 20 cm^{-1} . Como geralmente o método B3LYP é mais discutido fez-se a opção pela exposição dos resultados obtidos sobre a geometria com o método CAM-B3LYP. O método MP2 apesar de mostrar, no geral, a menor variação na geometria de oNF, apresentou, associado a 6-31+G(d,p), o maior número de frequências vibracionais com variação acima de 20 cm^{-1} . Por este motivo, a seguir serão discutidos os métodos CAM-B3LYP e MP2 associados às cinco bases em estudo e, as bases 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p) variando os métodos. Isto é feito para que o efeito base e o efeito método possam ser observados. O efeito base (método) é a observação de como e quanto a mudança de base (método) influencia nas características de oNF.

O gráfico de linhas 3.1 apresenta a diferença absoluta nos comprimentos de ligação (em angstrom) e a diferença absoluta angular (em graus) entre os valores experimentais e os calculados utilizando o método CAM-B3LYP associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Cada átomo é representado pela letra que o retrata na tabela periódica seguido de um número, essa nomenclatura é utilizada para facilitar a comparação. Neste gráfico observa-se que todos os modelos apresentaram uma diferença absoluta de no máximo 0,030 angstrom. Esse máximo se deve principalmente à ligação O7-C1 (isto é, o oxigênio de nomenclatura O7 ligado ao carbono com nomenclatura C1) seguida da ligação O10-N8 com as maiores diferenças comparadas às experimentais. No anel aromático, as diferenças não ultrapassam 0,011 angstrom. As maiores variações que ocorrem em O7-C1 e N8-C2 se estende às ligações que seguem ligadas a esses átomos.

Observa-se que CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) e CAM-B3LYP associado à base aug-cc-pVDZ exibiram menor diferença na ligação O7-C1 enquanto que CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) e CAM-B3LYP associado à base 6-31+G(df,pd) apontam menor diferença na ligação O10-N8. O modelos químicos CAM-B3LYP/6-31+G(df,pd), CAM-B3LYP/6-31G(d,p) apresentaram uma maior variação nas seguintes ligações: C2-C1, C3-C2, C6-C5 e H12-C3. Considerando todas as ligações apresentadas, pode-se dizer com relação às mudanças de base, que os comprimentos de ligação variam levemente.

No gráfico, da diferença absoluta angular entre os valores experimentais e os calculados utilizando o funcional CAM-B3LYP, observa-se que os ângulos C4-C3-C2 (o ângulo formado pelo átomo de carbono 4, chamado C4, ligado ao átomo de carbono 3, C3, ligado ao carbono 2, C2), C6-C5-C4, O10-N8-C2 e H11-O7-C1 apresentaram maior variação, mas não ultrapassando 3,5 graus. Porém, nos mesmos ângulos, a diferença entre as bases é pequena, como pode ser notado.

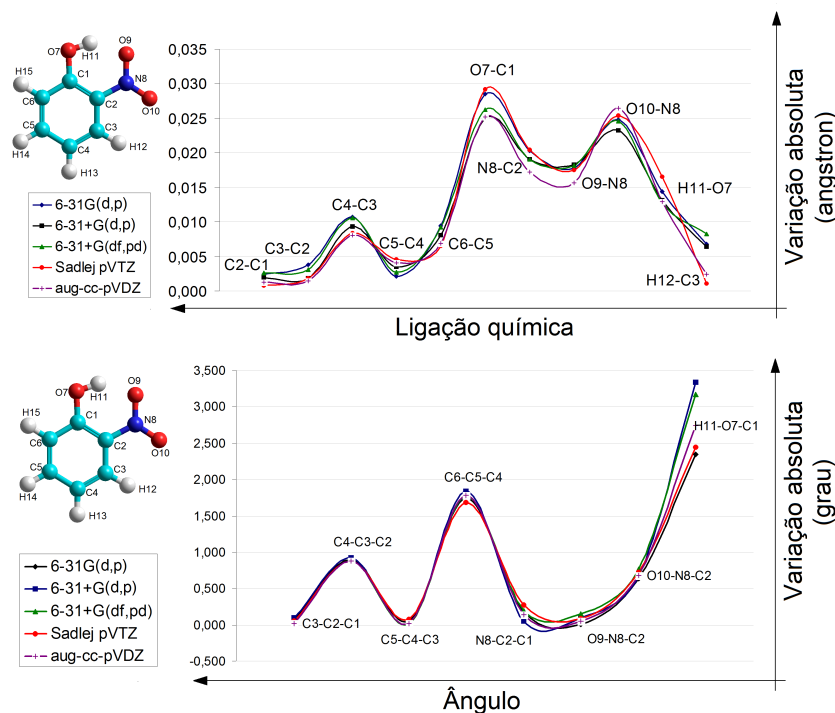


FIGURA 3.1 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - CAM-B3LYP.

Apesar do ângulo C5-C4-C3 ter sido um dos ângulos mais bem representado em todas as bases, pode-se observar uma variação significativa entre uma base e outra. No entanto, essa característica não se mantém em todos os ângulos exibidos. De modo geral, o modelo químico CAM-B3LYP/6-31G(d,p) apresenta a menor variação total (a soma de todas as variações) nos comprimentos de ligação e ângulos considerados.

A variação absoluta referente aos comprimentos de ligação e variação angular, tratados com o método MP2, são exibidos na figura 3.2. De acordo com a figura, pode-se dizer que os valores calculados são mais próximos dos valores experimentais em relação aos obtidos por CAM-B3LYP, pois com o funcional CAM-B3LYP cinco comprimentos de ligação variaram acima de 0,015 enquanto que com o método MP2 apenas dois. Também a variação entre as bases é maior. O único comprimento que se destaca com uma variação acima de 0,030 angstrom é o da ligação entre O9 e N8; e acima de 0,015, a ligação H11-O7 quando a base Sadlej pVTZ é usada. Todos os outros comprimentos de ligação diferem em menos de 0,015 angstrom. Observa-se que o método MP2 apresentou uma variação menor que 0,006 angstrom na ligação O10-N8 para todas as bases e, especificamente para o modelo químico MP2/aug-cc-pVDZ, uma variação menor que 0,005 na ligação O7-C1. Logo, enquanto estas ligações apresentaram a maior variação quando o funcional CAM-B3LYP foi usado, essas foram melhor representadas pelo método MP2.

Nota-se que a utilização da base aug-cc-pVDZ, seguida da Sadlej pVTZ, produzem a maior variação nos comprimentos de ligação do anel aromático. No entanto, a utilização da base aug-cc-pVDZ melhora a representação da ligação O7-C1 enquanto as outras bases

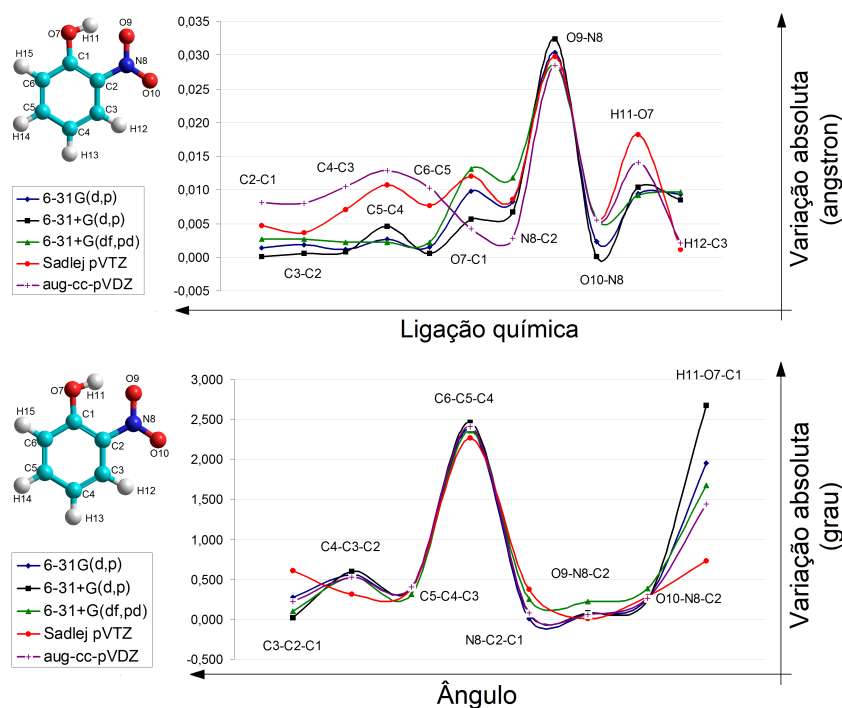


FIGURA 3.2 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - MP2.

aumentam a diferença entre os valores calculados e o experimental. Ainda, a utilização da base 6-31+G(d,p) merece destaque uma vez que dispõe a menor variação em cinco ligações.

Agora, sobre a diferença absoluta angular utilizando o método MP2, nota-se que os ângulos C6-C5-C4 e H11-O7-C1 apresentaram maior variação, mas não ultrapassando 3 graus. A base 6-31+G(d,p) fornece o limitante superior desta maior variação. A melhor representação do ângulo C4-C3-C2 é obtida com a base Sadlej pVTZ e, a pior representação do ângulo O9-N8-C2 é obtida com 6-31+G(df,pd). Enquanto a base Sadlej pVTZ fornece o pior resultado para o ângulo C3-C2-C1 e o melhor para H11-O7-C1, a base 6-31+G(d,p) apresenta o pior resultado para H11-O7-C1 e o melhor para C3-C2-C1. Além dessas observações, pode-se dizer que as bases forneceram resultados bastante similares entre si em relação aos dados experimentais.

Ainda sobre o ângulo C6-C5-C4, apesar de apresentar a maior variação em relação ao experimental, a diferença entre as bases é mínima. Apesar de não se observar no geral uma variação significativa na mudança de uma base e outra na variação angular, nota-se que nos ângulos C3-C2-C1, N8-C2-C1 e O9-N8-C2 o efeito da mudança de base é mais intenso. De modo geral, o modelo químico MP2/Sadlej pVTZ apresenta uma menor variação total nos comprimentos de ligação e ângulos considerados.

Uma análise dos parâmetros geométricos sob a perspectiva das bases 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p) variando os métodos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2 é feita a seguir. Os gráficos de linha sobre a diferença absoluta dos comprimentos de ligação (angstrom) e a

variação angular entre os valores experimentais e calculados são apresentados nas figuras 3.3 a 3.4.

Na figura 3.3, nota-se que nos comprimentos de ligação onde o método B3LYP apresenta melhores resultados, exceto na ligação N8-C2, os métodos CAM-B3LYP e M06-2X resultam no contrário. Já o método MP2 apesar de mostrar-se como melhor opção, devido a obtenção de dados com maior proximidade em relação aos dados experimentais, ainda as ligações O9-N8 e H12-C3 são os piores resultados entre todos produzidos na utilização dos demais métodos.

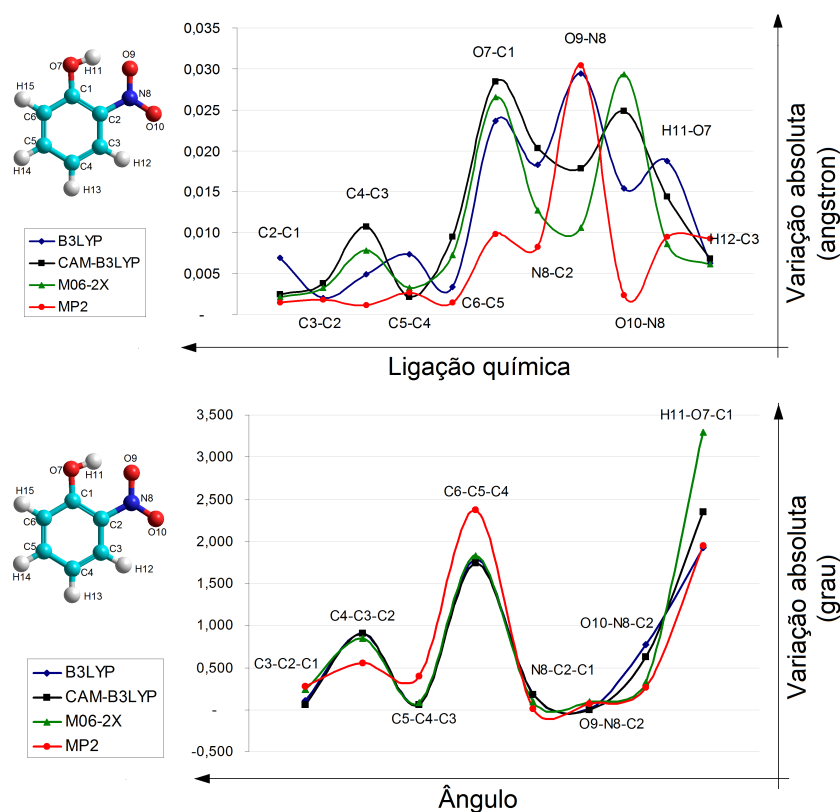


FIGURA 3.3 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - 6-31G(d,p).

Pode-se notar que a mudança na metodologia resulta em maiores alterações na geometria que a mudança de base observada anteriormente.

Pode-se notar que o método MP2 fornece a maior variação em relação ao dado experimental para o ângulo C6-C5-C4, aproximadamente 2,37 graus. No entanto, MP2 fornece a melhor representação em C4-C3-C2 com uma diferença de 0,55 grau em relação ao experimental. Nota-se que a maior diferença total é fornecida pelo método M06-2X para o ângulo H11-O7-C1, aproximadamente 3,29 graus. Exceto para MP2, os valores fornecidos pelos métodos foram por volta de 0,07 grau de diferença em relação ao experimental para o ângulo C5-C4-C3. A diferença encontrada no cálculo do ângulo N8-C2-C1 não ultrapassa 0,17 grau e para O9-N8-C2, todos os métodos apresentaram valores abaixo de 0,09 grau. Também, para o ângulo C3-C2-C1 a diferença obtida foi de 0,27 grau, sendo o método

MP2 responsável pelo limitante superior da variação. Apesar de CAM-B3LYP ter apresentado menores variações nos ângulos C5-C4-C3, O9-N8-C2, no geral, pode-se afirmar que B3LYP fornece os melhores resultados. Isto é, B3LYP apresenta a menor variação com relação aos dados experimentais, considerando ligações e ângulos calculados.

A figura 3.4 apresenta a variação absoluta entre os dados experimentais e calculados para os comprimentos de ligação e variação angular, mantendo-se fixa a base 6-31+G(d,p). Pode-se notar que em sete das onze ligações consideradas, o método MP2 apresentou melhores resultados. No entanto, em geral o método B3LYP e MP2 são equivalentes, no sentido de que quando a diferença com o experimental aumenta na utilização de um dos métodos, esse aumento é observado também para o outro. Isto também pode ser notado entre os métodos CAM-B3LYP e M06-2X.

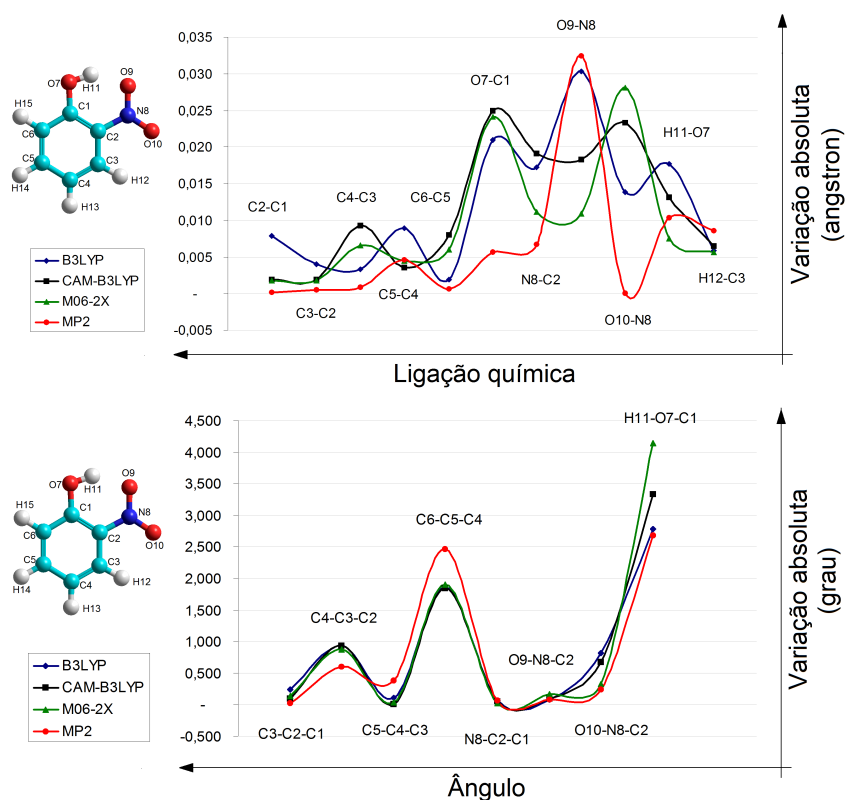


FIGURA 3.4 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - 6-31+G(d,p).

Pode-se notar, pela figura 3.4, que entre os resultados apresentados pelo método MP2, a maior variação em relação ao dado experimental é obtida para o ângulo H11-O7-C1, aproximadamente 2,6 graus. No entanto, a melhor representação ocorre para C3-C2-C1 com uma diferença de 0,017 grau em relação ao experimental. Nota-se que a maior discrepância total é fornecida pelo método M06-2X para o ângulo H11-O7-C1, aproximadamente 4,14 graus. Exceto para MP2, os valores fornecidos pelos métodos foram abaixo de 0,1 grau de alteração em relação ao experimental para o ângulo C5-C4-C3. A alteração encontrada no cálculo do ângulo N8-C2-C1 não ultrapassa 0,07 grau e para O9-N8-C2,

TABELA 3.1 – Média de variação, MAD e MAX sobre comprimentos de ligação.

	C2-C1	C3-C2	C4-C3	C5-C4	C6-C5	O7-C1	N8-C2	O9-N8	O10-N8	H11-O7	H12-C3
erro exp.^a	0,012	0,016	0,020	0,027	0,021	0,009	0,005	0,009	0,009	0,012	0,007
6-31G(d,p)											
B3LYP	0,007	0,002	0,005	0,007	0,003	0,024	0,018	0,029	0,015	0,019	0,006
CAM-B3LYP	0,002	0,004	0,011	0,002	0,009	0,028	0,020	0,018	0,025	0,014	0,007
M06-2X	0,002	0,003	0,008	0,003	0,007	0,027	0,013	0,011	0,029	0,009	0,006
MP2	0,001	0,002	0,001	0,003	0,001	0,010	0,008	0,030	0,002	0,009	0,009
Média	0,003	0,003	0,006	0,004	0,005	0,022	0,015	0,022	0,018	0,013	0,007
MAD^b	0,002	0,001	0,003	0,002	0,003	0,006	0,004	0,008	0,009	0,004	0,001
MAX^b	0,007	0,004	0,011	0,007	0,009	0,028	0,020	0,030	0,029	0,019	0,009
6-31+G(d,p)											
B3LYP	0,008	0,004	0,003	0,009	0,002	0,021	0,017	0,030	0,014	0,018	0,006
CAM-B3LYP	0,002	0,002	0,009	0,004	0,008	0,025	0,019	0,018	0,023	0,013	0,006
M06-2X	0,002	0,002	0,007	0,005	0,006	0,024	0,011	0,011	0,028	0,007	0,006
MP2	0,000	0,001	0,001	0,005	0,001	0,006	0,007	0,032	0,000	0,010	0,009
Média	0,003	0,002	0,005	0,005	0,004	0,019	0,014	0,023	0,016	0,012	0,007
MAD	0,002	0,001	0,003	0,002	0,003	0,007	0,005	0,008	0,009	0,003	0,001
MAX	0,008	0,004	0,009	0,009	0,008	0,025	0,019	0,032	0,028	0,018	0,009
6-31+G(df,pd)											
B3LYP	0,007	0,003	0,005	0,008	0,003	0,022	0,017	0,030	0,015	0,017	0,008
CAM-B3LYP	0,003	0,003	0,011	0,003	0,009	0,026	0,019	0,018	0,025	0,013	0,008
M06-2X	0,003	0,003	0,008	0,004	0,007	0,026	0,011	0,011	0,030	0,008	0,007
MP2	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,013	0,012	0,029	0,006	0,009	0,010
Média	0,004	0,003	0,006	0,004	0,005	0,022	0,015	0,022	0,019	0,012	0,008
MAD	0,002	0,000	0,003	0,002	0,003	0,004	0,003	0,007	0,008	0,003	0,001
MAX	0,007	0,003	0,011	0,008	0,009	0,026	0,019	0,030	0,030	0,017	0,010
Sadlej pVTZ											
B3LYP	0,009	0,004	0,003	0,010	0,000	0,025	0,019	0,029	0,016	0,020	0,001
CAM-B3LYP	0,001	0,002	0,008	0,005	0,007	0,029	0,020	0,017	0,025	0,017	0,001
M06-2X	0,001	0,002	0,006	0,005	0,005	0,027	0,013	0,011	0,029	0,011	0,001
MP2	0,005	0,004	0,007	0,011	0,008	0,012	0,009	0,030	0,006	0,018	0,001
Média	0,004	0,003	0,006	0,008	0,005	0,023	0,015	0,022	0,019	0,016	0,001
MAD	0,003	0,001	0,002	0,003	0,002	0,006	0,004	0,008	0,008	0,003	0,000
MAX	0,009	0,004	0,008	0,011	0,008	0,029	0,020	0,030	0,029	0,020	0,001
aug-cc-pVDZ											
B3LYP	0,008	0,004	0,002	0,009	0,001	0,020	0,015	0,027	0,017	0,017	0,002
CAM-B3LYP	0,001	0,001	0,008	0,004	0,007	0,025	0,017	0,016	0,026	0,013	0,002
M06-2X	0,001	0,001	0,005	0,005	0,005	0,024	0,010	0,009	0,031	0,008	0,002
MP2	0,008	0,008	0,011	0,013	0,010	0,004	0,003	0,029	0,006	0,014	0,002
Média	0,005	0,004	0,007	0,008	0,006	0,018	0,011	0,020	0,020	0,013	0,002
MAD	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,007	0,005	0,008	0,009	0,003	0,000
MAX	0,008	0,008	0,011	0,013	0,010	0,025	0,017	0,029	0,031	0,017	0,002

^a Borisenko *et al.*,1994^b Desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre os comprimentos de ligação.

todos os métodos apresentaram valores abaixo de 0,17 grau. Também, para o ângulo C3-C2-C1 a diferença obtida foi de 0,24 grau, sendo o método B3LYP responsável pelo limitante superior da variação. No geral, pode-se afirmar que MP2 fornece os melhores resultados. Isto é, MP2 apresenta a menor variação com relação aos dados experimentais, considerando ligações e ângulos calculados.

No geral, as diferenças obtidas nos parâmetros geométricos se enquadram nos limites aceitáveis encontrados na literatura. As diferenças em relação aos dados experimentais podem ser atribuídas principalmente à simulação computacional que é realizada sobre uma única molécula isolada e, nem tanto aos métodos utilizados, como pode ser observado nas tabelas 3.1 e 3.2.

TABELA 3.2 – Média de variação, MAD e MAX sobre a variação angular.

	C3-C2-C1	C4-C3-C2	C5-C4-C3	C6-C5-C4	N8-C2-C1	O9-N8-C2	O10-N8-C2	H11-O7-C1
erro exp.^a	0,5	0,8	0,8	0,9	0,7	1,0	1,0	2,2
6-31G(d,p)								
B3LYP	0,1	0,9	0,1	1,8	0,2	0,0	0,8	1,9
CAM-B3LYP	0,1	0,9	0,1	1,7	0,2	0,0	0,6	2,3
M06-2X	0,2	0,8	0,1	1,8	0,1	0,1	0,3	3,3
MP2	0,3	0,6	0,4	2,4	0,0	0,1	0,3	1,9
Média	0,2	0,8	0,1	1,9	0,1	0,0	0,5	2,4
MAD^b	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,2	0,5
MAX^b	0,3	0,9	0,4	2,4	0,2	0,1	0,8	3,3
6-31+G(d,p)								
B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,9	0,1	0,1	0,8	2,8
CAM-B3LYP	0,1	0,9	0,0	1,8	0,0	0,1	0,7	3,3
M06-2X	0,1	0,9	0,0	1,9	0,0	0,2	0,3	4,1
MP2	0,0	0,6	0,4	2,5	0,1	0,1	0,2	2,7
Média	0,1	0,8	0,1	2,0	0,1	0,1	0,5	3,2
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,2	0,5
MAX	0,2	0,9	0,4	2,5	0,1	0,2	0,8	4,1
6-31+G(df,pd)								
B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,8	0,2	0,1	0,9	2,6
CAM-B3LYP	0,0	0,9	0,0	1,8	0,2	0,2	0,8	3,2
M06-2X	0,2	0,8	0,1	1,8	0,1	0,2	0,4	3,9
MP2	0,1	0,5	0,3	2,4	0,3	0,2	0,4	1,7
Média	0,1	0,8	0,1	1,9	0,2	0,2	0,6	2,8
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,2	0,7
MAX	0,2	0,9	0,3	2,4	0,3	0,2	0,9	3,9
Sadlej pVTZ								
B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,7	0,2	0,1	0,8	2,0
CAM-B3LYP	0,0	0,9	0,1	1,7	0,3	0,1	0,7	2,4
M06-2X	0,3	0,8	0,1	1,7	0,2	0,1	0,4	3,0
MP2	0,6	0,3	0,4	2,3	0,4	0,0	0,3	0,7
Média	0,3	0,7	0,2	1,9	0,3	0,1	0,6	2,1
MAD	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0	0,2	0,7
MAX	0,6	0,9	0,4	2,3	0,4	0,1	0,8	3,0
aug-cc-pVDZ								
B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,8	0,1	0,1	0,8	2,3
CAM-B3LYP	0,0	0,9	0,0	1,8	0,1	0,1	0,7	2,7
M06-2X	0,2	0,8	0,0	1,8	0,1	0,1	0,3	3,2
MP2	0,2	0,5	0,4	2,4	0,1	0,1	0,3	1,4
Média	0,2	0,8	0,1	2,0	0,1	0,1	0,5	2,4
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,2	0,5
MAX	0,2	0,9	0,4	2,4	0,1	0,1	0,8	3,2

^a Borisenko *et al.*,1994^b Desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre a variação angular.

3.1.2 Frequências vibracionais

A molécula 2-nitrofenol é planar e pertence ao grupo de simetria C_s , consiste de 15 átomos, então possui 39 modos normais de vibração: 27 no plano e 12 fora do plano, (KOVÁCS *et al.*, 1998). Todas as vibrações são ativas no espalhamento Raman e absorção IR. No espectro Raman as vibrações no plano produzem bandas polarizadas enquanto as vibrações fora do plano, bandas despolarizadas.¹

As frequências vibracionais harmônicas, sem considerar os fatores de escala, são calculadas com os métodos DFT (B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X) e MP2 associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ, são apresentadas nas tabelas A.1 e A.2 que se encontram no Apêndice A. As figuras 3.5 a 3.6 apresentam os espectros Raman e Infra-vermelho (IR) calculados com tais modelos químicos. Para considerar a anarmonicidade e minimizar os erros sistemáticos de alguns funcionais utilizados, fatores disponíveis de escala foram aplicados aos seguintes modelos químicos: B3LYP, MP2 usando as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ e CAM-B3LYP, M06-2X com 6-31G(d,p). Assim, considerando fatores de escala, as frequências vibracionais escaladas são exibidas na tabela 3.10. Os espectros Raman e IR calculados são apresentados nas figuras 3.7 a 3.8. Observe que, há espectros escalados e não escalados no mesmo gráfico.

Para facilitar a discussão sobre os espectros IR e Raman, o intervalo de frequências vibracionais 400-1700 cm^{-1} , utilizado experimentalmente por Ando (2005) e adotado aqui, será dividido em 4 partes. A primeira será chamada de RegI, que corresponderá a faixa inicial de 400-920 cm^{-1} ; a segunda será a região mediana, RegM=920-1440; a terceira, região final, RegF=1440-1700 e; RegC=1440-1180 cm^{-1} , chamada de região crítica devido a maior concentração de diferenças entre os espectros.

Apesar de ser considerada uma molécula simples, os espectros Raman e IR de oNF são complexos como pode ser observado. Há um elevado número de bandas intensas em ambos os espectros. De acordo com Ando (2005), a formação de ligações de hidrogênio fica evidenciada pela forma de linhas das bandas observadas na região de 1100 a 1400 cm^{-1} , especialmente no espectro FT-IR.

A figura 3.5 apresenta os espectros FT-IR, FT-Raman de oNF no estado sólido na região de 400-1700 cm^{-1} obtido por (ANDO, 2005) e espectros IR, Raman calculados de oNF em fase gasosa, utilizando o método B3LYP.

¹A razão de despolarização é dada pela divisão da intensidade da banda Raman com polarização perpendicular à polarização do laser de excitação com a intensidade da banda Raman com polarização paralela. Se esta razão é menor que 0,75 diz-se que a banda é polarizada, se igual a 0,75 diz-se que a banda é despolarizada, isto é, a luz espalhada é intensa em ambas as direções, paralela e perpendicular à polarização do laser de excitação. As vibrações são consideradas simétricas e não simétricas, respectivamente.

Observando os espectros IR da figura 3.5, nota-se que o espectro obtido pelo modelo químico B3LYP/6-31G(d,p) de 2-nitrofenol em fase gasosa possui maior semelhança com o espectro FT-IR, obtido por Ando (2005) em fase sólida, mesmo ainda não sendo considerado o fator de escala aqui. De modo geral, as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e 6-31+G(df,pd) apresentam o mesmo espectro com mínimos deslocamentos nas frequências de absorção. Já a base aug-cc-pVDZ exibe um leve deslocamento para a direita e uma concentração de picos maior na faixa $790-920\text{ cm}^{-1}$ em comparação com a base de Sadlej pVTZ. Apesar disso, em geral, pode-se dizer que ambas as bases possuem o mesmo espectro. Globalmente as intensidades são significativamente reduzidas em RegI e RegM, no entanto visíveis e comparáveis com os dados experimentais.

Os espectros Raman calculados usando o método B3LYP são apresentados na figura 3.5. Nota-se que os espectros obtidos a partir da utilização de bases que incluem funções difusas concordam com o espectro FT-Raman de Ando (2005), apesar de um leve desvio para a esquerda em alguns picos. Neste caso o uso da base 6-31G(d,p) provoca um maior deslocamento dos picos, diferentemente do resultado obtido no espectro de IR. O uso das bases 6-31+G(d,p), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ, resultaram em espectros similares ao calculado com a base 6-31+G(df,pd).

Tratando-se do método MP2, figura 3.6, há um notável deslocamento no início do espectro de IR, para a direita, quando associado à base 6-31+G(d,p) comparado às outras bases. No entanto, no final da faixa de absorção, $1440-1700\text{ cm}^{-1}$, esse deslocamento mais acentuado é observado na utilização da base aug-cc-pVDZ. Nota-se que há mais semelhança dos espectros calculados com os espectros FT-IR e FT-Raman de Ando (2005) até a faixa de absorção de 1050 cm^{-1} , além dessa frequência os deslocamentos tornam-se mais evidentes.

Logo, pode-se dizer que os efeitos observados com as mudanças dessas bases são menores na realização dos cálculos de espectros IR e Raman quando o método B3LYP é utilizado que MP2.

A tabela 3.3 apresenta os valores das frequências calculadas com os modelos químicos que possuem fatores de escala disponíveis.²

Como já definido anteriormente, o critério de discussão dos resultados se baseia nas frequências vibracionais calculadas. A tabela 3.3, tem por objetivo expor os valores calculados para verificação das afirmações feitas no início do capítulo sobre a escolha das bases e dos métodos que são discutidos. Em ordem crescente do número de frequên-

²Frequências calculadas com os seguintes fatores de escala: 0,961 para o modelo químico B3LYP associado a 6-31G(d,p); 0,964 para o modelo B3LYP associado a 6-31+G(d,p); 0,972 para B3LYP associado a base Sadlej pVTZ; 0,969 para B3LYP associado a aug-cc-pVDZ; 0,950 para os modelos químicos CAM-B3LYP e M06-2X associados à base 6-31G(d,p); 0,937 para o modelo MP2/6-31G(d,p); 0,941 para MP2/6-31+G(d,p); 0,962 para MP2 associado a Sadlej pVTZ e 0,959 para o modelo MP2 associado a aug-cc-pVDZ).

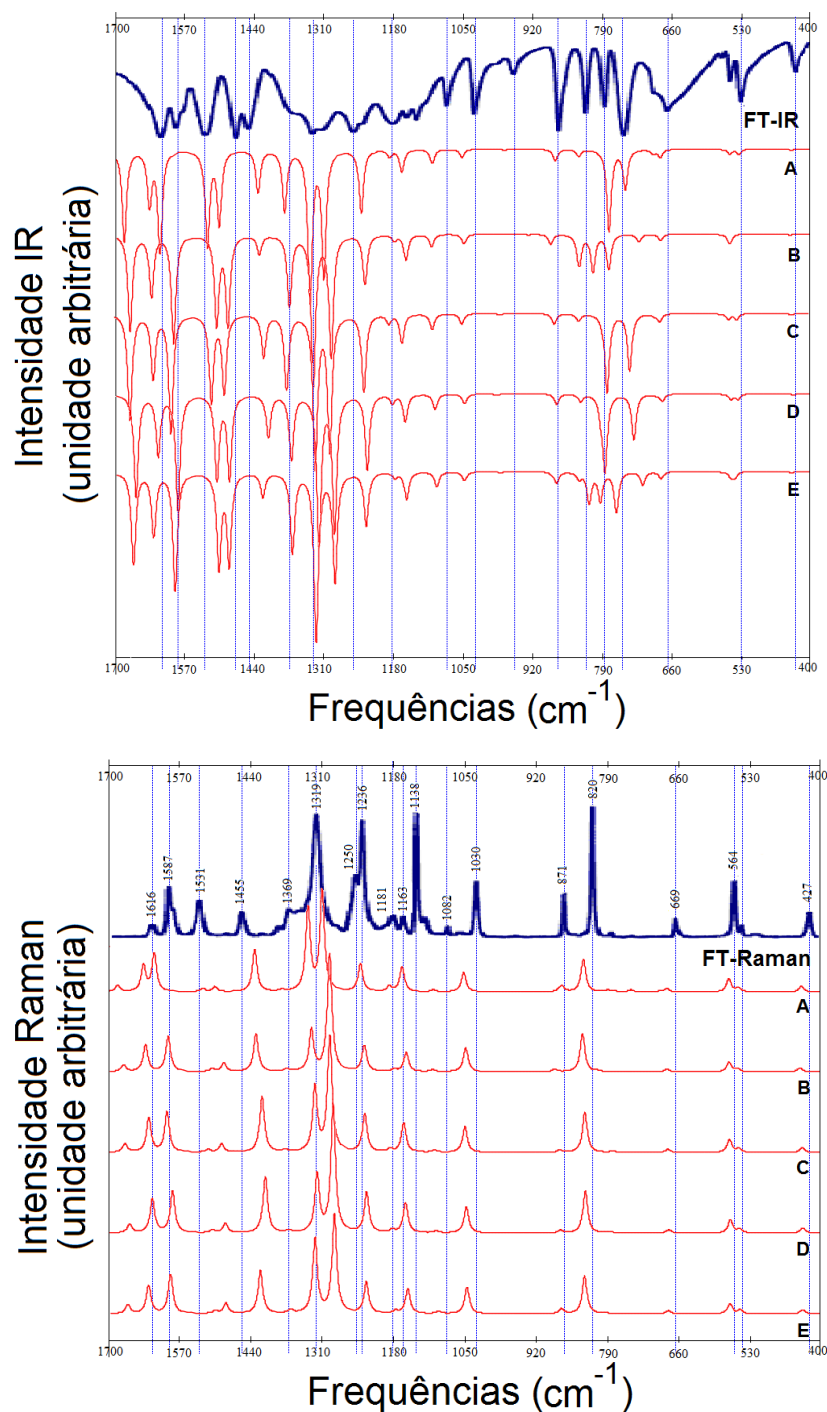


FIGURA 3.5 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) Sadlej pVTZ, (C) 6-31+G(d,p), (D) 6-31+G(df,pd) e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

cias com variação maior que 20 cm^{-1} , pode ser observado que tanto o modelo químico B3LYP/A quanto CAM-B3LYP/A apresentam o menor número, a saber, oito. Com nove frequências com diferença maior que 20 cm^{-1} , o método B3LYP/B encontra-se em segundo lugar. Em terceiro lugar, com dez frequências acima de 20 cm^{-1} encontram-se os modelos B3LYP/D e M06-2X/A. Ainda, antes de MP2 ser citado, o modelo B3LYP/C

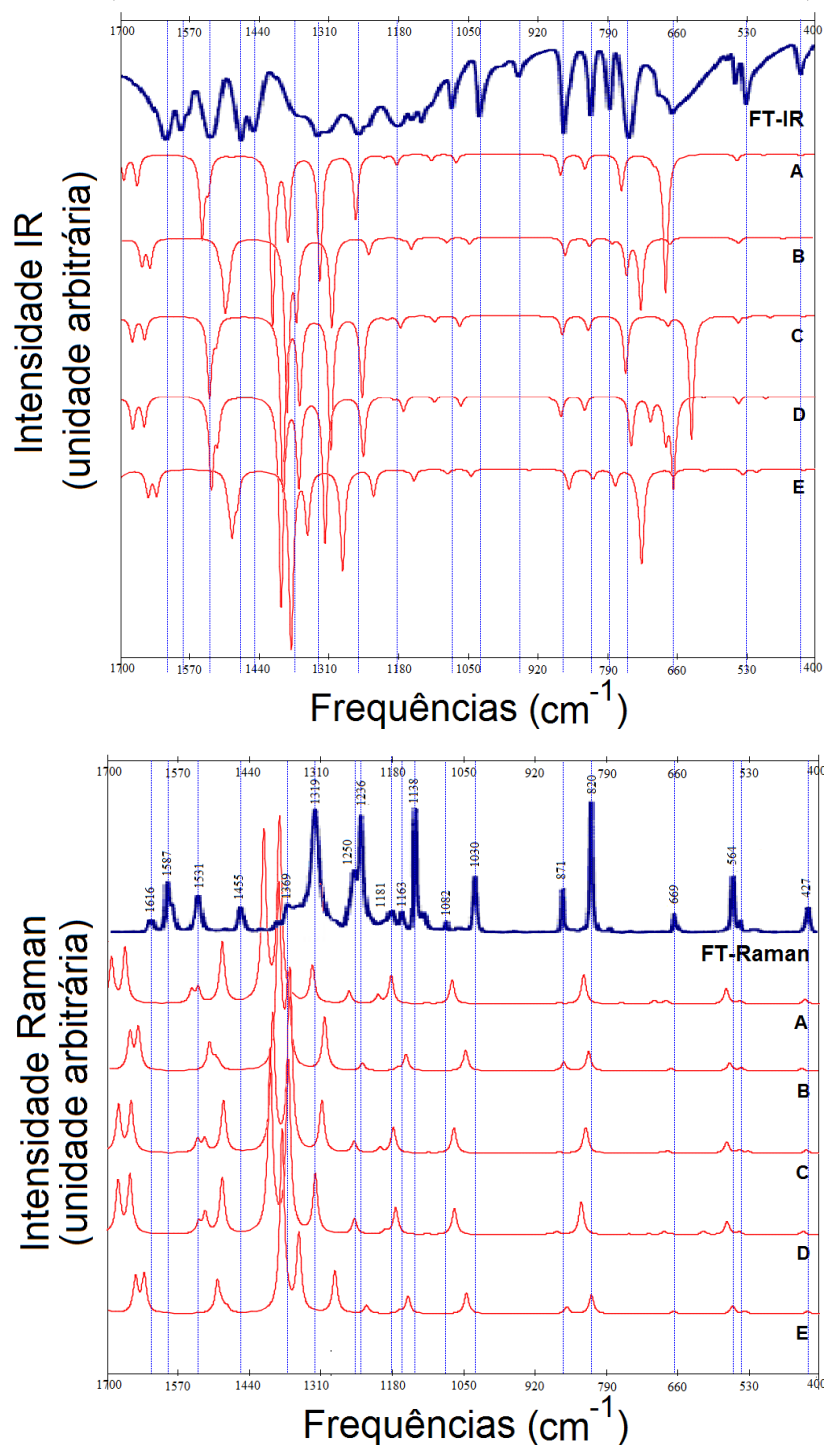


FIGURA 3.6 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - MP2: (A) 6-31G(d,p), (B) Sadlej pVTZ, (C) 6-31+G(d,p), (D) 6-31+G(df,pd) e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

apresenta quatorze frequências acima de 20 cm^{-1} e, só então MP2/C aparece com vinte e três. Tanto MP2/A quanto MP2/D, aparecem com vinte e sete e por fim, MP2/B fornece o maior número de frequências acima de 20 cm^{-1} , isto é, vinte e oito. Por esse motivo os métodos B3LYP, CAM-B3LYP e MP2, 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p) foram discutidos

anteriormente com mais detalhes. No entanto, os modelos químicos B3LYP/Sadlej pVTZ e MP2/aug-cc-pVDZ fornecem a maior e a menor proximidade às frequências vibracionais comparadas, respectivamente. Os modos normais de vibração são numerados da menor frequência para a maior. Assim, em relação às vibrações no plano e fora do plano, tem-se que os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X associados à 6-31G(d,p), bem como B3LYP e CAM-B3LYP associados à 6-31+G(d,p) estão de acordo com as 27 vibrações no plano e 12 fora do plano apresentadas por Kovács et al. (1998). No entanto, vale ressaltar que a numeração dos modos não segue a utilizada por esses autores. Tem-se que os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X associados a 6-31+G(df,pd) diferem nos modos 17 e 18. Os modos 6, 7, 17, 18, apresentam vibrações (ora plano ora fora do plano) contrárias às de Kovács et al. (1998) quando os modelos químicos B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X/aug-cc-pVDZ são utilizados, além destes, os modos 19 e 22 para B3LYP/Sadlej pVTZ e CAM-B3LYP/Sadlej pVTZ. Os modelos químicos em maior desacordo em relação ao trabalho de Kovács et al. (1998) é o M06-2X/ Sadlej pVTZ e MP2/6-31+G(df,pd). Considerando o método MP2 associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ observou-se diferenças nos seguintes modos respectivamente: do modo 5 ao 9; 9 e 16; 10 e 12 e; 6, 7, 11, 12.

As figuras 3.7 e 3.8 demonstram os efeitos dos fatores de escala nos espectros IR e Raman calculados, quando possível. Além disso, as figuras mostram os efeitos na mudança dos métodos de DFT e MP2 estudados.

Como pode ser observado na figura 3.7, os métodos B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X com seus respectivos fatores de escala, apresentam espectros similares, a menos de alguns deslocamentos e união de alguns picos de absorção. Por outro lado, a aplicação do método MP2 resultou em um espectro com um deslocamento à direita na maioria dos picos observados, isto em comparação tanto com o experimental quanto os resultados obtidos por meio dos métodos DFT.

Na observação do método MP2 para o espectro Raman, nota-se um deslocamento à direita mais suave em RegI. Também, de 1570-1700 cm^{-1} há um distanciamento dos picos.

A figura 3.8 mostra uma comparação dos métodos B3LYP e MP2 considerando fatores de escala e os métodos CAM-B3LYP e M06-2X sem esta consideração. Pode-se notar que os métodos CAM-B3LYP e M06-2X aplicados resultam em espectros IR (Raman) análogos, a menos de um leve deslocamento do espectro na faixa de absorção 660-790 cm^{-1} . Como foi observado anteriormente, o método MP2 geralmente em baixas frequências desloca o gráfico para a direita.

A figura 3.9 mostra o espectro eletrônico (UV-Vis) do oNF em meio aquoso ácido, (ANDO, 2005), e espectros (UV-Vis) calculados com as bases fixas 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p)

TABELA 3.3 – Comparação de frequências vibracionais em cm^{-1} na fase gasosa.

Exp.	B3LYP ^a				CAM-B3LYP	M06-2X	MP2			
	A	B	C	D	A	A	A	B	C	D
85	85	82	86	82	82	77	49	31	58	59
159	143	142	147	145	144	142	133	129	138	139
251	244	241	249	244	245	243	186	221	233	239
285	279	276	284	281	282	272	275	273	287	277
372	367	364	371	368	368	358	300	355	368	358
	417	416	426	423	419	414	357	371	392	409
426	422	420	432	425	421	415	398	401	417	409
531	517	518	535	526	520	515	403	460	443	493
546	533	533	537	533	534	531	468	501	522	517
563	549	548	552	551	550	545	515	516	532	539
669	657	656	662	659	660	655	538	538	543	587
690	670	665	701	692	676	669	639	598	646	642
697	720	710	756	740	726	701	641	639	698	699
748	749	751	784	769	729	727	660	651	724	708
780	760	757	809	790	765	764	717	714	750	746
820	804	802	812	807	812	813	780	779	790	786
860	841	843	861	848	848	846	783	782	816	815
871	846	846	901	857	851	853	823	825	834	829
954	937	944	1018	950	951	944	847	857	886	887
981	959	965	1020	977	972	964	860	866	918	900
1030	1013	1013	1077	1015	1016	1017	1005	1005	1006	1004
1080	1066	1066	1107	1065	1069	1064	1049	1049	1047	1046
1140	1121	1120	1123	1120	1118	1112	1109	1109	1110	1106
1165	1143	1144	1144	1141	1140	1135	1132	1132	1125	1120
1201	1194	1188	1198	1193	1193	1180	1181	1176	1186	1178
1256	1261	1250	1259	1249	1265	1264	1244	1231	1253	1233
1325	1285	1276	1291	1284	1302	1294	1300	1286	1316	1297
1333	1331	1327	1335	1326	1334	1335	1326	1316	1333	1326
1380	1379	1369	1389	1380	1383	1393	1398	1400	1438	1422
1460	1448	1439	1446	1441	1456	1450	1439	1432	1444	1431
1476	1469	1463	1466	1459	1481	1480	1450	1444	1454	1439
1550	1554	1535	1545	1539	1590	1592	1563	1558	1579	1567
1603	1573	1567	1585	1578	1592	1609	1586	1580	1594	1582
1625	1618	1609	1624	1614	1646	1666	1657	1637	1661	1649
3060	3071	3081	3081	3092	3060	3050	3061	3070	3056	3083
3091	3091	3100	3106	3110	3080	3077	3078	3085	3090	3100
3099	3098	3105	3111	3116	3087	3085	3084	3091	3097	3106
3115	3118	3125	3133	3137	3105	3091	3101	3106	3120	3121
3253	3274	3308	3294	3312	3321	3401	3391	3396	3336	3364

^a A= 6-31G(d,p); B= 6-31+G(d,p); C= Sadlej pVTZ e D= aug-cc-pVDZ. A notação vale para os demais métodos.

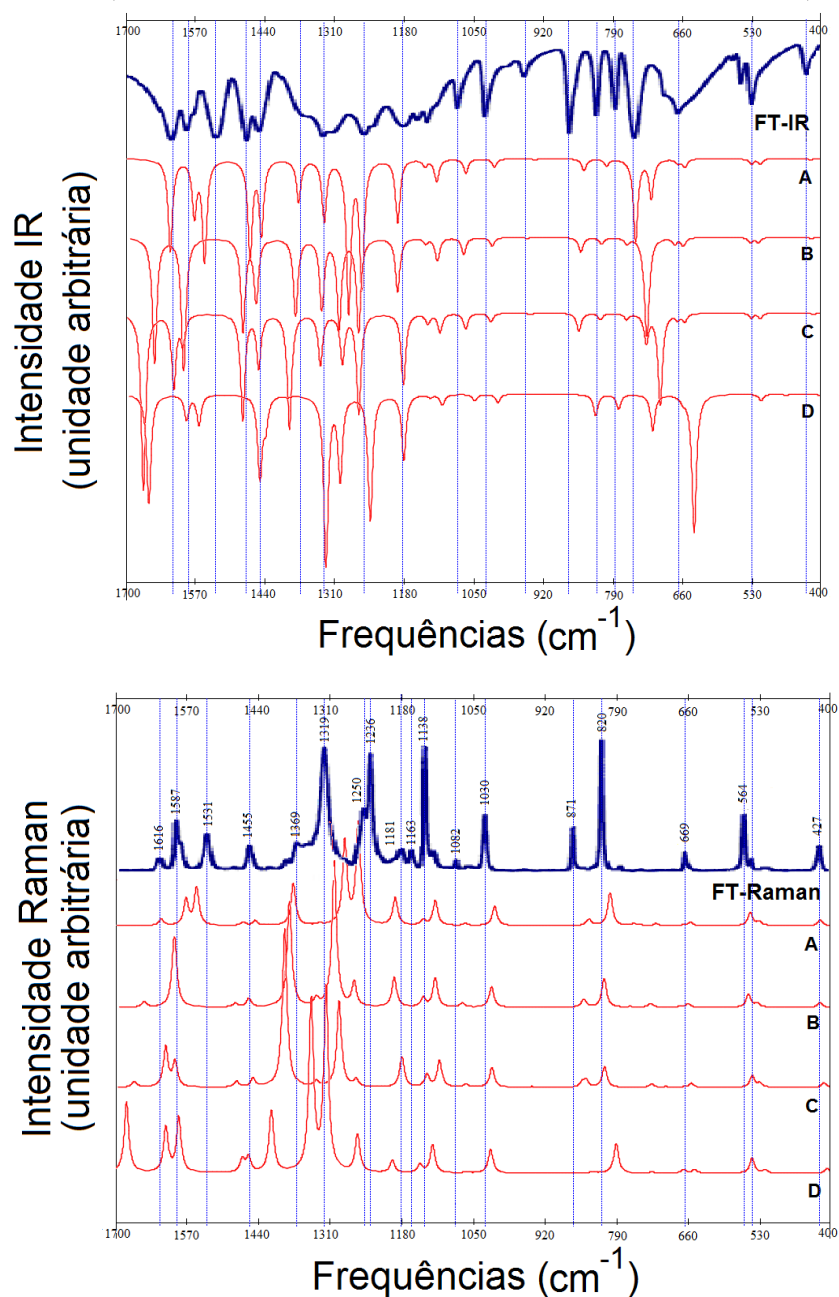


FIGURA 3.7 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31G(d,p): (A) B3LYP (0,96), (B) CAM-B3LYP (0,95), (C) M06-2X (0,95) e (D) MP2 (0,937); FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

em associação com os métodos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2. Estas figuras mostram os efeitos causados nos espectros devido à mudança de métodos.

Na figura 3.9 pode-se notar dois picos evidentes com uma separação entre eles de aproximadamente 40 nm, exceto para o espectro calculado com o método MP2. Os resultados serão comparados considerando primeiro o espectro eletrônico (UV-Vis) do oNF em meio aquoso ácido obtido por Ando (2005), presente na figura e, em seguida, uma comparação usando o espectro de oNF em fase gasosa apresentado no artigo de Ernst et al. (2015),

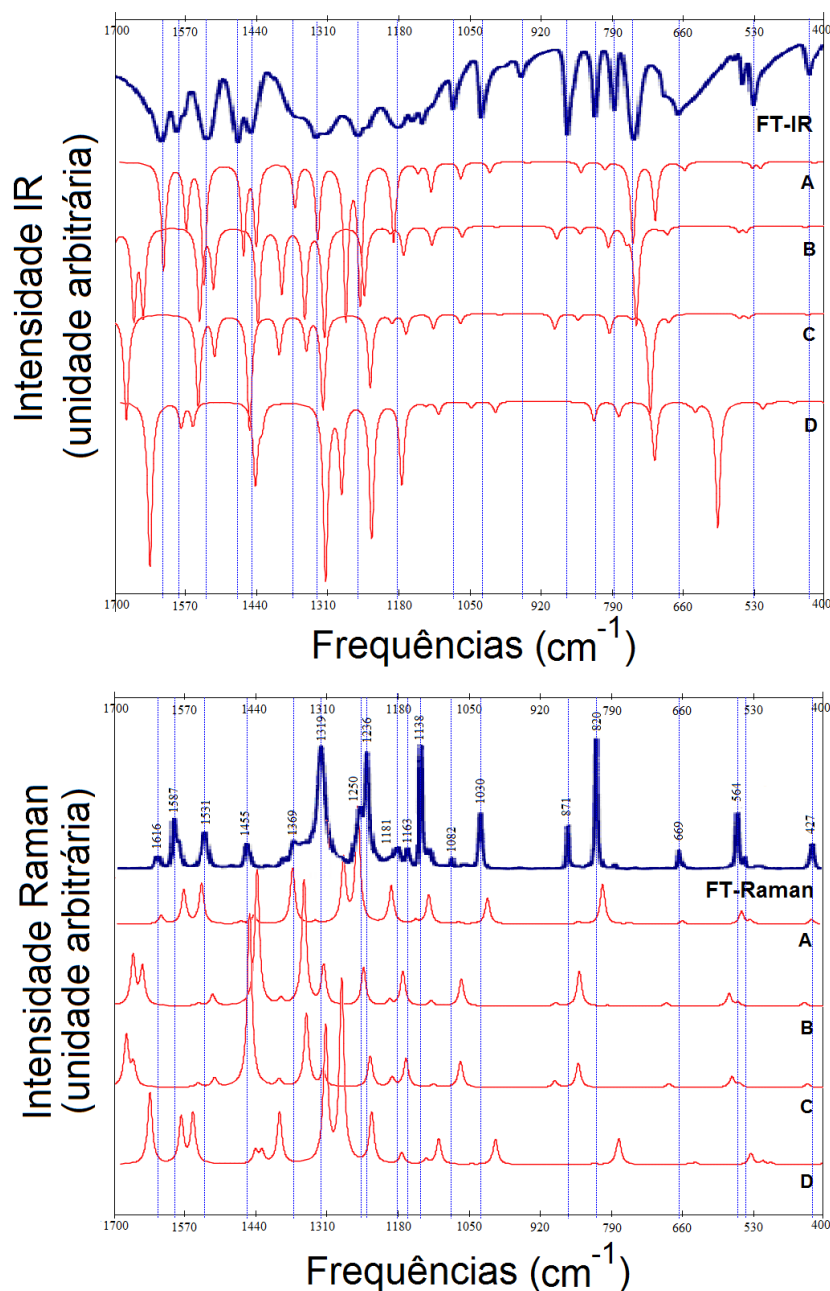


FIGURA 3.8 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(d,p): (A) B3LYP (0,964), (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2 (0,94); FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

(ERNST *et al.*, 2015). Todos os métodos apresentaram um intervalo de absorção menor em relação ao espectro de oNF em meio aquoso ácido. Também, há um deslocamento à esquerda, nesta ordem B3LYP < CAM-B3LYP < M06-2X < MP2. Observa-se que o método B3LYP apresentou um espectro mais próximo do obtido por Ando (2005) e com maior espaçamento entre os picos que os demais. Além disso, o método MP2 apresentou uma inversão de intensidade do primeiro para o segundo pico. Comparando com o espectro de absorção de oNF em fase gasosa, calculado por Ernst *et al.* (2015), onde os picos de absorção se encontram em aproximadamente 210, 260 e 330 nm, ainda tem-se o método B3LYP

como fornecedor do espectro mais semelhante. Porém, somente para B3LYP nota-se um deslocamento para a direita dos picos em 270 e 350 nm (aproximadamente) em relação ao espectro de Ernst et al. (2015) em fase gasosa, os outros métodos apresentam espectros com deslocamentos para a esquerda. O efeito método é bastante intenso principalmente quando o método MP2 é utilizado. No entanto, isto se deve ao fato de se calcular a absorção utilizando puramente o método HF, disponível para o cálculo. Além das diferenças observadas nas posições dos picos de absorção, nota-se uma diminuição nas intensidades conforme os potenciais de troca e correlação nas metodologias se expandem.

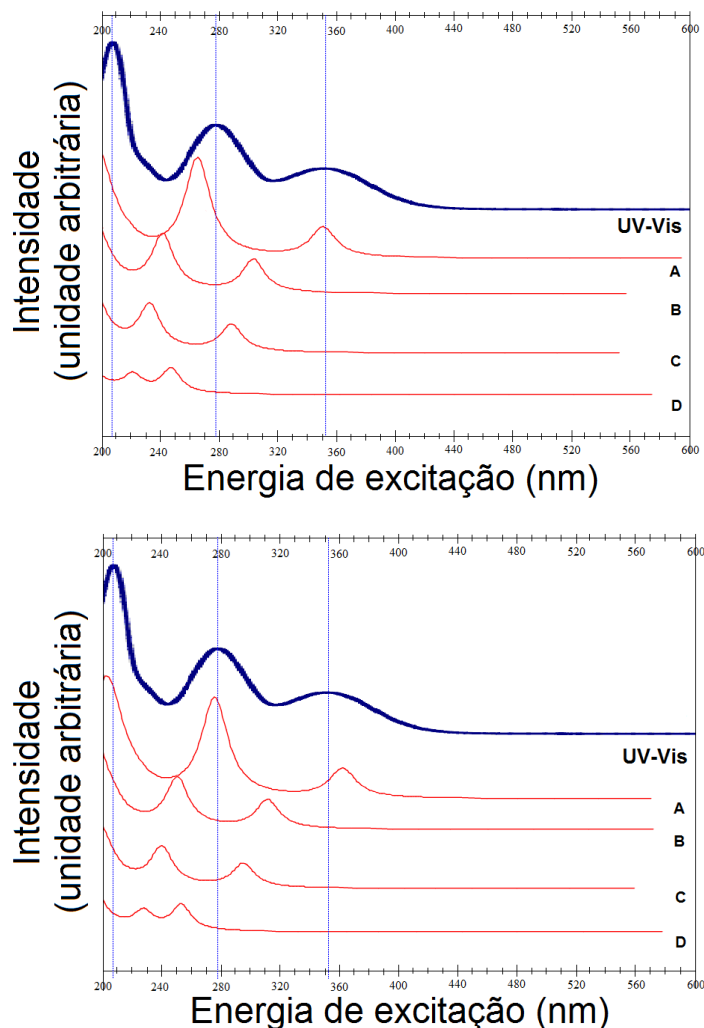


FIGURA 3.9 – Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p):(A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

O efeito método, quando a base 6-31+G(d,p) está fixa, observado é análogo. Nota-se apenas um leve deslocamento dos espectros para a direita. Conseqüentemente, quando B3LYP é utilizado, o primeiro pico fica visível na figura e, percebe-se uma aproximação ainda maior dos resultados obtidos em relação ao obtido por Ando2005. No entanto, o pico próximo a 351 nm, tanto do espectro UV-Vis calculado e do espectro UV-Vis de

Ando (2205) em meio aquoso ácido, apresenta um deslocamento à direita em relação ao espectro UV-Vis de oNF em fase gasosa obtido por (ERNST *et al.*, 2015).

A figura 3.10 mostra o espectro eletrônico UV-Vis de oNF em meio aquoso ácido, (ANDO, 2005), e espectros UV-Vis calculados com o funcional B3LYP e o método MP2 associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Estas figuras mostram os efeitos causados nos espectros devido à mudança de base.

Ao fixar o método B3LYP e variar as bases, observa-se que o pico próximo a 210 nm, que aparece nos espectros experimentais de Ando (2005) e Ernst *et al.* (2015), não é tão bem representado quando usa-se a base 6-31G(d,p), como mostra a figura 3.10. Além disso, observa-se que as demais bases não alteram significativamente os espectros de UV-Vis.

A utilização do método MP2 para otimização e HF para o cálculo de espectro UV-Vis não é uma boa proposta de estudo. No entanto, nota-se que a mudança de base não influencia os resultados. Portanto, os maiores desvios devem ser atribuídos aos diferentes métodos que levam em consideração diferentes características da molécula em sua implementação. É visto que a escolha do método exerce maior influência sobre os resultados que a mudança nas bases adotadas.

A seguir são apresentadas algumas propriedades elétricas do composto estudado em fase gasosa.

3.1.3 Polarizabilidade isotrópica

É comum o tratamento de sistemas “*push-pull*” na literatura, em grande parte devido às propriedades óticas que apresentam. Deste modo, a seguir serão discutidas as propriedades óticas linear, α e, não linear β .

A seguinte tabela 3.4, apresenta os valores calculados para a polarizabilidade isotrópica com os 20 modelos químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, a abordagem HF/6-31G(d,p) apresentou o menor valor para α_{med} . Em geral, a extensão dos conjuntos de base aumentam o valor da polarizabilidade isotrópica. Além disso, os efeitos de correlação eletrônica, em todos os métodos empregados, aumentam (melhoram) os valores calculados com respeito a HF. Em particular, para oNF, MP2/Sadlej pVTZ e B3LYP/Sadlej pVTZ reproduziram aproximadamente 96% do valor experimental 101,22 u.a. em p-dioxano, (CHENG *et al.*, 1991). Portanto, o modelo químico B3LYP/Sadlej pVTZ é útil para obter valores que são comparáveis com MP2/Sadlej pVTZ e MP2/aug-cc-pVDZ. As abordagens B3LYP/6-31G(d,p), CAM-B3LYP/ e M06-2X associados às bases com prefixo 6-31 e MP2/6-31G(d,p) ou 6-31+G(df,pd) os valores da polarizabilidade

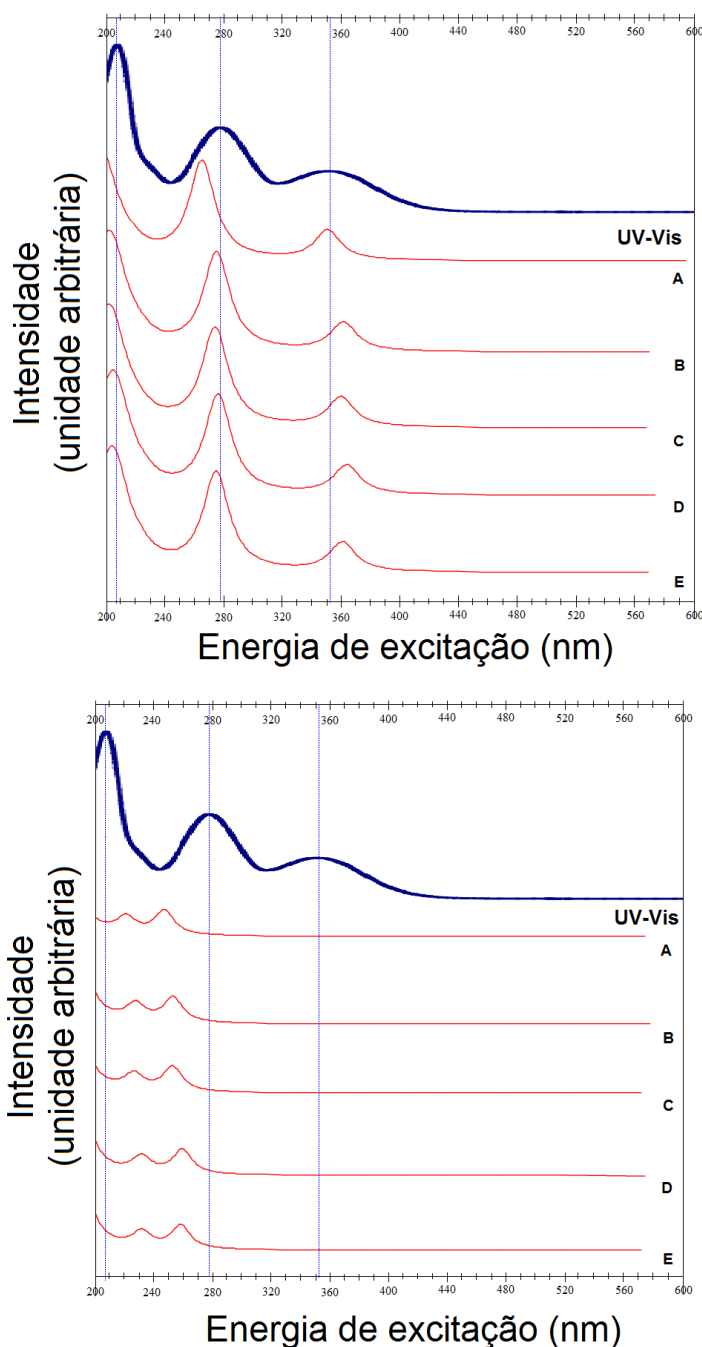


FIGURA 3.10 – Efeito base sobre os espectros UV-Vis - B3LYP e MP2: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

isotrópica obtidos reproduzem mais que 90% do valor experimental.

Em comparação com os valores apresentados por Urdaneta et al. (2010), calculados com o programa Dalton, os valores calculados com CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) é aproximadamente 11% maior que o calculado pelo Gaussian 09. Porém, para CAM-B3LYP/Sadlej, MP2/Sadlej ou 6-31+G(d,p), varia em menos de 1% dos valores obtidos nesta tese para modelos equivalentes.

TABELA 3.4 – Polarizabilidade isotrópica (α_{med} u.a.) de oNF em fase gasosa.

α_{med}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	70,95	78,48	76,07	75,80	76,83
6-31+G(d,p)	82,02	92,75	89,69	88,07	91,28
6-31+G(df,pd)	82,02	92,73	89,72	88,13	90,89
Sadlej pVTZ	86,79	97,24	94,33	92,99	97,51
aug-cc-pVDZ	86,92	96,82	93,95	92,27	97,29

^a 101,22 u.a. - Valor experimental em p-dioxano, (CHENG *et al.*, 1991).

Contudo, as leves diferenças entre os valores calculados na fase gasosa e o experimental em p-dioxano podem estar principalmente relacionadas ao efeito solvente. Mesmo com correlação eletrônica, extensão das bases, os valores obtidos são menores.

3.1.4 Primeira hiperpolarizabilidade total

Pesquisadores que estudam a primeira hiperpolarizabilidade fazem principalmente um estudo qualitativo sobre moléculas em diferentes ambientes. No entanto, quando comparam com dados experimentais cometem erros, (WILLETTS *et al.*, 1992). A seguir é apresentada uma análise, dificilmente encontrada na literatura nacional, em relação aos cuidados que devem ser tomados ao comparar valores experimentais e teóricos sobre essa característica molecular.

A tabela 3.5 apresenta os valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade quadrática total (β_{tot}) utilizando os métodos HF, DFT (B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X) e MP2 associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Os resultados mostram que os efeitos de correlação eletrônica destes níveis de teoria trabalhados aumentam o valor de β_{tot} com respeito aos valores calculados utilizando HF. Por exemplo, o método B3LYP apresenta no máximo um valor três vezes maior que o obtido por HF enquanto que esta relação é de aproximadamente quatro vezes para MP2. No mínimo esta relação é duas vezes maior para B3LYP e três vezes maior para MP2. Nota-se que MP2 fornece no máximo resultados duas vezes maior que os valores calculados utilizando métodos DFT. Na comparação entre B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, observa-se uma variação máxima de 47% nos resultados obtidos. A extensão das bases necessariamente não aumentam o valor da primeira hiperpolarizabilidade total. Estes resultados confirmam a importância de se considerar correlação eletrônica no cálculo de propriedades óticas não lineares.

Uma comparação entre os resultados teóricos e a hiperpolarizabilidade experimental é esperada. Assim, uma comparação dos resultados obtidos para β_{tot} e o β experimental de Cheng *et al.* (1991) é realizada a seguir. No entanto, devido à inconsistência da comparação direta com dados experimentais apresentada no trabalho de Willetts *et al.* (1992), os

TABELA 3.5 – Primeira hiperpolarizabilidade quadrática total ($\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$).

β_{tot}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	1345,93	2922,88	2773,14	2487,40	4175,69
6-31+G(d,p)	1660,20	3660,62	3526,62	3017,22	5107,40
6-31+G(df,pd)	1604,27	3607,27	3465,02	2923,78	4921,68
Sadlej pVTZ	1592,89	3465,23	3420,79	3014,17	5037,69
aug-cc-pVDZ	1567,36	3558,12	3384,16	2778,34	4925,16

^a $1200 \beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$ - Valor experimental em p-dioxano na convenção B^* , (CHENG *et al.*, 1991). Os fatores de conversão são: $3B^* = B = \frac{1}{2}T$, (WILLETTS *et al.*, 1992).

resultados são discutidos considerando duas formas distintas que são normalmente usadas para o cálculo de hiperpolarizabilidades. Segundo Reis (2006), aparentemente Cheng *et al.* (1991) utiliza uma convenção chamada B^* para o cálculo das hiperpolarizabilidades, porém, Urdaneta *et al.* (2010), sendo um artigo mais recente, faz uso de outra convenção para comparação entre resultados teóricos e experimentais. Analisando tanto o trabalho de Willetts *et al.* (1992) quanto de Reis (2006), optou-se pela suposição de que a convenção B^* foi utilizada para o cálculo experimental da primeira hiperpolarizabilidade e a utilização dos fatores de conversão, apresentado em (WILLETTS *et al.*, 1992), para converte-lo às convenções B e T, com o objetivo de compará-lo com os resultados obtidos. O caso onde a convenção B é utilizada será chamada de Caso I e, quando a convenção T for utilizada será chamada de Caso II. Na comparação direta os valores, considerando correlação eletrônica, são no mínimo duas vezes maiores, exceto para aqueles calculados com o método HF que apresenta valores próximos ao experimental.

Portanto, para o Caso I, a diferença observada entre os valores calculados por MP2 e o experimental não excede 42%. Em geral, B3LYP e CAM-B3LYP apresentam os valores mais próximos do experimental, aproximadamente representam 77% do valor no mínimo e, não excedem 2%.

Considerando o Caso II, pode-se dizer que os resultados obtidos para MP2 representam no mínimo 57% do valor experimental. Neste caso, os métodos B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X apresentam valores quase duas vezes menores que o experimental, isto significa que representam no máximo 51% do valor experimental de oNF em p-dioxano.

Nota-se, que o funcional B3LYP associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e 6-31+G(df,pd) fornece valores mais altos em relação aos outros métodos nas mesmas bases. Porém, quando as bases aug-cc-PVDZ e Sadlej pVTZ são utilizadas, o método MP2 apresenta os maiores valores. Tem-se que para o método HF, seja em qualquer base estudada, apresenta o menor valor. Também a base 6-31G(d,p) é um limitante inferior dos valores calculados, no sentido de que qualquer metodologia em associação a esta base apresenta um valor abaixo dos demais em associação às outras bases estudadas. Todos os

métodos apresentam valores próximos quando as bases 6-31+G(d,p) e 6-31+G(df,pd) são utilizadas, como também Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Nota-se um aumento no valor calculado quando muda-se da base 6-31G(d,p) para 6-31+G(d,p) e quando muda-se da base 6-31+G(df,pd) para Sadlej. O método MP2 apresenta valores mais próximos daqueles calculados por B3LYP e CAM-B3LYP. Em geral, HF é um limitante inferior dos valores calculados.

Como pode ser observado na tabela 3.5, sobre a primeira hiperpolarizabilidade total, o método HF fornece resultados que limitam inferiormente todos valores calculados e o método MP2, por sua vez, fornece resultados que limitam superiormente. O método que menos varia com a mudança de base é o HF seguido dos métodos da DFT estudados e por fim, o método MP2.

Nota-se que, de fato, para cada base em estudo, o método HF fornece os valores mais baixos e MP2 os mais altos. Entre HF e MP2 estão os métodos B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, onde B3LYP apresenta resultados maiores que os obtidos com CAM-B3LYP e este, maiores que os obtidos por M06-2X. Em geral, todas as bases fornecem valores muito próximos em cada método.

Conclui-se então que o efeito base exerce mais influência sobre os valores calculados da polarizabilidade média enquanto que o contrário é observado para a primeira hiperpolarizabilidade total, isto é, o efeito método exerce maior influência.

3.1.5 Energia de gap

Para a discussão sobre a energia de gap fundamental, é exibido, na figura 3.11 os orbitais moleculares HOMO e LUMO de oNF em fase gasosa, uma vez que, na seção de Metodologia Computacional foi dito que a energia de gap fundamental foi obtida da diferença entre esses orbitais. Nota-se que são orbitais tipo p que combinados descrevem tais orbitais moleculares. E a transferência de carga se dá no sentido dos carbonos do anel para a ligação de nitrogênio com os oxigênios.

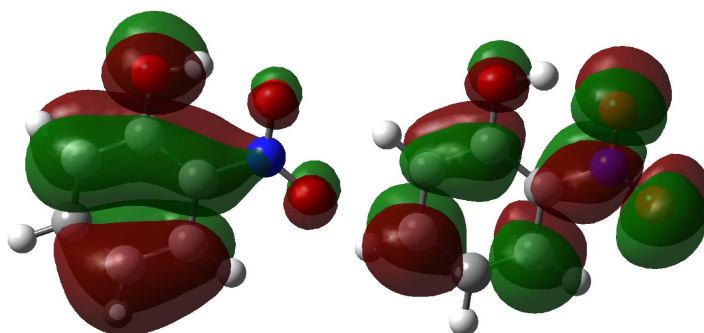


FIGURA 3.11 – HOMO e LUMO de oNF em fase gasosa.

Antes de analisar os valores calculados para a energia de gap vale comentar o conhecido problema da banda gap para DFT, tratada por exemplo no artigo de (SHAM; SCHLUTER, 1983), que deve ser considerado antes de qualquer previsão para esta propriedade utilizando um funcional da DFT. De acordo com (FLORES *et al.*, 2013) em moléculas orgânicas conjugadas, a diferença entre o orbital molecular HOMO e LUMO calculada por métodos DFT com aproximações locais é significativamente menor que o gap medido experimentalmente. Além disso, os autores sugeriram a utilização de potenciais híbridos, que adicionam uma fração de interação de troca HF no cálculo DFT. No entanto, ainda assim o problema pode permanecer, em menor escala, mas permanecer. Assim, especial atenção será dada ao método MP2, uma vez que nenhum problema a esse respeito foi encontrado.

A tabela 3.6 apresenta os valores calculados para o energia de gap com os vinte modelos químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, o modelo químico B3LYP/6-31+G(d,p) apresentou o menor valor. Em geral, a extensão dos conjuntos de base não implica no aumento (ou diminuição) do valor da energia de gap. Além disso, os efeitos de correlação, em todos os métodos empregados, diminuem os valores calculados com respeito a HF. Em particular, comparando com a predição do valor da energia de gap obtido em 2015 (DIXIT; YADAV, 2015) (4,03 eV por meio do modelo químico B3LYP/6-311++G(d,p)) segue que o método B3LYP apresenta as melhores estimativas e, em particular, B3LYP/aug-cc-pVDZ mostra a melhor aproximação. Nota-se que o método HF e MP2 apresentam os valores mais altos calculados. A abordagem HF/6-31G(d,p) limita superiormente os resultados obtidos e, em seguida, considerando correlação eletrônica, MP2/6-31+G(df,pd) fornece um resultado mais que duas vezes maior em relação à predição de 4,03 eV. Entre os métodos que consideram correlação eletrônica, observa-se que os maiores valores foram calculados na utilização do método MP2. Por outro lado, o método B3LYP forneceu os valores de energia de gap mais baixos. Tanto a aplicação do método CAM-B3LYP quanto M06-2X, produziram valores intermediários aos valores obtidos de MP2 e B3LYP, também pode-se notar que estes métodos resultaram em energias de gap bem próximos para todas as bases utilizadas. Além dos funcionais CAM-B3LYP e M06-2X, o funcional B3LYP não apresentou variação significativa com as mudanças de base realizadas. Pode-se dizer que o mesmo ocorre para a metodologia MP2, exceto na associação com a base 6-31G(d,p) que fornece uma energia de gap de menor valor e, mais próximo dos obtidos pelas metodologias CAM-B3LYP e M06-2X.

No trabalho de Wang *et al.*, 2006 encontra-se um valor de 3,57 eV obtido a partir de um espectro de absorção (experimental) de 2-nitrofenol em ciclo-hexano. Esse gap é conhecido como gap ótico. O gap fundamental pode ser calculado a partir das energias dos orbitais HOMO e LUMO ou a partir da diferença do potencial de ionização e elétron afinidade

da molécula (BURKE, 2012). Tem-se que a energia de gap fundamental é uma quantidade essencial para pesquisas de muitos materiais (GIANTOMASSI *et al.*, 2011), por esse motivo é calculada aqui. Nesse caso, o gap ótico mostra-se muito menor que o gap fundamental se for calculado utilizando os trabalhos de Kobayashi e Nagakura, 1975, (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975), e de McMahon e Kebarle, 1977, (MCMAHON; KEBARLE, 1977), para o potencial de ionização e; para elétron afinidade o trabalho de Chen E. C. e Chen E. S., 2004, (CHEN; CHEN, 2004). Estes resultados fornecem um valor entre 7,65 e 8,04 eV para 2-nitrofenol. Recentemente foram publicados cálculos com o funcional PBE - 2,99 eV; PBE0 - 3,74 eV; BLYP - 2,90 eV; B3LYP - 3,53 eV associados à base 6-31G(d,p) (THOMAS *et al.*, 2013) e; 4,03 eV (DIXIT; YADAV, 2015) calculado via B3LYP/6-311++G(d,p), onde não discutem a diferença entre os gaps, mas o primeiro trabalho faz referência à influência da quantidade de troca HF presente nos funcionais sobre os resultados.

O funcional B3LYP com apenas 20% de troca HF apresenta os menores valores enquanto os demais aumentam e melhoram o valor calculado em relação ao valor experimental da energia de gap fundamental. Além disso, pode-se observar, como era de se esperar, que o método HF apresenta os maiores valores. As diferenças entre os funcionais mostra que de fato a quantidade de troca HF incluído no funcional exerce forte influência sobre os valores. Tem-se que, na fase gasosa, ocorre um aumento de no máximo 2,75 e 2,59 eV (e no mínimo 2,70 e 2,53 eV) quando CAM-B3LYP e M06-2X respectivamente, são utilizados e comparados com B3LYP, associados às bases estudadas. No entanto, se comparado com MP2 segue que a maior diferença é de 6,07 eV (4,34 eV no mínimo) e se comparamos MP2 com CAM-B3LYP e M06-2X as diferenças são de no máximo 3,35 (no mínimo 1,59 eV) e 3,51 eV (1,75 eV no mínimo) nessa ordem. Já entre os funcionais CAM-B3LYP e M06-2X a diferença é de aproximadamente 0,17 eV. Assim, em melhor acordo ao gap fundamental experimental está o modelo químico MP2/6-31G(d,p) com um desvio de 0,37 eV (se usado o valor experimental 8,01 eV) ou de 0,66 eV (para o valor experimental 7,65). Apesar de CAM-B3LYP e M06-2X variarem em torno de 1 eV, devido a discussão anterior a respeito desses funcionais ainda serem de certa forma incompletos para descrição dessa propriedade, pode-se dizer que a metodologia MP2 é a mais indicada. Estende-se ainda mais esse resultado, uma vez que é sabido que a limitação de funções base podem gerar desvios com respeito a dados experimentais. Sabe-se também que o avanço tecnológico facilita e melhora a previsão de propriedades e características de uma molécula com o passar dos anos e, como o potencial de ionização foi calculado em 1975 e 1977, (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975) e (MCMAHON; KEBARLE, 1977), e a elétron afinidade em 2004, (CHEN; CHEN, 2004), segue que os valores, principalmente o da década de 70, podem ser melhorados e, conseqüentemente fornecer um gap fundamental com um valor diferenciado. Após análise da molécula em meio solvente, uma previsão sobre o provável valor é apresentada.

TABELA 3.6 – Energia de gap (LUMO-HOMO eV).

energia de gap ^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	10,74	4,07	6,82	6,66	8,41
6-31+G(d,p)	10,46	3,98	6,69	6,53	10,02
6-31+G(df,pd)	10,50	3,99	6,71	6,55	10,06
Sadlej pVTZ	10,24	3,97	6,67	6,50	9,96
aug-cc-pVDZ	10,19	4,00	6,70	6,53	9,99

^a 3,57 eV - Valor da energia de gap ótico experimental em p-dioxano, (WANG *et al.*, 2006) e; energia de gap fundamental experimental é um valor entre 7,65 e 8,04 eV, (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975), (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (CHEN; CHEN, 2004).

Ainda, pode-se observar que a mudança de base tem efeito mínimo no valor da energia de gap, exceto para MP2/6-31G(d,p) que apresenta um resultado notavelmente menor que na utilização das demais bases. Tem-se que MP2 e HF, em geral, fornecem valores muito próximos, exceto na utilização da base 6-31G(d,p). Do mesmo modo, CAM-B3LYP produz valores similares aos obtidos com o funcional M06-2X.

Observa-se que HF fornece resultados que limitam superiormente a energia de gap enquanto B3LYP fornece resultados que limitam inferiormente. Os métodos CAM-B3LYP e M06-2X apresentam valores muito próximos em qualquer base estudada neste trabalho. Estes valores são intermediários àqueles obtidos com B3LYP e MP2. Com resultados similares aos obtidos por HF mostra-se o método MP2, exceto quando a base 6-31G(d,p) é utilizada, pois esta base provoca uma diminuição do valor calculado em relação aos calculados com as demais bases. No geral, tem maior influência sobre os cálculos da energia de gap o efeito método que o base.

3.1.6 Momento de dipolo

Enfim, a última propriedade a ser apresentada sobre a molécula de 2-nitrofenol no vácuo é o momento de dipolo. Algumas das aplicações do momento de dipolo são: distinção entre moléculas polares e não polares; também pode ser usado para prognosticar sobre o caráter iônico em uma molécula e; ajuda a prever a forma dos compostos.

A seguir é exibida uma tabela que apresenta os valores calculados para o momento de dipolo total com os 20 modelos químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo, 3.7. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, a abordagem MP2/6-31G(d,p) apresentou o menor valor para μ_{tot} (Debye). Em geral, a extensão dos conjuntos de base aumentam o valor do momento de dipolo total. Além disso, os efeitos de correlação eletrônica, considerado em todos os métodos empregados, diminuem os valores calculados com respeito a HF. Os modelos químicos

TABELA 3.7 – Momento de dipolo (μ_{tot}) em Debye.

μ_{tot}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	3,98	3,60	3,49	3,48	3,16
6-31+G(d,p)	4,08	4,05	3,92	3,78	3,52
6-31+G(df,pd)	4,05	4,04	3,91	3,77	3,51
Sadlej pVTZ	3,87	3,86	3,74	3,71	3,32
aug-cc-pVDZ	3,90	3,86	3,74	3,64	3,34

^a 3,4 Debye - Valor experimental em p-dioxano, (CHENG *et al.*, 1991).

usados, com correlação eletrônica, representam no mínimo 93% do valor experimental (3,4 em p-dioxano de (CHENG *et al.*, 1991)) e excedem no máximo em 19%. Em particular, para oNF, MP2/Sadlej pVTZ (ou aug-cc-pVDZ) reproduz 97,6% (98,2%) do valor experimental. Além disso, a utilização dos métodos CAM-B3LYP e M06-2X associados à base 6-31G(d,p) resultam em valores que são apenas 2,3% e 2,6% maiores que o experimental, respectivamente. Portanto, o modelo químico M06-2X/6-31G(d,p) é útil para obter valores que são comparáveis com MP2/Sadlej pVTZ e MP2/aug-cc-pVDZ. As abordagens que apresentam os maiores valores são aquelas associadas às bases 6-31+G(d,p) ou 6-31+G(df,pd) e, as melhores estimativas são obtidas com os métodos associados à base 6-31G(d,p).

Em comparação com os valores apresentados por (URDANETA *et al.*, 2010), calculados com o programa Dalton, os valores obtidos com CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) é aproximadamente 3% maior que o calculado pelo programa Gaussian 09, usado neste trabalho. Porém, o valor obtido por CAM-B3LYP/Sadlej pVTZ em (URDANETA *et al.*, 2010) é 5,6% maior. No entanto, os resultados alcançados por MP2/6-31+G(d,p) ou Sadlej pVTZ por ambos os trabalhos são exatamente iguais.

Contudo, as diferenças observadas entre os valores calculados na fase gasosa e o experimental em p-dioxano parecem estar principalmente relacionadas ao efeito método. Em geral, mesmo com correlação eletrônica, extensão das bases, os valores obtidos são maiores.

Pode-se notar que tanto em HF quanto em M06-2X a mudança de base tem um efeito mais sutil que nos demais métodos. Exceto em HF, a utilização da base 6-31G(d,p) fornece valores de momento de dipolo total menores enquanto as bases 6-31+G(d,p) e 6-31+G(df,pd) fornecem os maiores valores, até mesmo, maiores que os obtidos na utilização das bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Exceto para 6-31G(d,p), pode-se dizer que o método MP2 fornece valores que limitam inferiormente todos os valores calculados.

Nota-se que o método MP2 apresenta os valores mais baixos enquanto HF os mais altos. Valores similares aos obtidos com a utilização do funcional CAM-B3LYP são calculados com M06-2X em associação com as bases Sadlej pVTZ e 6-31G(d,p). Para as outras

bases, os resultados obtidos com o funcional B3LYP são maiores que os calculados por CAM-B3LYP e, este por sua vez, maiores que os calculados por M06-2X.

Portanto, os resultados obtidos para a fase gasosa segue a tendência experimental. Os efeitos de correlação observados indicam que o efeito solvente de p-dioxano induz variações significativas nas polarizabilidades. Assim, a discussão a seguir será sobre os efeitos que os solventes exercem sobre a molécula de 2-nitrofenol. Será feita uma investigação da utilidade dos solventes estudados para reproduzir as polarizabilidades experimentais e o impacto das metodologias usadas para calcular espectros IR, Raman, UV-Vis.

As comparações entre os cálculos realizados e os dados experimentais permitem dizer que o método MP2 se destaca nas previsões de parâmetros geométricos e propriedades óticas. Mais especificamente o modelo químico MP2/aug-cc-pVDZ merece destaque já que, no geral, consegue prever simultaneamente, com acurácia, a maioria dos resultados. Inclusive os efeitos provocados pela ligação de hidrogênio na geometria são controlados quando o método MP2 é utilizado. Nesse sentido o método B3LYP também merece destaque, no entanto CAM-B3LYP e M06-2X mantém uma relação maior com a ligação de hidrogênio, fornecendo maior variação angular em H11-O7-C1 onde a polaridade da ligação se sobressai.

Além disso, MP2, juntamente com B3LYP, forneceram as melhores estimativas para a polarizabilidade isotrópica do estado fundamental de oNF em fase gasosa. Nota-se que quanto mais polar a ligação for na molécula maior será a discrepância dos parâmetros geométricos calculados em relação ao experimental e, ocorre uma diminuição do valor da polarizabilidade isotrópica quando os métodos CAM-B3LYP e M06-2X são utilizados. Os cálculos CAM-B3LYP e M06-2X não melhoraram e, reduziram levemente a acurácia dos resultados obtidos para a polarizabilidade média. Contudo, os resultados obtidos com M06-2X/6-31G(d,p) ou MP2/Sadlej pVTZ (aug-cc-pVDZ) apresentaram mais acurácia nos momentos de dipolo totais calculados. Assim, existe uma correlação entre a geometria e a polarizabilidade.

As características dos fatores de conversão utilizados para discussão da primeira hiperpolarizabilidade total, conduz ao pensamento de que o fator de conversão do Caso I deve ser aplicado ao método MP2 uma vez que a convenção se baseia na teoria de perturbação e, o fator do Caso II para os demais métodos (convenção baseada na série de Taylor). Nesse sentido pode-se dizer que MP2 fornece as melhores estimativas, em especial associado à base 6-31G(d,p). Além disso, os funcionais da DFT estudados subestimam o valor experimental em aproximadamente 50%. No entanto, se considerado que o valor da primeira hiperpolarizabilidade experimental é uma projeção da primeira hiperpolarizabilidade total na direção do momento de dipolo, deve-se atentar que os módulos calculados tendem a ser maiores por definição.

Devido ao problema da banda gap citado anteriormente, pode-se dizer que destacam-se os métodos MP2, CAM-B3LYP e M06-2X com as estimativas mais prováveis. Contudo, CAM-B3LYP e M06-2X ainda tendem a fornecer valores inferiores ao experimental mesmo sendo funcionais híbridos mais avançados que B3LYP, assim o método MP2 mostra-se como melhor opção.

Uma melhora significativa na estimativa da polarizabilidade isotrópica pode ser obtida usando bases mais estendidas e métodos da DFT, uma vez que demonstraram uma acurácia comparável com o método MP2. No entanto, melhores estimativas para a primeira hiperpolarizabilidade total dependem mais de funções de polarização que funções difusas. Portanto o modelo químico MP2/aug-cc-pVDZ apresentou o melhor custo benefício no cálculo tanto da polarizabilidade isotrópica quanto da primeira hiperpolarizabilidade total. Apesar do método MP2 associado à bases mais estendidas apresentar boas estimativas para o momento de dipolo total tem-se que o método M06-2X associado à bases mais simples apresenta valores similares. Também, uma melhora significativa na estimativa da energia de gap pode ser obtida com a utilização de bases que descrevam orbitais tipo p mais eficientemente, uma vez que foi percebido, pela observação dos orbitais HOMO e LUMO que estes são descritos principalmente por combinações desses orbitais.

Sobre as frequências vibracionais, o estudo admitindo fatores de escala mostrou-se relevante, uma vez que diminuem as diferenças entre dados experimentais. O método MP2 associado às bases Sadlej pVTZ e 6-31+G(d,p) mostrou maior discrepância com respeito ao experimental de (KOVÁCS *et al.*, 1998). Assim, pode-se dizer que a utilização de funcionais híbridos da DFT, principalmente B3LYP, fornecem mais acurácia que o método MP2. As intensidades obtidas experimentalmente são comparáveis às obtidas computacionalmente. Logo, o funcional B3LYP deve ser considerado mais vezes no futuro para cálculos em sistemas de tamanho mediano para simulação de espectros vibracionais.

Portanto, os estudos demonstram que predizer um excepcional modelo químico, para uma descrição simultânea e eficaz de propriedades do estado fundamental, permanece uma tarefa desafiante.

3.2 2-nitrofenol em solução aquosa

3.2.1 Parâmetros geométricos

A estrutura molecular otimizada de 2-nitrofenol em solução aquosa foi obtida utilizando o programa Gaussian 09. A variação dos parâmetros estruturais otimizados é apresentada, no entanto nenhuma alteração significativa em relação à fase gasosa foi observada. Assim como as diferenças exibidas nas ligações químicas e angulares de oNF no

TABELA 3.8 – Média de variação, MAD e MAX sobre comprimentos de ligação de oNF em solução aquosa.

	C2-C1	C3-C2	C4-C3	C5-C4	C6-C5	O7-C1	N8-C2	O9-N8	O10-N8	H11-O7	H12-C3
erro exp.^a	0,012	0,016	0,020	0,027	0,021	0,009	0,005	0,009	0,009	0,012	0,007
6-31G(d,p)											
B3LYP	0,008	0,004	0,006	0,008	0,003	0,021	0,025	0,031	0,012	0,018	0,007
CAM-B3LYP	0,002	0,002	0,011	0,003	0,009	0,025	0,026	0,019	0,022	0,014	0,007
M06-2X	0,001	0,002	0,008	0,004	0,006	0,024	0,018	0,011	0,026	0,008	0,006
MP2	0,002	0,007	0,022	0,010	0,021	0,050	0,055	0,184	0,168	0,440	0,320
Média	0,003	0,004	0,012	0,006	0,010	0,030	0,031	0,061	0,057	0,120	0,085
MAD^b	0,002	0,002	0,005	0,003	0,006	0,010	0,012	0,062	0,056	0,160	0,118
MAX^b	0,008	0,007	0,022	0,010	0,021	0,050	0,055	0,184	0,168	0,440	0,320
6-31+G(d,p)											
B3LYP	0,009	0,007	0,005	0,010	0,001	0,017	0,027	0,032	0,009	0,016	0,006
CAM-B3LYP	0,001	0,000	0,010	0,004	0,007	0,021	0,027	0,020	0,019	0,012	0,007
M06-2X	0,001	0,000	0,007	0,005	0,005	0,021	0,018	0,012	0,024	0,007	0,006
MP2	0,001	0,000	0,001	0,004	0,001	0,003	0,014	0,032	0,001	0,010	0,010
Média	0,003	0,002	0,006	0,006	0,004	0,016	0,021	0,024	0,013	0,011	0,007
MAD	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003	0,006	0,005	0,008	0,008	0,003	0,001
MAX	0,009	0,007	0,010	0,010	0,007	0,021	0,027	0,032	0,024	0,016	0,010
6-31+G(df,pd)											
B3LYP	0,008	0,005	0,006	0,009	0,002	0,018	0,027	0,032	0,010	0,016	0,008
CAM-B3LYP	0,002	0,001	0,011	0,003	0,008	0,022	0,027	0,020	0,020	0,012	0,009
M06-2X	0,002	0,001	0,008	0,004	0,006	0,022	0,017	0,011	0,026	0,006	0,008
MP2	0,006	0,005	0,005	0,000	0,005	0,012	0,020	0,027	0,006	0,007	0,013
Média	0,004	0,003	0,008	0,004	0,006	0,019	0,023	0,023	0,016	0,010	0,009
MAD	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,004	0,004	0,007	0,008	0,003	0,002
MAX	0,008	0,005	0,011	0,009	0,008	0,022	0,027	0,032	0,026	0,016	0,013
Sadlej pVTZ											
B3LYP	0,010	0,007	0,004	0,011	0,000	0,022	0,028	0,031	0,011	0,019	0,001
CAM-B3LYP	0,000	0,000	0,009	0,005	0,006	0,026	0,028	0,019	0,021	0,015	0,001
M06-2X	0,000	0,000	0,007	0,006	0,004	0,024	0,019	0,012	0,025	0,009	0,001
MP2	0,005	0,005	0,007	0,011	0,008	0,008	0,013	0,030	0,004	0,018	0,001
Média	0,004	0,003	0,007	0,008	0,004	0,020	0,022	0,023	0,016	0,015	0,001
MAD	0,004	0,003	0,001	0,003	0,002	0,006	0,006	0,007	0,008	0,003	0,000
MAX	0,010	0,007	0,009	0,011	0,008	0,026	0,028	0,031	0,025	0,019	0,001
aug-cc-pVDZ											
B3LYP	0,010	0,007	0,003	0,010	0,000	0,018	0,024	0,029	0,012	0,016	0,002
CAM-B3LYP	0,000	0,000	0,009	0,005	0,006	0,022	0,024	0,017	0,023	0,012	0,003
M06-2X	0,000	0,000	0,006	0,006	0,004	0,021	0,016	0,010	0,027	0,007	0,003
MP2	0,007	0,004	0,005	0,009	0,003	0,020	0,022	0,031	0,013	0,016	0,008
Média	0,004	0,003	0,006	0,007	0,003	0,020	0,021	0,022	0,019	0,013	0,004
MAD	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,003	0,008	0,006	0,003	0,002
MAX	0,010	0,007	0,009	0,010	0,006	0,022	0,024	0,031	0,027	0,016	0,008

^a Borisenko *et al.*, 1994^b Desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre os comprimentos de ligação.

vácuo se enquadraram nos limites aceitáveis segue que a variação sobre os mesmos parâmetros geométricos, agora, de oNF em solução aquosa, se mantiveram aceitáveis. Isto é, no geral o erro obtido sobre os parâmetros estudados é menor que o erro experimental presente em (BORISENKO *et al.*, 1994), como mostram as tabelas 3.8 e 3.9.

O critério de discussão dos resultados permanece baseado no número de frequências vibracionais (modos normais de vibração) com variação maior que 20 cm^{-1} , entre as calculadas pelos 20 modelos químicos propostos e as frequências experimentais obtidas de (KOVÁCS *et al.*, 1998). Assim, selecionou-se os métodos B3LYP com os menores números de frequências com variação maior que 20 e, MP2 com os maiores. Já as bases selecionadas foram 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ que, geralmente, quando utilizadas forneceram as menores variações com relação às frequências (sem considerar fatores de escala). Também tem-se que a base 6-31+G(df,pd) é a maior em quantidade de funções base - 315 e, a aug-cc-pVDZ é a intermediária com 275 funções base. A saber, a base 6-31G(d,p) possui 175

TABELA 3.9 – Média, MAD e MAX sobre a variação angular de oNF em solução aquosa.

	C3-C2-C1	C4-C3-C2	C5-C4-C3	C6-C5-C4	N8-C2-C1	O9-N8-C2	O10-N8-C2	H11-O7-C1
erro exp.^a	0,5	0,8	0,8	0,9	0,7	1,0	1,0	2,2
6-31G(d,p)								
B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,8	0,1	0,4	1,1	2,1
CAM-B3LYP	0,0	0,9	0,0	1,8	0,2	0,4	0,9	2,6
M06-2X	0,2	0,8	0,0	1,8	0,0	0,3	0,6	3,7
MP2	0,3	0,5	0,4	2,4	0,0	0,3	0,5	2,2
Média	0,2	0,8	0,1	1,9	0,1	0,4	0,8	2,6
MAD^b	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,2	0,5
MAX^b	0,3	0,9	0,4	2,4	0,2	0,4	1,1	3,7
6-31+G(d,p)								
B3LYP	0,4	0,9	0,2	1,9	0,0	0,4	1,1	3,1
CAM-B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,8	0,0	0,4	1,0	3,6
M06-2X	0,1	0,8	0,0	1,9	0,1	0,3	0,6	4,6
MP2	0,0	0,6	0,4	2,5	0,1	0,3	0,5	2,9
Média	0,2	0,8	0,2	2,0	0,1	0,3	0,8	3,5
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,3	0,5
MAX	0,4	0,9	0,4	2,5	0,1	0,4	1,1	4,6
6-31+G(df,pd)								
B3LYP	0,3	0,8	0,2	1,8	0,1	0,4	1,2	2,9
CAM-B3LYP	0,1	0,8	0,1	1,8	0,2	0,3	1,1	3,4
M06-2X	0,1	0,8	0,0	1,8	0,1	0,2	0,7	4,3
MP2	0,1	0,5	0,4	2,4	0,2	0,1	0,6	1,9
Média	0,2	0,7	0,2	1,9	0,1	0,2	0,9	3,1
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,3	0,7
MAX	0,3	0,8	0,4	2,4	0,2	0,4	1,2	4,3
Sadlej pVTZ								
B3LYP	0,3	0,9	0,1	1,7	0,2	0,4	1,2	2,3
CAM-B3LYP	0,0	0,8	0,0	1,7	0,2	0,3	1,0	2,6
M06-2X	0,2	0,8	0,1	1,7	0,1	0,3	0,7	3,4
MP2	0,6	0,3	0,4	2,3	0,4	0,3	0,5	1,0
Média	0,3	0,7	0,2	1,8	0,2	0,3	0,8	2,3
MAD	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0	0,3	0,7
MAX	0,6	0,9	0,4	2,3	0,4	0,4	1,2	3,4
aug-cc-pVDZ								
B3LYP	0,3	0,8	0,2	1,8	0,1	0,4	1,1	2,5
CAM-B3LYP	0,1	0,8	0,0	1,8	0,1	0,4	1,0	3,0
M06-2X	0,1	0,8	0,0	1,8	0,0	0,3	0,6	3,6
MP2	0,2	0,5	0,4	2,4	0,1	0,2	0,5	1,7
Média	0,2	0,7	0,2	2,0	0,1	0,3	0,8	2,7
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,3	0,6
MAX	0,3	0,8	0,4	2,4	0,1	0,4	1,1	3,6

^a Borisenko *et al.*,1994^b Desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre a variação angular.

funções, seguida da base 6-31+G(d,p) com 215 funções base e a base Sadlej pVTZ com 285 para o caso da molécula de 2-nitrofenol. A tabela 3.10 apresenta os modos normais de vibração calculados utilizando fatores de escala. Os espectros IR e Raman calculados com B3LYP e MP2 são dados nas figuras 3.12 e 3.13 e, os de UV-Vis são apresentados na figura 3.14. Nestas figuras analisa-se o efeito base enquanto as figuras 3.15, 3.16 e 3.17 apresentam o efeito método. Além disso, os resultados não discutidos neste capítulo podem ser encontrados no Apêndice B.

3.2.2 Frequências vibracionais

Como dito anteriormente, a tabela 3.10 apresenta as frequências dos modos normais de vibração calculados com os modelos químicos que possuem fatores de escala disponíveis. Pode ser observado que CAM-B3LYP/A apresenta a melhor estimativa para as frequências vibracionais considerando que apresenta o menor número de frequências com variação maior que 20 cm^{-1} com relação ao experimental. Em seguida encontra-se o modelo químico M06-2X/A com a segunda melhor estimativa. Já o método B3LYP ocupa posições até o quinto lugar com a utilização das bases A, C e B (D), respectivamente. Por fim, o método MP2 apresenta as piores estimativas com a utilização das bases C, D, A e B, nesta ordem. No entanto, os modelos químicos B3LYP/C e MP2/B apresentam a maior e a menor concordância com os modos normais de vibração experimentais, assim como ocorre na fase gasosa. No entanto, com respeito às vibrações no plano e fora do plano do anel aromático para os modelos com fator de escala, segue que apenas os resultados obtidos com os modelos químicos B3LYP, CAM-B3LYP associados à base 6-31G(d,p) e B3LYP/6-31+G(d,p) correspondem exatamente aos resultados experimentais de (KOVÁCS *et al.*, 1998). Os demais diferem em no máximo 6 modos normais de vibração.

Os espectros de IR, calculados com a utilização do método DFT/B3LYP e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ, de oNF em solução aquosa (geometria do estado fundamental em fase gasosa) mostraram que a mudança de base tem pouco efeito sobre os resultados. Isto é, correspondência entre os picos pode ser notada e, por volta de 400-1180 cm^{-1} essa correspondência se estende ao espectro FT-IR (experimental) de oNF em fase sólida. Quando as bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ são utilizadas produzem espectros IR com um alargamento entre os picos na faixa 690-790 cm^{-1} . Por consequência, essas bases produzem um leve deslocamento para a esquerda ao redor deste intervalo. Os maiores desvios com respeito ao espectro experimental ocorrem na faixa 1180-1700 cm^{-1} . Entretanto, pode-se dizer que a adição de funções de polarização e funções difusas diminui esta diferença com relação ao espectro FT-IR em RegF. Há uma maior semelhança entre os resultados produzidos pela utilização das bases 6-31G(d,p),

TABELA 3.10 – Comparação de frequências vibracionais em cm^{-1} de oNF em solução aquosa.

Exp.	B3LYP ^a				CAM-B3LYP		M06-2X	MP2			
	A	B	C	D	A	A	A	B	C	D	
85	82	79	84	80	79	73	41	32	52	52	
159	141	139	145	143	142	139	130	127	136	138	
251	243	241	248	244	244	242	191	213	232	239	
285	276	274	281	278	279	270	273	271	285	275	
372	365	363	369	367	366	358	304	344	366	357	
	415	415	426	422	418	413	355	354	390	409	
426	422	420	430	423	420	414	400	402	416	409	
531	513	514	531	522	517	512	403	423	442	493	
546	532	532	537	533	534	531	467	468	522	518	
563	547	547	551	549	549	544	514	515	529	539	
669	655	655	660	658	658	642	537	537	542	585	
690	669	670	702	693	670	654	591	551	645	641	
697	703	690	749	732	686	670	640	639	669	660	
748	721	721	756	736	727	727	660	649	707	704	
780	760	758	792	776	766	766	715	711	748	748	
820	800	799	808	804	809	809	778	776	787	783	
860	839	841	859	846	848	845	781	778	813	813	
871	843	844	900	856	849	851	821	823	832	827	
954	939	946	1016	951	953	947	853	862	892	892	
981	967	973	1021	985	980	972	869	875	920	905	
1030	1010	1011	1079	1013	1015	1016	1005	1004	1005	1005	
1080	1066	1068	1114	1066	1069	1064	1049	1049	1047	1047	
1140	1118	1118	1122	1118	1116	1109	1109	1109	1109	1105	
1165	1138	1140	1142	1138	1137	1132	1128	1127	1122	1117	
1201	1186	1180	1190	1185	1186	1173	1176	1169	1184	1175	
1256	1242	1227	1238	1229	1248	1245	1226	1211	1233	1216	
1325	1270	1260	1273	1266	1290	1287	1294	1280	1306	1289	
1333	1326	1322	1330	1321	1328	1330	1326	1313	1329	1324	
1380	1369	1362	1384	1373	1373	1381	1398	1401	1433	1418	
1460	1435	1422	1428	1422	1447	1443	1436	1430	1438	1426	
1476	1458	1452	1456	1450	1472	1471	1444	1439	1454	1441	
1550	1531	1506	1517	1510	1569	1585	1561	1556	1576	1566	
1603	1564	1561	1577	1569	1586	1592	1584	1577	1591	1581	
1625	1604	1597	1612	1603	1630	1640	1646	1616	1642	1630	
3060	3077	3091	3088	3099	3068	3058	3067	3074	3060	3093	
3091	3093	3105	3108	3113	3084	3082	3081	3086	3092	3107	
3099	3098	3110	3113	3119	3089	3084	3086	3093	3099	3114	
3115	3119	3130	3137	3140	3108	3094	3103	3108	3122	3128	
3253	3286	3330	3305	3327	3333	3419	3395	3391	3341	3368	

^a A= 6-31G(d,p); B= 6-31+G(d,p); C= Sadlej pVTZ e D= aug-cc-pVDZ. A notação vale para os demais métodos.

6-31+G(d,p) e 6-31+G(df,pd) e, uma maior semelhança entre os espectros obtidos com as bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

A partir da geometria do estado fundamental de oNF em fase gasosa, uma nova reotimização da estrutura foi realizada na presença do solvente água. Propriedades elétricas foram calculadas, como também os espectros Raman, IR e de absorção UV-Vis. A figura 3.12 apresenta os espectros IR e Raman obtidos com o método DFT/B3LYP e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ de oNF na reotimização da geometria em solução aquosa. Devido às poucas diferenças observadas nos espectros de IR e Raman com a reotimização, apenas os espectros de oNF na reotimização dos parâmetros geométricos são apresentados. As diferenças observadas foram: (i) todos os espectros IR calculados, no intervalo 1180-1700 cm^{-1} , resultaram em um leve deslocamento para a direita em relação aos calculados sem a reotimização, tornando os espectros (reotimizados) mais semelhantes ao espectro FT-IR de oNF em fase sólida; (ii) de 400-1180 cm^{-1} os espectros IR calculados com as bases 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p) apresentaram um deslocamento para a direita e; (iii) um deslocamento para a esquerda no uso das bases 6-31+G(df,pd) e Sadlej pVTZ. O espectro IR que mais apresentou alteração foi o produzido na utilização da base 6-31+G(df,pd) e, o de menor alteração foi obtido com o uso da base aug-cc-pVDZ. Como dito antes, apesar das diferenças existirem, estas são mínimas. Logo, conclui-se que de fato a geometria inicial está muito próxima daquela obtida após a reotimização dos parâmetros geométricos do composto em solução aquosa. O solvente polar utilizado tem pouca influência sobre a geometria e conseqüentemente sobre os espectros calculados.

Efeitos discutidos com a fixação do funcional B3LYP e alteração das bases nos espectros de IR são análogos para espectros Raman calculados para o estado fundamental de oNF em solução aquosa, 3.12. Na reotimização, apenas a base 6-31+G(df,pd) produziu deslocamentos para a direita, enquanto as demais bases produziram leves deslocamentos para a esquerda.

Do mesmo modo, o caso da adição de funções difusas e de polarização nas bases utilizando o método MP2 produziu menores deslocamentos à direita se comparados aos obtidos com o método B3LYP na faixa de 1180-1700 cm^{-1} , como pode ser visto na figura 3.13.

A figura 3.13 apresenta os espectros IR e Raman obtidos com o método MP2 e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ de oNF na reotimização da geometria em solução aquosa. A base 6-31+G(df,pd) seguida da base 6-31+G(d,p) gera espectros IR com maior variação dos picos comparada aos cálculos sem a reotimização. Os espectros que apresentaram menor variação com a reotimização foram aqueles produzidos pelas bases Sadlej pVTZ, aug-cc-pVDZ e 6-31G(d,p). Porém, pode-se dizer no geral que a reotimização não gerou espectros significativamente tão di-

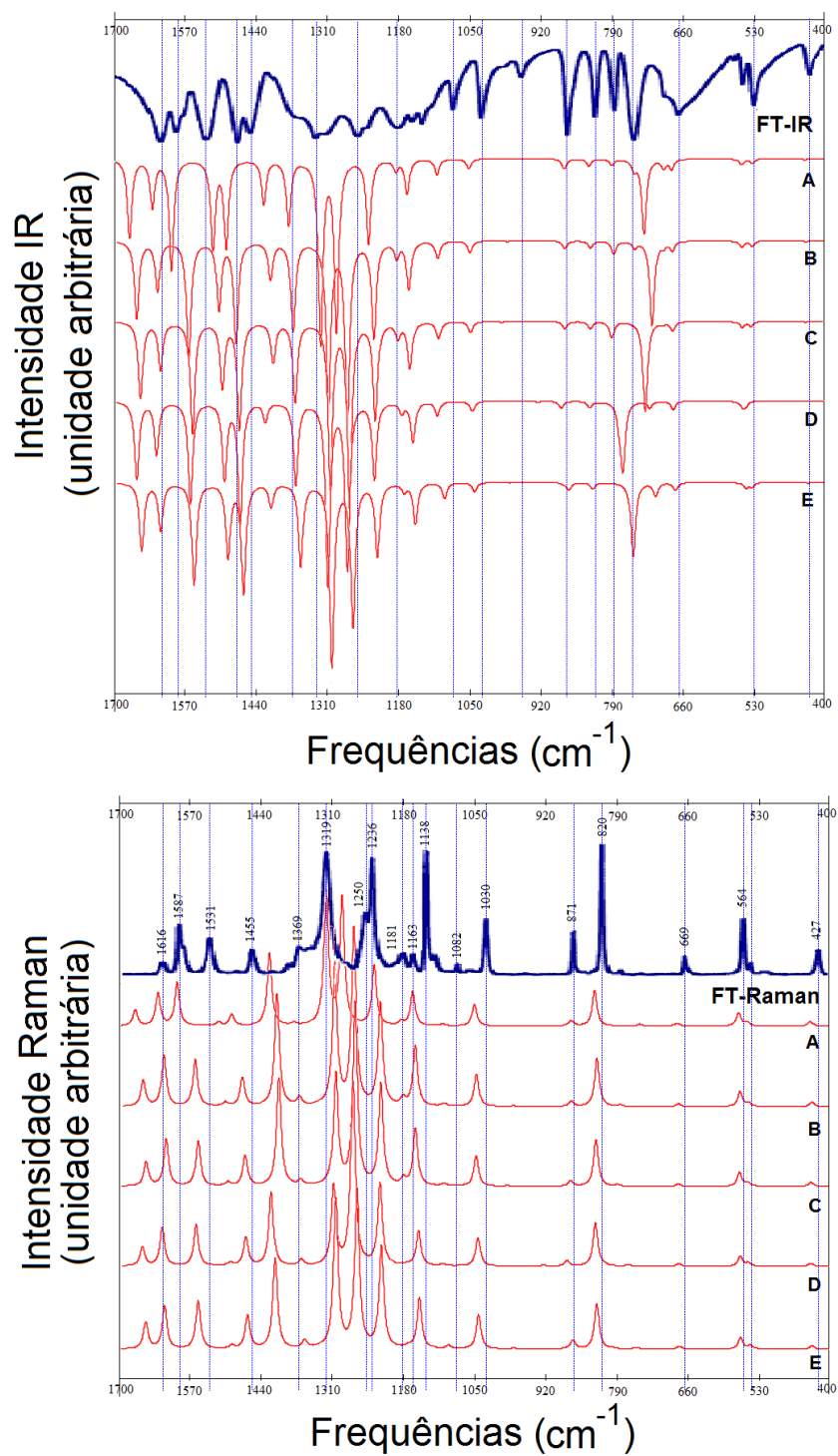


FIGURA 3.12 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - B3LYP (Água): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

ferentes. No entanto, esses deslocamentos obedecem uma ordem crescente, como segue, a base 6-31G(d,p) produz um deslocamento menor que o resultado obtido pela utilização da base 6-31+G(d,p), que por sua vez um menor deslocamento que 6-31+G(df,pd),

seguida da base de Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Os picos calculados na utilização do método MP2 encontram-se em menor concordância com o espectro FT-IR de oNF em fase sólida. De $400\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$, as variações são para a esquerda, nesta ordem, $6\text{-}31\text{+G(d,p)} < 6\text{-}31\text{G(d,p)} < 6\text{-}31\text{+G(df,pd)} < \text{aug-cc-pVDZ} < \text{Sadlej pVTZ}$. Pode-se dizer que a mudança de base (no caso das estudadas) tem maior efeito na utilização do método MP2 para o cálculo de espectros IR em solução aquosa que o observado na utilização do método DFT/B3LYP.

Da mesma forma sobre os espectros Raman calculados nas mesmas condições, isto é, primeiramente considerando a geometria do estado fundamental em meio aquoso e em seguida reotimizando a estrutura. A figura 3.13 apresenta o caso com a reotimização. Sem a reotimização dos parâmetros geométricos, os picos dos espectros calculados com o método MP2 e as bases $6\text{-}31\text{G(d,p)}$, $6\text{-}31\text{+G(d,p)}$, $6\text{-}31\text{+G(df,pd)}$, Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ de oNF estão deslocados em comparação com o espectro FT-Raman de oNF em fase sólida (experimental). O pico em 427 cm^{-1} no espectro Raman experimental aparece quando as bases $6\text{-}31\text{G(d,p)}$ e Sadlej pVTZ foram utilizadas, nas outras bases este pico é imperceptível. Ainda em comparação com o espectro FT-Raman de oNF em fase sólida, na faixa de $1180\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, observou-se um deslocamento para a direita; a base $6\text{-}31\text{G(d,p)}$ produziu um deslocamento menor que o resultado obtido pela utilização da base $6\text{-}31\text{+G(d,p)}$, que por sua vez um menor deslocamento que $6\text{-}31\text{+G(df,pd)}$, seguida da base de Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Quando a estrutura é reotimizada os desvios com respeito ao espectro experimental são minimizados. O pico em 427 cm^{-1} aparece quando são utilizadas as bases $6\text{-}31\text{+G(d,p)}$ e $6\text{-}31\text{+G(df,pd)}$. Comparando os espectros Raman calculados quando os parâmetros geométricos são reotimizados e quando não, notou-se no caso da aplicação da base $6\text{-}31\text{G(d,p)}$ uma grande concordância entre os resultados. Porém no intervalo $1050\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ o espectro obtido após a reotimização se deslocou para a direita. No caso da base $6\text{-}31\text{+G(d,p)}$ ocorreu uma aproximação dos picos mais intensos em $1180\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$, além de ser observado um deslocamento para a esquerda no final da faixa de frequência. Essa mudança também é observada para o caso da base $6\text{-}31\text{+G(df,pd)}$. Para o caso da base Sadlej pVTZ, o pico próximo de 1284 cm^{-1} se desloca para a direita. Na utilização de aug-cc-pVDZ uma parte do espectro é deslocado para a esquerda em RegF e entre $1180\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ para a direita. O espectro que mostrou menor variação após a reotimização foi o caso do espectro Raman calculado com a base Sadlej pVTZ. Ao contrário, a base $6\text{-}31\text{+G(df,pd)}$ resultou em espectros com mais alterações. Vale ressaltar que os desvios apresentados anteriormente, entre os espectros calculados com a reotimização e sem, são pequenos. No entanto, pode-se notar que os espectros mais semelhantes aos experimentais FT-IR e FT-Raman de oNF em estado sólido, são obtidos com a utilização do método DFT/B3LYP e, as demais metodologias não melhoram os resultados.

Já os espectros de absorção UV-Vis apresentado na figura 3.14 foram calculados uti-

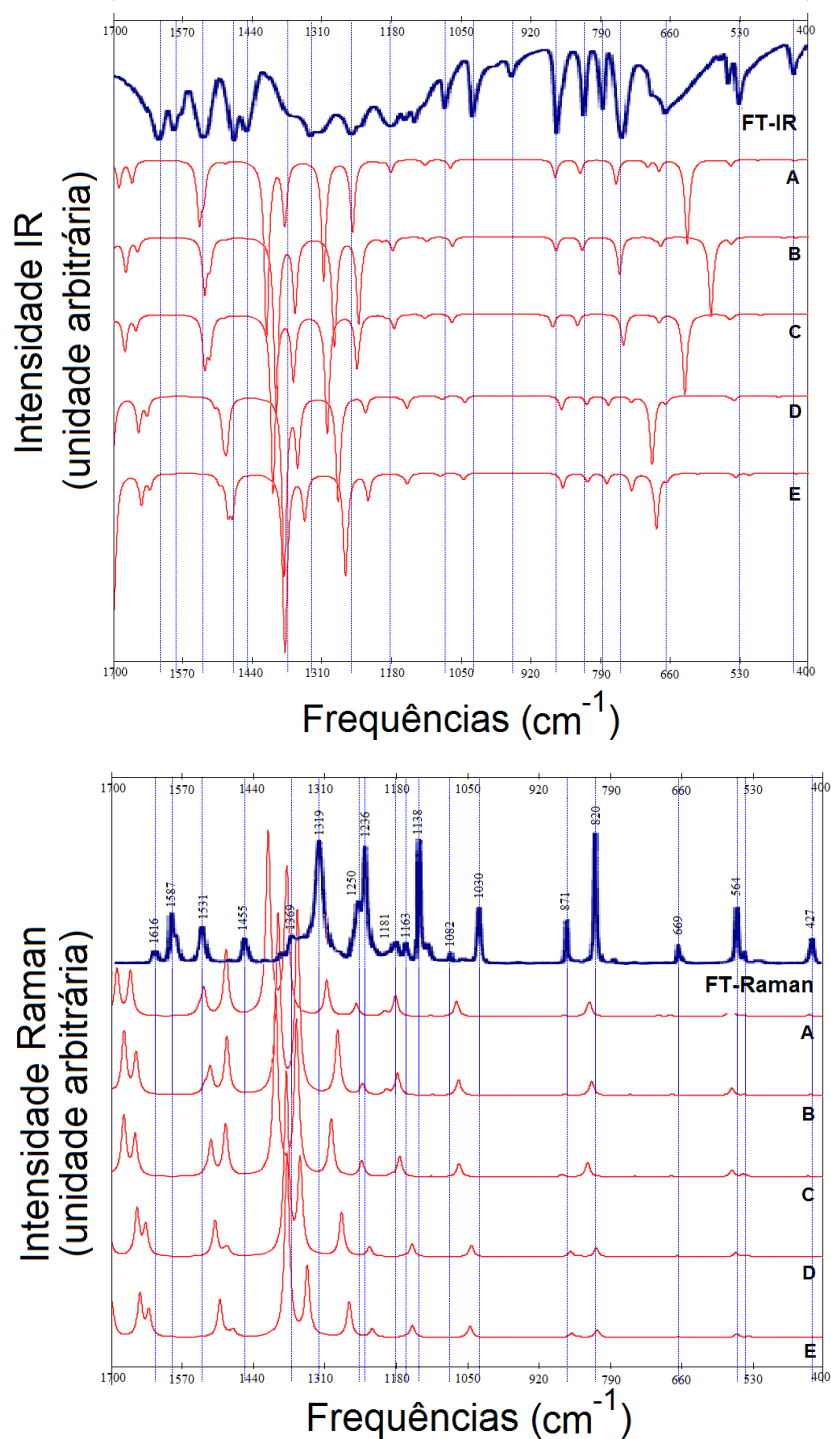


FIGURA 3.13 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - MP2 (Água): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

lizando os métodos TDDFT/B3LYP e TDHF/MP2 associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Todos os espectros obtidos são sobre oNF na presença do solvente água (geometria do estado fundamental de oNF em fase gasosa reotimizada). Estes são comparados com o espectro UV-Vis de oNF em meio

aquoso ácido (experimental), (ANDO, 2005). Na presença de água os espectros se deslocaram para a direita em relação aos calculados na fase gasosa. A base 6-31G(d,p) apresentou espectros com menores variações no segundo e terceiro pico em relação ao espectro em meio aquoso ácido. As bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ produziram espectros similares e o primeiro pico em concordância com o experimental. No entanto, comparando com o espectro experimental em solução aquosa obtido por (ERNST *et al.*, 2015), onde apenas dois picos aparecem em aproximadamente 280 e 350 nm, tem-se que o espectro produzido por 6-31G(d,p) é o que mais se aproxima. Além disso, observa-se que no geral, as bases não alteram significativamente os espectros de UV-Vis calculados. A maior diferença está na utilização da base aug-cc-pVDZ que evidencia três picos de absorção não presentes no espectro experimental em solução aquosa.

Todos os espectros obtidos com MP2 também são sobre oNF na presença do solvente água (estrutura reotimizada). Observa-se que não há concordância entre os picos calculados e o experimental obtido por (ANDO, 2005) em meio aquoso ácido e o experimental obtido por (ERNST *et al.*, 2015) em solução aquosa, esses são transladados para a esquerda. A distância entre os picos difere bastante e o intervalo de absorção é reduzido. Comparando o espectro de absorção UV-Vis calculado na fase gasosa e o espectro UV-Vis calculado, quando a estrutura é reotimizada na presença do solvente água, o último é transladado para a esquerda. Apenas dois picos aparecem na faixa de 200-280 nm. Os resultados gerados pela utilização das bases B e C são similares, os espectros são deslocados para a direita em relação a base em A. Também os espectros obtidos pelo uso das bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ estão transladados para a direita em relação a A e, consequentemente o terceiro pico fica mais evidente. A inversão de intensidades do segundo e terceiro pico permanece tanto na fase gasosa quanto em solução aquosa. Como observado nos espectros UV-Vis para o funcional B3LYP fixo, também nos espectros calculados para o método MP2 fixo, a mudança de base não resultou em mudanças significativas.

Até agora os métodos aplicados estavam fixos, a saber B3LYP e MP2 e, discutiu-se os efeitos gerados devido a mudança das bases: 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Nesta discussão será tratado o caso onde a base permanece fixa. Mais precisamente será discutido os efeitos gerados devido a mudança dos métodos, o efeito método: B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X, MP2 e, fixas as bases 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ sobre os espectros IR, Raman e UV-Vis. Seguindo esta ordem, as primeiras observações são sobre os espectros de IR e Raman considerando a base 6-31+G(df,pd). Estes espectros são apresentados na figura 3.15.

A figura 3.15 apresenta os espectros IR e Raman de oNF cuja geometria inicial, do estado fundamental em fase gasosa, é reotimizada na presença do solvente água fixando a base 6-31+G(df,pd) e variando os métodos. Pode-se observar que o funcional B3LYP produziu um espectro IR em maior concordância com o espectro FT-IR de oNF em fase

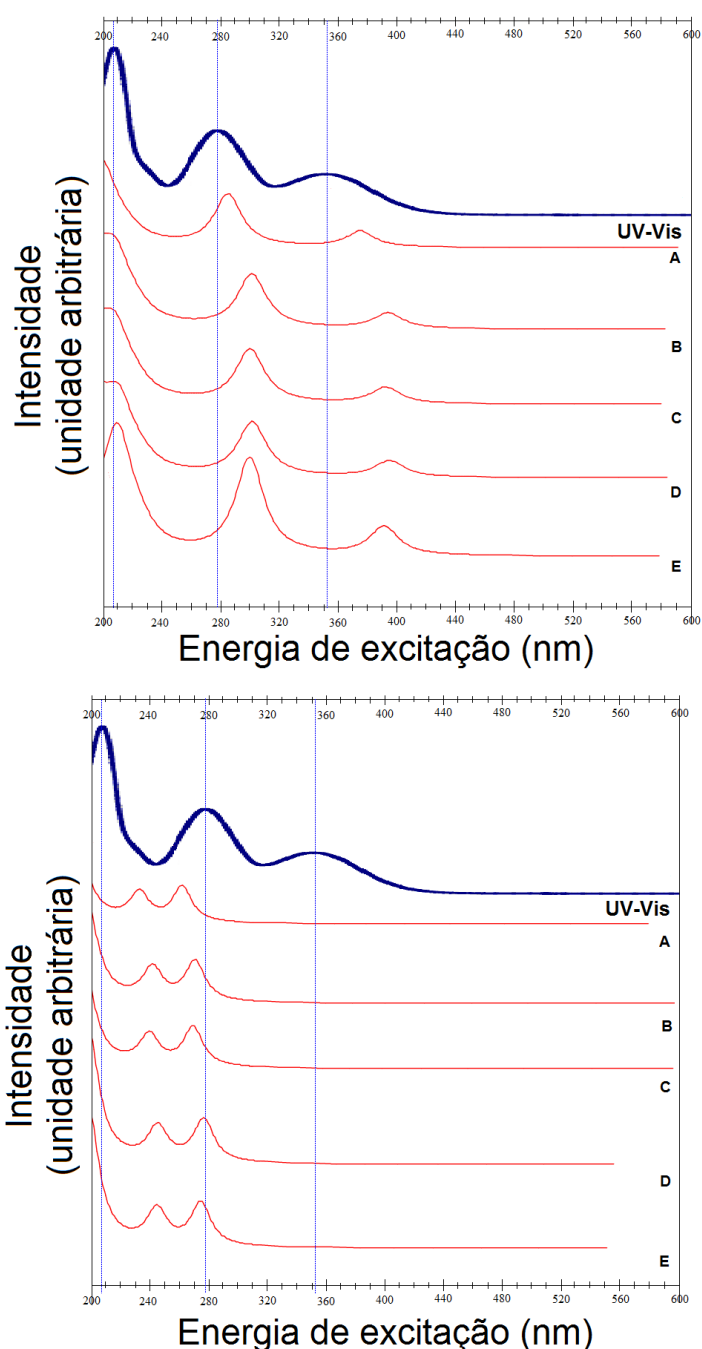


FIGURA 3.14 – Efeito base sobre os espectros UV-Vis - B3LYP e MP2 (Água): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

sólida (experimental). Tomando o espectro produzido pela utilização do funcional B3LYP como referência, o pico mais intenso entre $660\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ é deslocado para a direita quando os outros métodos são utilizados. A partir de 920 cm^{-1} os picos estão transladados para a esquerda. Pode-se observar que o efeito método é mais intenso que o efeito base também na análise de espectros Raman. Nota-se uma faixa de absorção mais crítica para se analisar em $1180\text{ a }1440\text{ cm}^{-1}$. Crítica porque é difícil fazer uma identificação precisa

dos picos pertencentes aos espectros calculados com os picos do espectro experimental. A aplicação do funcional M06-2X resulta em um espectro Raman similar ao método MP2. Em contrapartida, B3LYP e CAM-B3LYP é que apresentam espectros Raman mais semelhantes. No geral, os espectros estão deslocados para a esquerda em relação ao experimental. No entanto, pode-se dizer que os resultados são mais satisfatórios quando o funcional B3LYP está em uso, uma vez que os picos, em sua maioria, estão de acordo com o experimental.

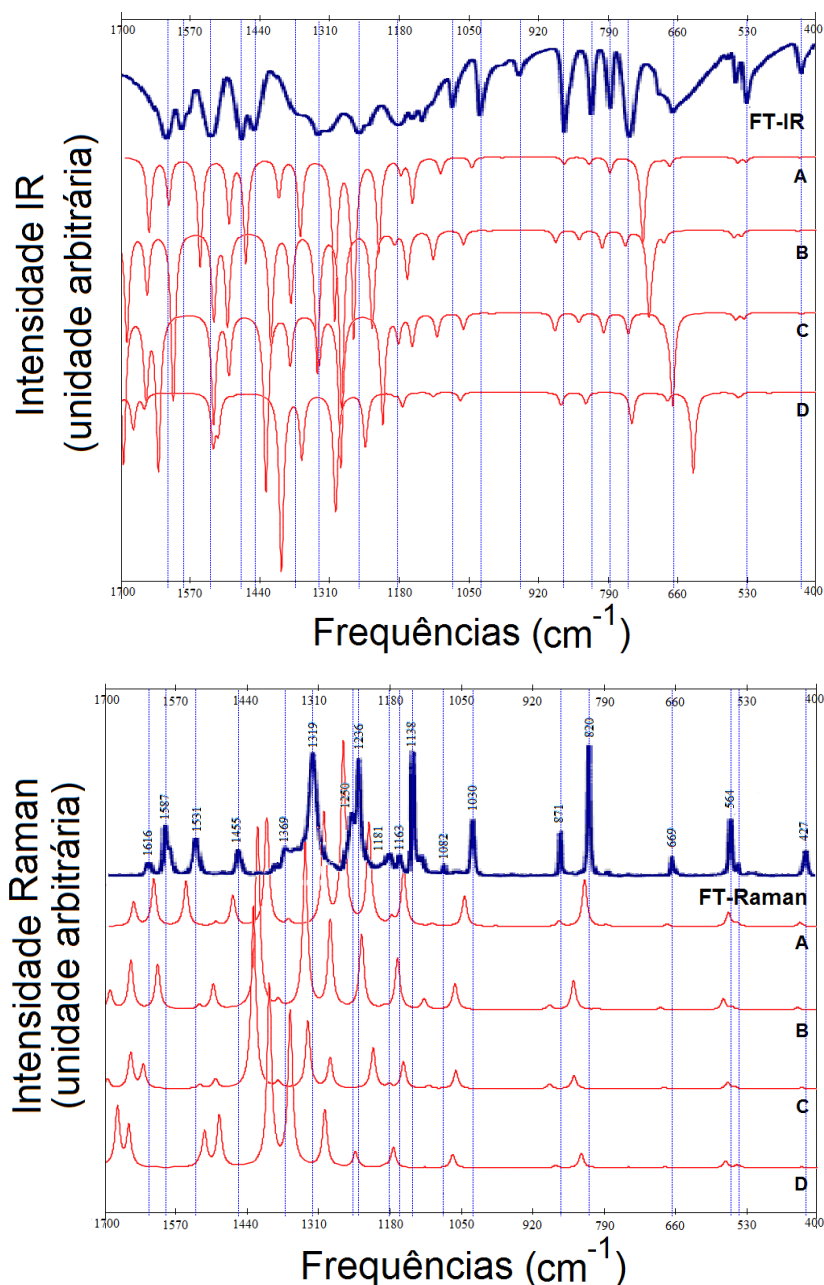


FIGURA 3.15 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(df,pd) (Água): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

Nota-se que o efeito método também é mais significativo que o efeito base quando

fixa-se a base aug-cc-pVDZ. É apresentado na figura 3.16 espectros IR e Raman de oNF na presença do solvente água (estrutura reotimizada), mantendo fixa a base aug-cc-pVDZ e variando os métodos. Nas faixas entre $660\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ e $1180\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ encontram-se as maiores diferenças entre os espectros calculados. No entanto, como antes, a utilização do método DFT/B3LYP resultou em um espectro IR mais próximo do experimental.

No caso onde se mantém fixa a base aug-cc-pVDZ, os métodos B3LYP e CAM-B3LYP geram espectros Raman similares, porém o espectro produzido por CAM-B3LYP está transladado para a esquerda em relação a B3LYP. Diferentemente do caso onde a base fixada é 6-31+G(df,pd), os resultados obtidos dos métodos M06-2X e MP2 não apresentam tantas similaridades. No início da faixa de frequência as diferenças são mais sutis que no final da faixa. Após a reotimização de oNF em meio aquoso com a base aug-cc-pVDZ, os espectros Raman variam pouco em relação aos obtidos com a base aug-cc-pVDZ sem a reotimização, como ocorre para os espectros IR.

Os espectros de absorção UV-Vis apresentado na figura 3.17 foram calculados utilizando as bases 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ associadas aos métodos DFT/B3LYP, DFT/CAM-B3LYP, DFT/M06-2X e MP2. Todos os espectros obtidos são sobre oNF na presença do solvente água (estrutura reotimizada). Pode-se notar que o efeito método é muito maior que o efeito base. A distância entre os picos são alterados, como também os intervalos de absorção. Com o funcional B3LYP a faixa de absorção se dá entre 200-400 nm aproximadamente, e entre 200 a 340 nm para CAM-B3LYP, de 200-320 nm para M06-2X e de 200-270 nm para MP2. Além disso, a faixa de absorção obtida com o método B3LYP é maior que a observada no espectro experimental e, menor nos demais métodos. Comparando com o espectro UV-Vis em solução aquosa obtido por (ERNST *et al.*, 2015), tem-se que o espectro produzido por CAM-B3LYP é o que mais se aproxima uma vez que os picos em solução aquosa de Ernst *et al.*, 2015 estão localizados por volta de 280 e 350 nm.

A seguir são apresentadas algumas propriedades elétricas do composto estudado em solução aquosa.

3.2.3 Polarizabilidade isotrópica

Como feito anteriormente sobre oNF em fase gasosa (vácuo), a polarizabilidade média é estudada sobre oNF na presença do solvente água com o objetivo de observar os efeitos da polaridade do solvente sobre a molécula.

A seguinte tabela 3.11, apresenta os valores calculados para a polarizabilidade isotrópica de oNF em solução aquosa, com os 20 modelos químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo para análise do efeito de correlação eletrônica.

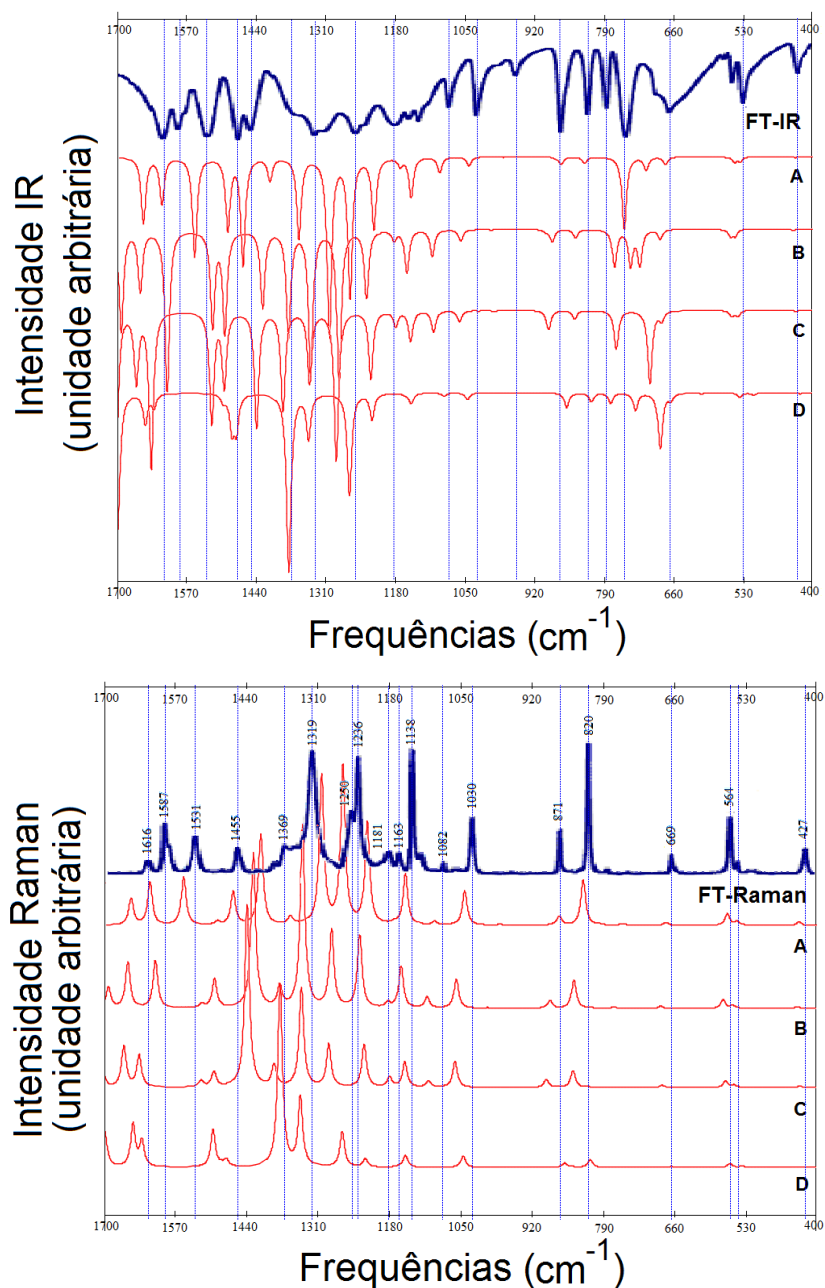


FIGURA 3.16 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - aug-cc-pVDZ (Água): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, a abordagem HF/6-31G(d,p) apresentou o menor valor para α_{med} . Em geral, a extensão dos conjuntos de base aumentam o valor da polarizabilidade isotrópica no máximo 27,93% para HF. No entanto, considerando os efeitos de correlação, este valor passa a ser de 48,19%. Além disso, os efeitos de correlação eletrônica, em todos os métodos empregados, aumentam e melhoram os valores calculados com respeito a HF. Em particular, para oNF, CAM-B3LYP, M06-2X, MP2/6-31G(d,p) superestimam em no máximo 2% o valor experimental 101,22 u.a. em p-dioxano de (CHENG *et al.*, 1991). Portanto, o modelo químico

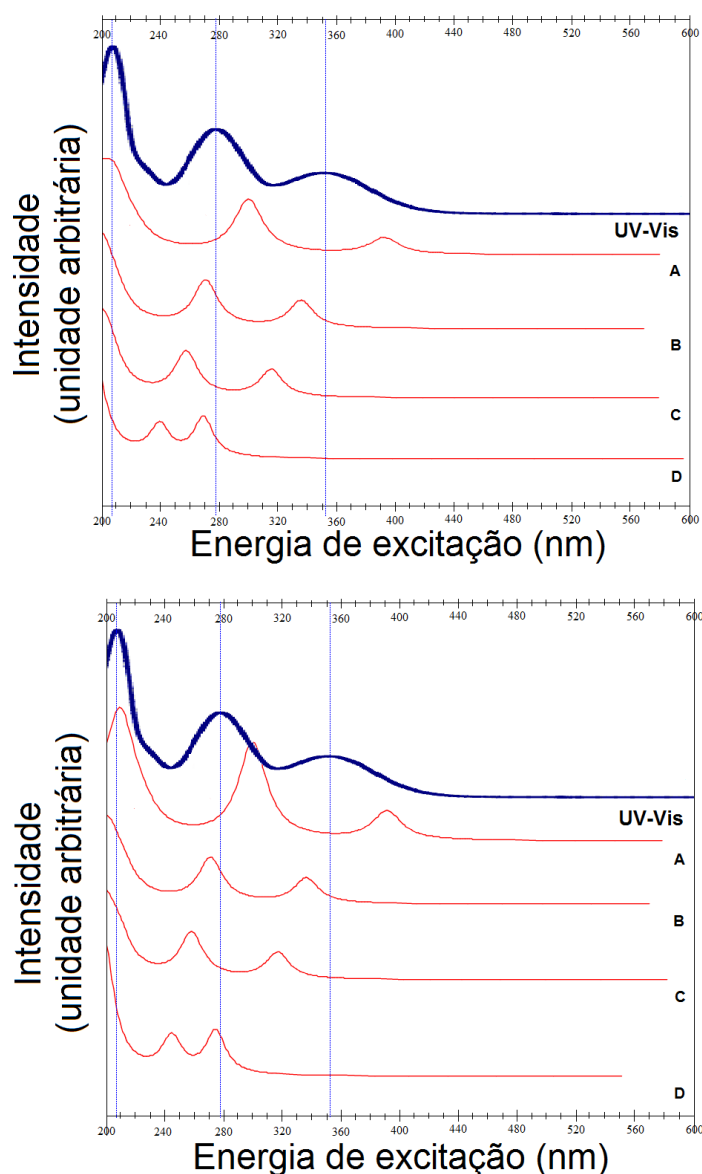


FIGURA 3.17 – Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ (Água): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

M06-2X/6-31G(d,p), que superestima o valor experimental em um pouco mais de 0,1%, fornece a melhor estimativa para a polarizabilidade isotrópica em solução aquosa. Nota-se que B3LYP (associado às bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ) e CAM-B3LYP(associado às bases com prefixo 6-31) são úteis para obter valores que são comparáveis com MP2 com as respectivas bases. A abordagem B3LYP/Sadlej pVTZ limita superiormente os valores calculados com correlação eletrônica, a diferença não ultrapassa 36,98 u.a. do valor experimental.

Nota-se, sobre a polarizabilidade média de oNF em solução aquosa, que o método DFT/B3LYP, em geral, fornece valores mais altos que os demais métodos, seja em qualquer uma das bases estudadas (a mesma base na comparação). No entanto, os dados

TABELA 3.11 – Polarizabilidade isotrópica (α_{med} u.a) de oNF em solução aquosa.

α_{med}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	93,26	106,34	101,99	101,35	103,33
6-31+G(d,p)	110,77	130,09	124,29	121,23	126,63
6-31+G(df,pd)	110,76	130,14	124,36	121,34	125,66
Sadlej pVTZ	118,95	138,20	132,54	130,11	138,20
aug-cc-pVDZ	119,31	137,56	131,94	128,71	137,45

^a 101,22 u. a. - Valor experimental em p-dioxano, (CHENG *et al.*, 1991).

calculados com o método HF são os menores. Também é possível perceber que a base 6-31G(d,p) é um limitante inferior dos valores calculados, no sentido de que quando esta base é utilizada obtém-se os menores valores. Todos os métodos apresentam resultados próximos quando as bases 6-31+G(d,p) e 6-31+G(df,pd) são utilizadas, como também Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Enquanto a base 6-31G(d,p) apresenta os valores mais baixos para a polarizabilidade α média, tem-se que as bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ apresentam os maiores. Nota-se um aumento no valor calculado quando muda-se da base 6-31G(d,p) para 6-31+G(d,p) e quando muda-se da base 6-31+G(df,pd) para Sadlej. Logo, o maior número de funções base não significa um aumento na estimativa da propriedade. O método MP2 apresenta valores mais próximos daqueles calculados por B3LYP e CAM-B3LYP.

As leves diferenças entre os valores calculados na fase gasosa e o experimental em p-dioxano foi relacionada anteriormente ao efeito solvente, pois mesmo com correlação eletrônica e extensão das bases, os valores obtidos foram menores. Agora, comparando com as respostas obtidas em solução aquosa, isto é, em um solvente também polar, pode-se dizer que foram obtidos valores que estão mais próximos do experimental que antes. No entanto, é significativo o aumento dos valores calculados com a extensão das bases. Assim, em um solvente polar, a utilização de um método que considera correções de longo alcance e funcionais com dupla troca associados à bases menos estendidas pode fornecer a melhor estimativa para a polarizabilidade isotrópica.

3.2.4 Primeira hiperpolarizabilidade total

Além da observação do efeito solvente sobre a primeira hiperpolarizabilidade total, mantem-se os cuidados que devem ser tomados ao comparar valores experimentais e teóricos sobre essa característica molecular, como dito antes raramente abordado na literatura nacional.

A tabela 3.12 apresenta os valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade quadrática total (β_{tot}) utilizando os métodos HF, B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2 associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Os resultados mostram que os efeitos de correlação eletrônica destes níveis de teoria trabalhados aumentam o valor de β_{tot} com respeito aos valores calculados utilizando HF. Por exemplo, o método B3LYP apresenta um valor três vezes maior que o obtido por HF enquanto que esta relação é de aproximadamente 4 vezes para MP2. Nota-se que MP2 fornece resultados no máximo duas vezes maior que os valores calculados utilizando métodos DFT. Na comparação entre B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, observa-se uma variação máxima de 87% nos resultados obtidos. A extensão das bases necessariamente não aumentam o valor da primeira hiperpolarizabilidade total. Estes resultados confirmam a importância de se considerar correlação eletrônica no cálculo de propriedades óticas não lineares.

Uma comparação entre os resultados teóricos (β_{tot}) e a hiperpolarizabilidade experimental de (CHENG *et al.*, 1991) é realizada a seguir.

Diante de uma comparação direta, tem-se que os dados calculados são no mínimo três vezes maiores que o experimental em p-dioxano. Para o Caso I, onde a convenção B é utilizada, os valores calculados por MP2 são quase cinco vezes maior que o experimental. A melhor estimativa é obtida com HF/6-31G(d,p), o valor calculado é 15,38% maior. Em segundo lugar, considerando correlação eletrônica, o modelo químico M06-2X/6-31G(d,p) é duas vezes maior que o experimental. Em geral, HF apresenta as melhores estimativas e, o método CAM-B3LYP apresenta valores comparáveis aos do método MP2 associado à base 6-31G(d,p). Pode-se dizer que a mudança de base não aumenta significativamente os valores calculados, no entanto, a correlação eletrônica sim. Neste caso, a utilização dos métodos propostos, que consideram correlação eletrônica, prejudicou a proximidade dos resultados com o dado experimental em p-dioxano.

Considerando o Caso II, pode-se dizer que o modelo químico M06-2X/6-31G(d,p) fornece a melhor estimativa para o experimental, apenas 1,4% maior. Os resultados obtidos pelos métodos em estudo são no máximo 2,5 vezes maior. Neste caso, os métodos B3LYP e CAM-B3LYP associados à base 6-31G(d,p) apresentam valores 21% maiores que o experimental. Pode-se dizer que considerar correlação eletrônica e um conjunto de base menos estendido pode fornecer melhores estimativas.

Em geral, todas as bases fornecem valores muito próximos para cada método. Referente à mudança de base, nota-se que o método HF fornece resultados que limitam inferiormente todos valores calculados e o método MP2, por sua vez, fornece resultados que limitam superiormente, exceto na utilização da base 6-31G(d,p). O método que menos varia com a mudança de base é o HF seguido dos métodos da DFT estudados e por fim, o método MP2. A presença do solvente água produz um aumento tanto na polarizabilidade isotrópica quanto na primeira hiperpolarizabilidade total em relação à oNF em fase gasosa. Neste caso, todos os modelos químicos apresentam resultados maiores que os dados experimentais. No entanto, o funcional M06-2X associado à base 6-31G(d,p) é o

TABELA 3.12 – Primeira hiperpolarizabilidade quadrática total ($\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$) de oNF em solução aquosa.

β_{tot}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	4153,83	8715,6	8104,66	7298,8	12013,19
6-31+G(d,p)	5398,59	13644,66	12677,87	10562,25	17761,91
6-31+G(df,pd)	5129,06	13456,87	12454,73	10242,77	16907,30
Sadlej pVTZ	5265,95	13464,39	12587,25	10730,38	17939,62
aug-cc-pVDZ	5160,97	13207,42	12148,35	9806,68	17101,21

^a $1200 \beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$ - Valor experimental em p-dioxano na convenção B^* , (CHENG *et al.*, 1991). Os fatores de conversão são: $3B^* = B = \frac{1}{2}T$, (WILLETTS *et al.*, 1992).

que produz resultados mais acurados.

3.2.5 Energia de gap

O valor calculado para a energia de gap é aquele chamado de energia de gap fundamental, ou seja, calculado via a diferença entre orbitais HOMO e LUMO. Assim, é feita uma comparação com dados experimentais de (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975) - ditos gaps fundamentais e, de (WANG *et al.*, 2006) - energia de gap ótico, obtida via espectro de absorção de oNF em ciclo-hexano.

A tabela 3.13 apresenta os valores calculados para a energia de gap fundamental com os vinte modelos químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, o modelo químico B3LYP/6-31+G(d,p) (Sadlej pVTZ) apresentou o menor valor. Em geral, a extensão dos conjuntos de base não implica no aumento (ou diminuição) do valor da energia de gap. Além disso, os efeitos de correlação, em todos os métodos empregados, diminuem os valores calculados com respeito a HF. Em particular, comparando com a predição do valor da energia de gap obtido em 2015, (4,03 eV) (DIXIT; YADAV, 2015), segue que B3LYP apresenta as melhores estimativas e, em particular, B3LYP/6-31G(d,p) produz a melhor aproximação. No entanto, como já discutido na seção da fase gasosa, essas predições com B3LYP reproduzem melhor a energia de gap ótico que o fundamental. Nota-se que o método HF e MP2 apresentam os valores mais altos calculados. Apesar disso, a presença da água afeta essa propriedade diminuindo os valores calculados em relação a fase gasosa. A abordagem HF/6-31G(d,p) limita superiormente os resultados obtidos e, em seguida, considerando correlação eletrônica, MP2/6-31G(d,p) fornece um resultado mais que duas vezes maior em relação à predição de 4,03 eV. Entre os métodos que consideram correlação eletrônica, observa-se que os maiores valores foram calculados na utilização do método MP2. Por outro lado, o método B3LYP forneceu os valores de energia de gap mais baixos. Tanto a aplicação do método CAM-B3LYP quanto M06-2X, produziram valores

TABELA 3.13 – Energia de gap (LUMO-HOMO eV) para oNF em solução aquosa.

energia de gap ^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	10,57	3,93	6,68	6,52	10,08
6-31+G(d,p)	10,27	3,79	6,50	6,35	9,81
6-31+G(df,pd)	10,31	3,81	6,52	6,38	9,86
Sadlej pVTZ	10,27	3,79	6,49	6,33	9,77
aug-cc-pVDZ	10,28	3,82	6,53	6,37	9,80

^a 3,57 eV - Valor da energia de gap ótico experimental em p-dioxano, (WANG *et al.*, 2006) e; energia de gap fundamental experimental é um valor entre 7,65 e 8,04 eV, (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975), (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (CHEN; CHEN, 2004).

intermediários aos valores obtidos de MP2 e B3LYP, também pode-se notar que estes métodos resultaram em energias de gap bem próximos para todas as bases utilizadas. Todos os métodos não apresentaram variação significativa com as mudanças de bases realizadas. Por fim, os modelos químicos que forneceram resultados mais próximos da energia de gap fundamental experimental foram CAM-B3LYP/6-31G(d,p) e MP2/Sadlej pVTZ. Os valores comparados foram respectivamente 6,68 eV com 7,65 eV - experimental- e; 9,77 eV comparado com 8,04; (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975).

3.2.6 Momento de dipolo

A última propriedade a ser estudada sobre oNF em solução aquosa é o momento de dipolo total. Assim, a tabela 3.14 apresenta os valores calculados para o momento de dipolo total com os 20 modelos químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, a abordagem MP2/6-31G(d,p) apresentou o menor valor para μ_{tot} (Debye). Em geral, a extensão dos conjuntos de base aumentam o valor do momento de dipolo total. Além disso, os efeitos de correlação eletrônica, considerado em todos os métodos empregados, diminuem os valores calculados com respeito a HF quando associados à base 6-31G(d,p) e, também diminuem os resultados quando são utilizados os métodos M06-2X e MP2 associados à qualquer das bases estudadas. Caso contrário os valores calculados aumentam com respeito a HF. Os modelos químicos usados, com correlação eletrônica, apresentam valores maiores que o experimental, no mínimo 17% maiores e, no máximo 60%. Em particular, a utilização dos métodos M06-2X e MP2 associados à base 6-31G(d,p) resultam em valores que são 29% e 17% maiores que o experimental (3,4 em p-dioxano de (CHENG *et al.*, 1991)), respectivamente. O modelo químico M06-2X/6-31G(d,p) é útil para obter valores que são comparáveis com CAM-B3LYP/6-31G(d,p), que fornece um

TABELA 3.14 – Momento de dipolo (μ_{tot}) em Debye de oNF em solução aquosa.

μ_{tot}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	4,93	4,66	4,42	4,39	3,97
6-31+G(d,p)	5,15	5,43	5,15	4,90	4,59
6-31+G(df,pd)	5,11	5,41	5,13	4,88	4,57
Sadlej pVTZ	4,96	5,27	5,00	4,91	4,40
aug-cc-pVDZ	4,98	5,23	4,97	4,76	4,40

^a 3,4 Debye - Valor experimental em p-dioxano, (CHENG *et al.*, 1991).

valor 30% maior que o experimental. As abordagens que apresentam os maiores valores são aquelas associadas às bases 6-31+G(d,p) ou 6-31+G(df,pd) e, as melhores estimativas são obtidas com os métodos associados à base 6-31G(d,p).

Contudo, as diferenças observadas entre os valores calculados em solução aquosa e o experimental em p-dioxano parecem estar principalmente relacionadas ao efeito solvente. Em geral, os efeitos método e base tem exercido menor influência que o efeito solvente.

Pode-se notar que, sobre o momento de dipolo total de oNF em solução aquosa, em HF a mudança de base tem um efeito mais sutil que nos demais métodos. A utilização da base 6-31G(d,p) fornece valores de momento de dipolo total menores enquanto as bases 6-31+G(d,p) e 6-31+G(df,pd) fornecem os maiores valores, até mesmo, maiores que os obtidos na utilização das bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Exceto para a base 6-31G(d,p), tem-se que o funcional B3LYP apresenta valores que limitam superiormente todos os resultados calculados e, MP2 apresenta valores que limitam inferiormente.

Nota-se que o método MP2 apresenta os valores mais baixos para o momento de dipolo total, enquanto HF os mais altos. Valores similares aos obtidos com a utilização do funcional CAM-B3LYP são calculados com M06-2X em associação com as bases Sadlej pVTZ e 6-31G(d,p). Para as outras bases, os resultados obtidos com o funcional B3LYP são maiores que os calculados por CAM-B3LYP e, este por sua vez, maiores que os calculados por M06-2X.

As comparações entre os cálculos realizados e os dados experimentais permitem dizer que, em geral, o método M06-2X fornece as melhores estimativas para a polarizabilidade isotrópica e para a primeira hiperpolarizabilidade total (considerando o fator de conversão Caso II para métodos DFT). Os cálculos B3LYP, CAM-B3LYP e MP2 não melhoraram e, reduziram levemente a acurácia dos resultados obtidos para a polarizabilidade média. Contudo, o resultado obtido com MP2 apresentou mais acurácia no momento de dipolo total calculado. Todos estes modelos forneceram melhores resultados quando associados a base 6-31G(d,p). Devido ao problema da banda gap, pode-se dizer que MP2, CAM-B3LYP e M06-2X apresentam as estimativas mais prováveis mesmo na presença de solventes. Uma melhora significativa na estimativa da polarizabilidade isotrópica e

da primeira hiperpolarizabilidade total pode ser obtida usando bases menos estendidas e métodos que utilizam potenciais mais próximos aos potenciais de troca do método HF, uma vez que o método HF apresentou a melhor estimativa para β_{tot} , no caso I e, M06-2X demonstrou um aumento do valor calculado, porém com o segundo resultado mais próximo do experimental. Também no caso II, o método M06-2X se destacou com a melhor estimativa. Apesar do método MP2 apresentar boas estimativas para o momento de dipolo total tem-se que o método M06-2X, associados à base 6-31G(d,p), apresentam valores próximos. Também, uma melhora significativa na estimativa da energia de gap pode ser obtida com a utilização de bases que descrevem orbitais tipo p mais eficientemente, uma vez que foi percebido, pela observação dos orbitais HOMO e LUMO apresentado em fase gasosa (que não mudou na presença dos solventes) que estes são descritos principalmente por combinações de orbitais tipo p. Logo, a conclusão sobre a energia de gap se repete para os demais solventes, não sendo assim discutida nas seções seguintes. Nas frequências vibracionais, dando uma diferença importante em seus respectivos espectros, o método MP2 associado às bases 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p) mostrou maior discrepância com respeito ao experimental de (KOVÁCS *et al.*, 1998). Assim, pode-se dizer que a inclusão de funcionais de troca e correlação incluindo correções de longo alcance forneceram mais acurácia que o método MP2, porém sendo suficiente o funcional B3LYP para uma melhor descrição. As intensidades obtidas experimentalmente são comparáveis com a aquelas calculadas com B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, que mostra que estas abordagens podem ser consideradas mais vezes no futuro para cálculos em sistemas de tamanho mediano.

3.3 Análise de 2-nitrofenol em ciclo-hexano

3.3.1 Parâmetros geométricos

Assim como as estruturas anteriores, a estrutura molecular otimizada de 2-nitrofenol em ciclo-hexano foi obtida utilizando o programa Gaussian 09. A variação dos parâmetros estruturais otimizados é apresentada, no entanto nenhuma alteração significativa em relação à oNF em solução aquosa foi observada. Assim como as diferenças exibidas nas ligações químicas e angulares de oNF em solução aquosa se enquadraram nos limites aceitáveis segue que a variação sobre os mesmos parâmetros geométricos, agora, de oNF em ciclo-hexano, se mantiveram aceitáveis. No geral, o erro obtido sobre os parâmetros estudados é menor que o erro experimental presente em (BORISENKO *et al.*, 1994), como mostram as tabelas 3.15 e 3.16.

O critério de discussão dos resultados permanece baseado no número de frequências vibracionais com variação maior que 20 cm^{-1} entre as calculadas pelos 20 modelos químicos propostos e as frequências experimentais obtidas de Kovács *et al.* (1998). Assim,

TABELA 3.15 – Média de variação, MAD e MAX sobre comprimentos de ligação de oNF em ciclo-hexano.

	C2-C1	C3-C2	C4-C3	C5-C4	C6-C5	O7-C1	N8-C2	O9-N8	O10-N8	H11-O7	H12-C3
erro exp.^a	0,012	0,016	0,020	0,027	0,021	0,009	0,005	0,009	0,009	0,012	0,007
6-31G(d,p)											
B3LYP	0,007	0,003	0,005	0,008	0,003	0,022	0,021	0,030	0,014	0,018	0,006
CAM-B3LYP	0,002	0,003	0,011	0,002	0,009	0,027	0,023	0,018	0,023	0,014	0,007
M06-2X	0,002	0,003	0,008	0,004	0,007	0,025	0,015	0,011	0,028	0,008	0,006
MP2	0,002	0,002	0,001	0,003	0,001	0,008	0,010	0,030	0,002	0,009	0,009
Média	0,003	0,003	0,006	0,004	0,005	0,021	0,017	0,022	0,017	0,012	0,007
MAD^b	0,002	0,001	0,003	0,002	0,003	0,006	0,005	0,008	0,009	0,004	0,001
MAX^b	0,007	0,003	0,011	0,008	0,009	0,027	0,023	0,030	0,028	0,018	0,009
6-31+G(d,p)											
B3LYP	0,008	0,005	0,004	0,009	0,002	0,019	0,021	0,031	0,012	0,017	0,006
CAM-B3LYP	0,002	0,001	0,010	0,004	0,008	0,023	0,022	0,019	0,021	0,013	0,007
M06-2X	0,001	0,001	0,007	0,005	0,005	0,022	0,014	0,011	0,026	0,007	0,006
MP2	0,000	0,001	0,001	0,005	0,001	0,004	0,009	0,032	0,001	0,010	0,009
Média	0,003	0,002	0,005	0,006	0,004	0,017	0,017	0,023	0,015	0,012	0,007
MAD	0,003	0,001	0,003	0,002	0,003	0,007	0,005	0,008	0,009	0,003	0,001
MAX	0,008	0,005	0,010	0,009	0,008	0,023	0,022	0,032	0,026	0,017	0,009
6-31+G(df,pd)											
B3LYP	0,007	0,004	0,005	0,008	0,003	0,020	0,021	0,031	0,013	0,016	0,008
CAM-B3LYP	0,003	0,002	0,011	0,003	0,009	0,024	0,022	0,018	0,023	0,012	0,008
M06-2X	0,002	0,002	0,008	0,004	0,007	0,024	0,014	0,011	0,028	0,007	0,007
MP2	0,006	0,005	0,005	0,000	0,005	0,014	0,017	0,027	0,007	0,007	0,013
Média	0,004	0,003	0,007	0,004	0,006	0,021	0,019	0,022	0,018	0,011	0,009
MAD	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,004	0,003	0,007	0,008	0,004	0,002
MAX	0,007	0,005	0,011	0,008	0,009	0,024	0,022	0,031	0,028	0,016	0,013
Sadlej pVTZ											
B3LYP	0,009	0,005	0,003	0,010	0,000	0,023	0,023	0,030	0,014	0,020	0,001
CAM-B3LYP	0,000	0,001	0,009	0,005	0,006	0,028	0,024	0,018	0,024	0,016	0,001
M06-2X	0,001	0,001	0,006	0,006	0,004	0,025	0,016	0,012	0,028	0,010	0,001
MP2	0,005	0,004	0,007	0,011	0,008	0,010	0,010	0,030	0,005	0,018	0,001
Média	0,004	0,003	0,006	0,008	0,005	0,022	0,018	0,022	0,017	0,016	0,001
MAD	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,006	0,005	0,008	0,008	0,003	0,000
MAX	0,009	0,005	0,009	0,011	0,008	0,028	0,024	0,030	0,028	0,020	0,001
aug-cc-pVDZ											
B3LYP	0,009	0,005	0,003	0,010	0,000	0,019	0,019	0,028	0,015	0,016	0,002
CAM-B3LYP	0,001	0,001	0,008	0,004	0,006	0,023	0,020	0,016	0,025	0,012	0,003
M06-2X	0,001	0,001	0,006	0,005	0,004	0,022	0,012	0,009	0,029	0,007	0,002
MP2	0,007	0,007	0,009	0,012	0,009	0,004	0,007	0,028	0,006	0,014	0,001
Média	0,004	0,003	0,006	0,008	0,005	0,017	0,015	0,020	0,019	0,012	0,002
MAD	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,006	0,005	0,008	0,008	0,003	0,001
MAX	0,009	0,007	0,009	0,012	0,009	0,023	0,020	0,028	0,029	0,016	0,003

^a Borisenko *et al.*,1994^b Desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre os comprimentos de ligação.

TABELA 3.16 – Média, MAD e MAX sobre a variação angular de oNF em ciclo-hexano.

	C3-C2-C1	C4-C3-C2	C5-C4-C3	C6-C5-C4	N8-C2-C1	O9-N8-C2	O10-N8-C2	H11-O7-C1
erro exp.^a	0,5	0,8	0,8	0,9	0,7	1,0	1,0	2,2
6-31G(d,p)								
B3LYP	0,1	0,9	0,1	1,8	0,2	0,2	0,9	2,0
CAM-B3LYP	0,1	0,9	0,0	1,8	0,2	0,2	0,7	2,5
M06-2X	0,2	0,8	0,1	1,8	0,1	0,1	0,4	3,5
MP2	0,3	0,5	0,4	2,4	0,0	0,2	0,3	2,0
Média	0,2	0,8	0,1	1,9	0,1	0,2	0,6	2,5
MAD^b	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,2	0,5
MAX^b	0,3	0,9	0,4	2,4	0,2	0,2	0,9	3,5
6-31+G(d,p)								
B3LYP	0,3	0,9	0,1	1,9	0,0	0,1	0,9	2,9
CAM-B3LYP	0,1	0,9	0,0	1,8	0,1	0,1	0,8	3,4
M06-2X	0,1	0,8	0,0	1,9	0,1	0,0	0,4	4,4
MP2	0,0	0,6	0,4	2,5	0,1	0,1	0,3	2,8
Média	0,1	0,8	0,1	2,0	0,1	0,1	0,6	3,4
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,2	0,5
MAX	0,3	0,9	0,4	2,5	0,1	0,1	0,9	4,4
6-31+G(df,pd)								
B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,8	0,2	0,1	1,0	2,8
CAM-B3LYP	0,0	0,8	0,0	1,8	0,2	0,1	0,9	3,3
M06-2X	0,2	0,8	0,0	1,8	0,1	0,0	0,5	4,1
MP2	0,1	0,5	0,3	2,4	0,2	0,1	0,5	1,9
Média	0,2	0,8	0,1	1,9	0,2	0,1	0,7	3,0
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,2	0,7
MAX	0,2	0,9	0,3	2,4	0,2	0,1	1,0	4,1
Sadlej pVTZ								
B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,7	0,2	0,2	1,0	2,1
CAM-B3LYP	0,0	0,8	0,0	1,7	0,2	0,1	0,8	2,5
M06-2X	0,2	0,8	0,1	1,7	0,1	0,1	0,5	3,2
MP2	0,6	0,3	0,4	2,3	0,4	0,1	0,4	0,8
Média	0,3	0,7	0,2	1,8	0,2	0,1	0,7	2,2
MAD	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0	0,2	0,7
MAX	0,6	0,9	0,4	2,3	0,4	0,2	1,0	3,2
aug-cc-pVDZ								
B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,8	0,1	0,2	0,9	2,4
CAM-B3LYP	0,0	0,8	0,0	1,8	0,1	0,2	0,8	2,8
M06-2X	0,2	0,8	0,0	1,8	0,0	0,1	0,4	3,4
MP2	0,2	0,5	0,4	2,4	0,1	0,0	0,3	1,6
Média	0,2	0,7	0,1	2,0	0,1	0,1	0,6	2,5
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,2	0,6
MAX	0,2	0,9	0,4	2,4	0,1	0,2	0,9	3,4

^a Borisenko *et al.*,1994^b Desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre a variação angular.

selecionou-se os métodos B3LYP com os menores números de frequências com variação maior que 20 e, MP2 com os maiores. Já as bases selecionadas foram 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ que, em qualquer um dos solventes seguintes, a base 6-31+G(df,pd) fornece as melhores estimativas para os modos normais (frequências de vibração) para B3LYP e, a base aug-cc-pVDZ apresenta as melhores estimativas utilizando o método MP2 (sem considerar fatores de escala). A consideração dos fatores de escala pode ser observada na tabela 3.17. Os espectros IR e Raman calculados com B3LYP e MP2 são dados nas figuras 3.18 e 3.19 e, os de UV-Vis são apresentados na figura 3.20. Nestas figuras analisa-se o efeito base enquanto as figuras espectrais 3.21 e 3.22 apresenta o efeito método. Além disso, os resultados não discutidos neste capítulo podem ser encontrados no Apêndice C.

3.3.2 Frequências vibracionais

Os 39 modos normais de vibração calculados para 2-nitrofenol em ciclo-hexano estão em ordem crescente a fim de fornecer uma comparação quantitativa entre os diferentes modelos químicos estudados. A tabela 3.17 apresenta os valores calculados para frequências vibracionais (modos normais) de oNF em ciclo-hexano, com os modelos químicos que possuem fatores de escala disponíveis: A = 6-31G(d,p); B = 6-31+G(d,p); C = Sadlej pVTZ e D = aug-cc-pVDZ. Pode ser observado que CAM-B3LYP/A apresenta a melhor estimativa para as frequências vibracionais considerando que apresenta o menor número de frequências com variação maior que 20 cm^{-1} com relação ao experimental. Em seguida encontra-se o modelo químico B3LYP/A com a segunda melhor estimativa. Na terceira posição está o modelo químico M06-2X/A. Já o método B3LYP ocupa posições até o sexto lugar com a utilização das bases B, D e C, respectivamente. Por fim, o método MP2 apresenta as piores estimativas com a utilização das bases C, D, B e A, nesta ordem. Apesar disso, os modelos químicos B3LYP/Sadlej pVTZ e MP2/6-31+G(d,p) apresentam a maior e a menor concordância com os modos normais de vibração experimentais, assim como ocorre na fase gasosa e em solução aquosa. No entanto, com respeito às vibrações no plano e fora do plano do anel aromático para os modelos com fator de escala, segue que apenas os resultados obtidos com os modelos químicos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X associados a base 6-31G(d,p) e B3LYP/6-31+G(d,p) correspondem exatamente aos resultados experimentais de (KOVÁCS *et al.*, 1998). Os demais diferem em no máximo 6 modos normais de vibração, como em solução aquosa.

A partir da geometria do estado fundamental de oNF em fase gasosa, uma reotimização da estrutura foi realizada na presença do solvente ciclo-hexano. Propriedades elétricas foram calculadas, como também os espectros Raman, IR e de absorção UV-Vis.

A figura 3.18 apresenta os espectros de IR e Raman obtidos com a utilização do método B3LYP e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ

TABELA 3.17 – Comparação de frequências vibracionais em cm^{-1} de oNF em ciclohexano.

Exp.	B3LYP ^a				CAM-B3LYP		M06-2X	MP2		
	A	B	C	D	A	A	A	B	C	D
85	84	80	86	81	80	75	45	29	55	55
159	142	141	147	144	143	140	131	128	137	139
251	244	241	249	244	245	243	188	220	233	239
285	277	275	283	280	280	271	274	272	286	277
372	366	364	370	368	367	358	302	354	367	358
	416	416	426	422	418	413	356	369	391	409
426	422	420	431	424	421	414	399	401	416	409
531	515	517	534	525	519	514	403	457	443	493
546	532	533	537	533	534	531	467	492	522	518
563	548	548	551	550	550	544	515	515	530	539
669	656	656	661	658	659	655	537	536	543	584
690	669	668	701	693	675	666	617	575	645	642
697	719	709	753	738	706	676	640	638	690	686
748	728	729	776	757	727	727	658	649	711	705
780	759	757	796	779	765	765	716	711	748	747
820	801	801	810	806	811	811	779	776	789	785
860	840	842	860	847	848	846	782	779	814	813
871	844	845	901	857	850	852	822	823	833	828
954	937	945	1017	950	952	945	850	857	888	887
981	962	969	1020	980	976	968	864	868	919	901
1030	1011	1012	1078	1014	1016	1016	1005	1003	1006	1005
1080	1066	1067	1110	1066	1069	1064	1049	1048	1047	1047
1140	1119	1119	1123	1119	1117	1111	1109	1107	1110	1106
1165	1140	1142	1143	1139	1139	1134	1130	1128	1123	1118
1201	1190	1185	1195	1190	1190	1177	1179	1172	1185	1177
1256	1252	1240	1251	1241	1258	1255	1236	1221	1244	1227
1325	1278	1269	1284	1276	1297	1291	1297	1282	1311	1293
1333	1328	1325	1332	1324	1331	1332	1327	1314	1332	1327
1380	1373	1365	1386	1376	1378	1388	1398	1399	1436	1421
1460	1442	1433	1439	1433	1452	1447	1437	1429	1441	1429
1476	1464	1458	1462	1455	1477	1476	1447	1440	1454	1441
1550	1543	1522	1531	1525	1581	1589	1562	1555	1578	1567
1603	1568	1565	1581	1574	1589	1602	1585	1577	1592	1583
1625	1611	1603	1618	1608	1638	1653	1653	1628	1654	1643
3060	3072	3085	3084	3095	3064	3054	3064	3069	3058	3091
3091	3091	3102	3106	3111	3082	3079	3080	3083	3091	3106
3099	3096	3107	3112	3117	3087	3084	3085	3089	3098	3113
3115	3117	3127	3135	3138	3106	3092	3102	3104	3121	3127
3253	3280	3321	3300	3320	3328	3412	3394	3393	3339	3365

^a A= 6-31G(d,p); B= 6-31+G(d,p); C= Sadlej pVTZ e D= aug-cc-pVDZ. A notação vale para os demais métodos.

de oNF na presença do solvente ciclo-hexano (estrutura reotimizada). Pode-se observar que a mudança de base não tem forte influência sobre os resultados, pois podem ser notadas correspondências entre picos dos espectros calculados e, essa correspondência se estende ao espectro FT-IR de oNF em fase sólida (experimental). Conforme a adição de funções de polarização e funções difusas, os espectros transladam para a direita. Porém, quando a base Sadlej pVTZ é utilizada o espectro se desloca um pouco menos.

As diferenças observadas nos espectros de IR com a reotimização são mínimas. Ainda, menores variações ocorrem na utilização das bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Em todos os espectros calculados, cujas bases são de prefixo 6-31, nos intervalos 660-790 e 1310-1700 cm^{-1} , nota-se um leve deslocamento para a direita em relação aos calculados sem a reotimização dos parâmetros geométricos (do estado fundamental em fase gasosa) na presença do solvente. Isso significa que a presença do solvente teve pouca influência sobre a geometria inicial e, conseqüentemente pouca influência sobre os espectros.

Observando os espectros Raman, no intervalo de frequência 1030-1700 cm^{-1} é onde as diferenças aparecem, no entanto não é significativa, uma vez que leves deslocamentos para a esquerda ocorrem nessa faixa. Na reotimização em meio solvente, a base 6-31G(d,p) e a base 6-31+G(df,pd) resultaram em espectros com maiores modificações se comparados com os obtidos sem a reotimização, porém discretas, por esse motivo não apresentadas aqui.

A figura 3.19 apresenta os espectros IR e Raman obtidos com o método MP2 e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ de oNF na reotimização da geometria do estado fundamental na fase gasosa em ciclo-hexano. Como aconteceu em solução aquosa, as bases 6-31+G(df,pd) e 6-31+G(d,p) geram espectros IR com maior variação dos picos comparada aos cálculos sem a reotimização. Mais precisamente um deslocamento para a direita entre 600-790 cm^{-1} e, um deslocamento mais suave para a esquerda em 1640-1700 cm^{-1} aproximadamente. Os espectros que apresentaram menor variação com a reotimização foram aqueles produzidos pelas bases Sadlej pVTZ, aug-cc-pVDZ. Porém, pode-se dizer que a reotimização não gerou espectros significativamente tão diferentes. A mudança nas bases utilizando o método MP2 produziu um afastamento do pico próximo a 660 cm^{-1} em relação ao início da faixa de frequência (400 cm^{-1}). Estes deslocamentos obedecem uma ordem crescente, como segue, a base 6-31+G(d,p) produz um deslocamento menor que o resultado obtido pela utilização da base 6-31G(d,p), que por sua vez um menor deslocamento que 6-31+G(df,pd), seguida da base de Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Os picos calculados na utilização do método MP2 encontram-se em menor concordância com o experimental que os espectros obtidos por B3LYP. Pode-se notar um alargamento, mais acentuado quando utilizado o modelo químico MP2/aug-cc-pVDZ, entre picos encontrados na faixa RegF. Além disso a mudança de base na utilização do método MP2 para o cálculo de espectros IR, em clorofórmio, tem

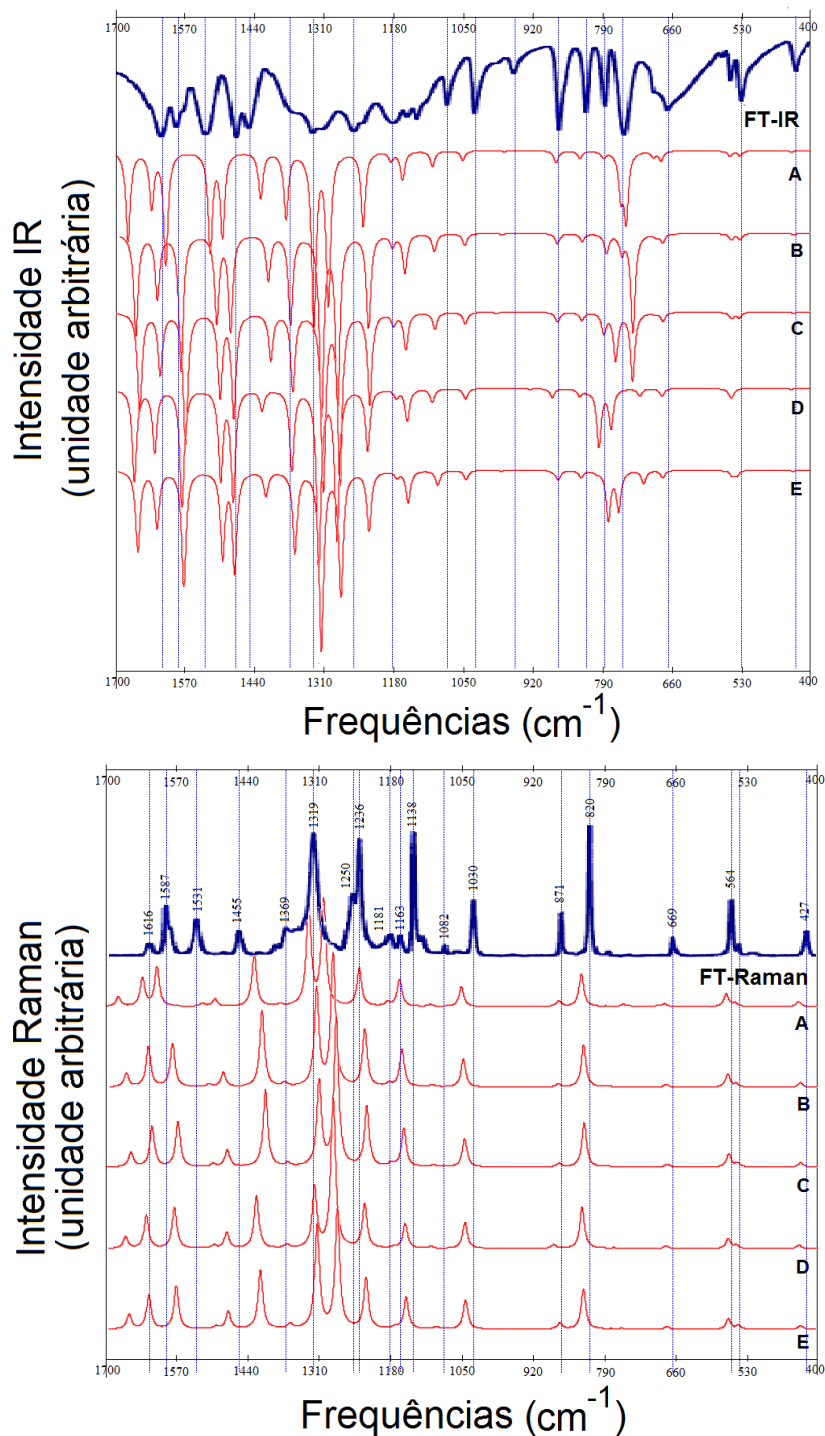


FIGURA 3.18 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - B3LYP (Ciclo-hexano): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

maior efeito que o obtido na utilização do método B3LYP.

Pode-se observar, na figura 3.19, que os picos dos espectros calculados com o método MP2 em ciclo-hexano estão significativamente deslocados em comparação com o experi-

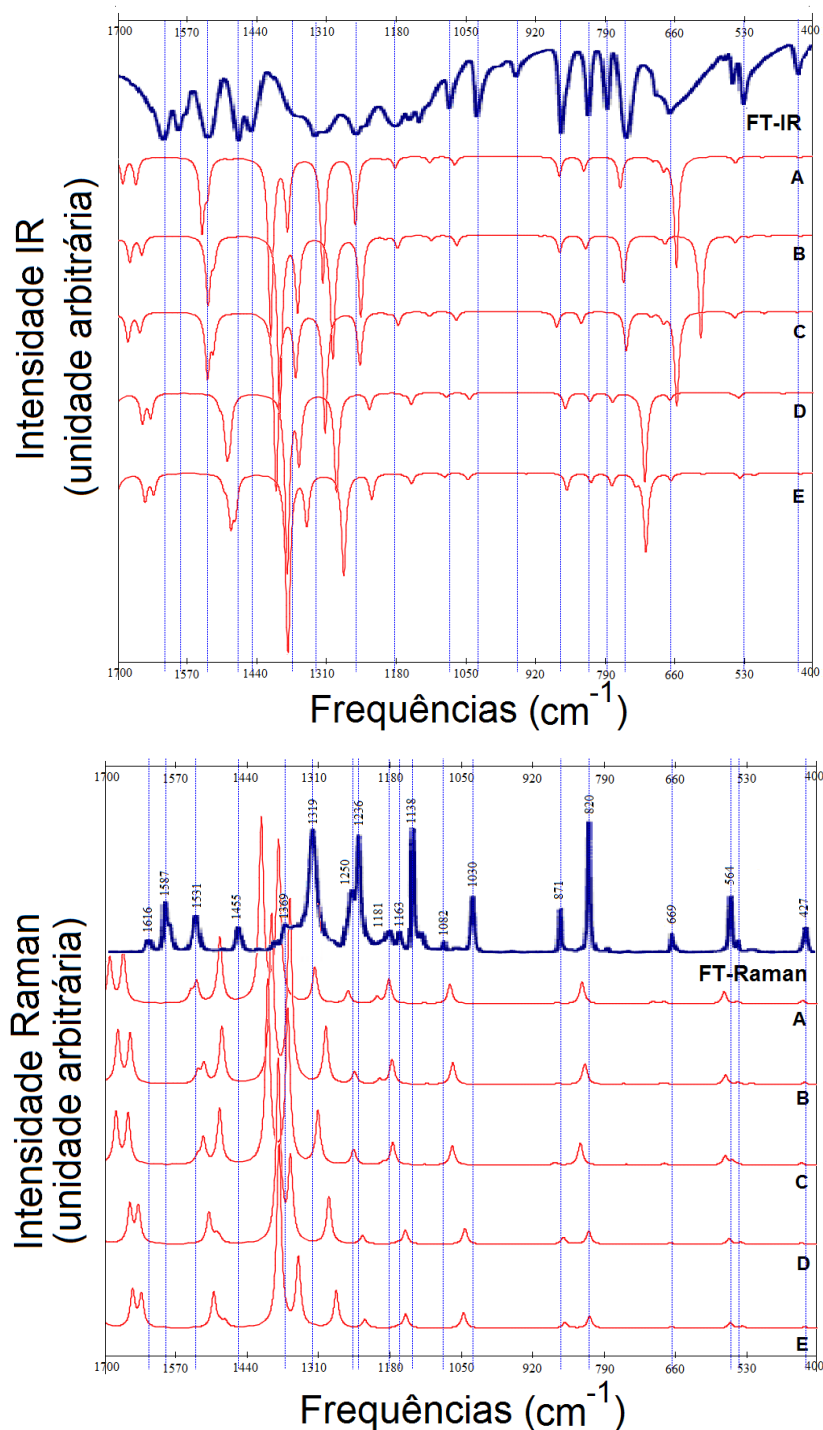


FIGURA 3.19 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - MP2 (Ciclo-hexano): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

mental. O espectro calculado a partir da base 6-31G(d,p) foi o que apresentou menor concordância em relação ao experimental. Os demais espectros se assemelham entre si, porém as funções de polarização e difusas inclusas nas bases os moveram para a direita em relação ao espectro produzido por 6-31G(d,p). O efeito base ao considerar o solvente

ciclo-hexano já não é tão sutil como em solução aquosa.

Quando a estrutura é reotimizada, o espectro obtido via a base 6-31G(d,p) sofre as maiores modificações. Ainda assim, permanece em menor concordância em relação ao experimental, diferentemente do caso em solução aquosa que havia uma grande proximidade dos resultados. Algumas das alterações são: alargamento entre os picos que se encontravam entre a faixa 1531-1700 cm^{-1} ; deslocamento a esquerda próximo a frequência 1310 cm^{-1} e, a direita em 1050 cm^{-1} ; novas localizações dos picos em diferentes intensidades no início (400 cm^{-1}) do espectro. Quase não se pode notar as alterações nos resultados fornecidos por B, D e E. Pode-se concluir que, para o cálculos dos espectros Raman, nas condições trabalhadas, a mudança das bases e a reotimização da estrutura alteram razoavelmente os resultados.

Os espectros de absorção UV-Vis apresentado na figura 3.20 foram calculados utilizando os métodos B3LYP e MP2 associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Todos os espectros obtidos são sobre o estado fundamental de oNF em fase gasosa, reotimizada a estrutura na presença do solvente ciclo-hexano. Na presença do solvente ciclo-hexano os espectros se deslocam para a direita em relação ao calculado com a base 6-31G(d,p) conforme funções difusas e de polarização são utilizadas. As bases Sadlej pVTZ, aug-cc-pVDZ e 6-31+G(d,p) produziram espectros similares e estão mais próximos do espectro experimental obtido por (ANDO, 2005). No entanto, comparando com o experimental obtido por (ERNST *et al.*, 2015) em n-hexano, onde apenas dois picos aparecem - um em aproximadamente 270 nm e o outro em 340 nm e, por Wang *et al.* (2006) em ciclo-hexano- a melhor estimativa é obtida com a utilização da base 6-31G(d,p). Pode-se dizer que a mudança de base, em ciclo-hexano usando o método B3LYP, produz discretas variações se consideradas bases mais completas, isto é, com funções de polarização e difusas.

Utilizando o método MP2, observa-se que não há concordância entre os picos calculados e os experimentais obtidos por (ANDO, 2005) e (ERNST *et al.*, 2015), esses estão transladados para a esquerda. A distância entre os picos difere bastante também, nos calculados a distância é bem menor, além disso o intervalo de absorção é reduzido. A inversão de intensidades do segundo e terceiro pico permanece tanto em meio aquoso quanto em ciclo-hexano. Como observado nos espectros UV-Vis para o método B3LYP fixo, também nos espectros calculados para MP2, a mudança de base não resultou em mudanças significativas, pois com uma função difusa inclusa na base já foi o suficiente para obter espectros similares àqueles obtidos com bases mais extensas.

Até agora os métodos aplicados estavam fixos, a saber B3LYP e MP2 e, discutiu-se os efeitos gerados devido a mudança das bases: 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Nesta discussão será tratado o caso onde a base permanece fixa. Mais precisamente será discutido os efeitos gerados devido a mudança dos métodos, o

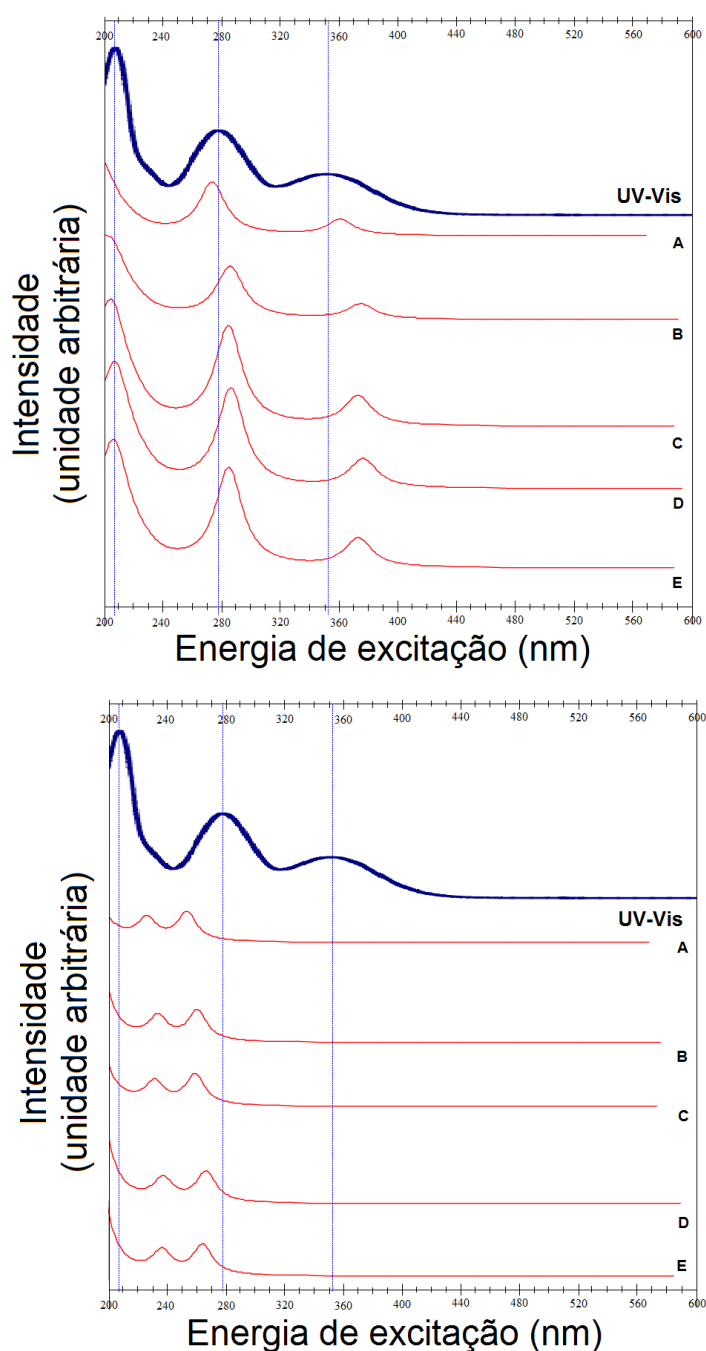


FIGURA 3.20 – Efeito base sobre os espectros UV-Vis - B3LYP e MP2 (Ciclo-hexano): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

efeito método: B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X, MP2 e, fixas as bases 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ. O motivo da escolha dessas bases se mantém. Esses efeitos serão examinados nos espectros IR, Raman e de UV-Vis.

A figura 3.21 apresenta espectros IR e Raman de oNF cuja geometria inicial, do estado fundamental em fase gasosa, é reotimizada na presença do solvente ciclo-hexano fixando a base 6-31+G(df,pd) e variando os métodos. A mudança dos métodos altera

significativamente os espectros, no sentido de deslocá-los, mudar intensidades e fazer surgir picos em frequências diferentes. Apesar disso, os espectros obtidos via B3LYP estão em maior acordo com o experimental. Na reotimização o método MP2 gerou um espectro com algumas modificações, mais fortemente um deslocamento para a direita no início da faixa de frequência e esquerda na extrema parte final. Em seguida B3LYP com leve deslocamento para a direita como um todo. Os demais sofreram mudanças sutis. Pode-se observar que o efeito método é menos intenso na análise de espectros Raman. No geral, os espectros estão deslocados para a esquerda em relação ao experimental. No entanto, pode-se dizer que os resultados são satisfatórios quando o funcional B3LYP é utilizado, uma vez que os picos, em sua maioria, estão de acordo com o experimental mesmo sem a consideração dos fatores de escala aqui. Nota-se uma translação à esquerda para a utilização de CAM-B3LYP e M06-2X nas regiões RegI e RegM e em RegF. Tem-se que B3LYP resulta em um espectro menos transladado que CAM-B3LYP, juntamente com MP2 e, este por sua vez, menos que M06-2X próximo a 1616 cm^{-1} . O método MP2 gerou um espectro com características distintas dos demais, principalmente nas regiões RegC e RegF. Na reotimização da estrutura, isto é, quando os espectros Raman são calculados reotimizando a estrutura de oNF em ciclo-hexano, poucas variações ocorrem. O espectro obtido por B3LYP praticamente não há alterações se comparado ao espectro, digamos, não reotimizado. Já o método MP2 apresenta visíveis mudanças, porém sutis em RegF. Este desloca-se para a esquerda enquanto CAM-B3LYP para a direita.

Nota-se que o efeito método também é mais significativo que o efeito base quando fixa-se a base aug-cc-pVDZ, apesar da mudança de base já não afetar tão suavemente como antes em meio aquoso. É apresentado na figura 3.22 espectros IR e Raman de oNF no estado fundamental em fase gasosa reotimizados, na presença do solvente ciclo-hexano, mantendo fixa a base aug-cc-pVDZ e variando os métodos. Nas faixas entre $660\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ e $1180\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ encontram-se as maiores diferenças entre os espectros calculados. Mesmo os três espectros produzidos pela Teoria do Funcional da Densidade apresentaram diferenças entre si, no entanto B3LYP e M06-2X diferem pouco. Além disso, o método B3LYP resultou em um espectro IR mais próximo do experimental que o espectro gerado pelo método MP2. Com a reotimização da estrutura de oNF em ciclo-hexano, os espectros não variaram significativamente. Um leve deslocamento para a direita quando os métodos CAM-B3LYP e M06-2X são utilizados, nos demais quase não se percebe alterações. No caso onde se mantém fixa a base aug-cc-pVDZ, os métodos B3LYP e CAM-B3LYP geram espectros Raman similares, porém o espectro produzido por CAM-B3LYP está transladado para a esquerda em relação a B3LYP. Tem-se que o método B3LYP produz um espectro conforme o experimental. Enquanto que CAM-B3LYP e M06-2X resultam em espectros transladados para esquerda em relação ao obtido por B3LYP, o método MP2 desloca-se para a direita. O deslocamento visto no caso A à esquerda, na faixa RegF em relação ao espectro experimental, é menor que o observado em B. Após a reotimização de oNF

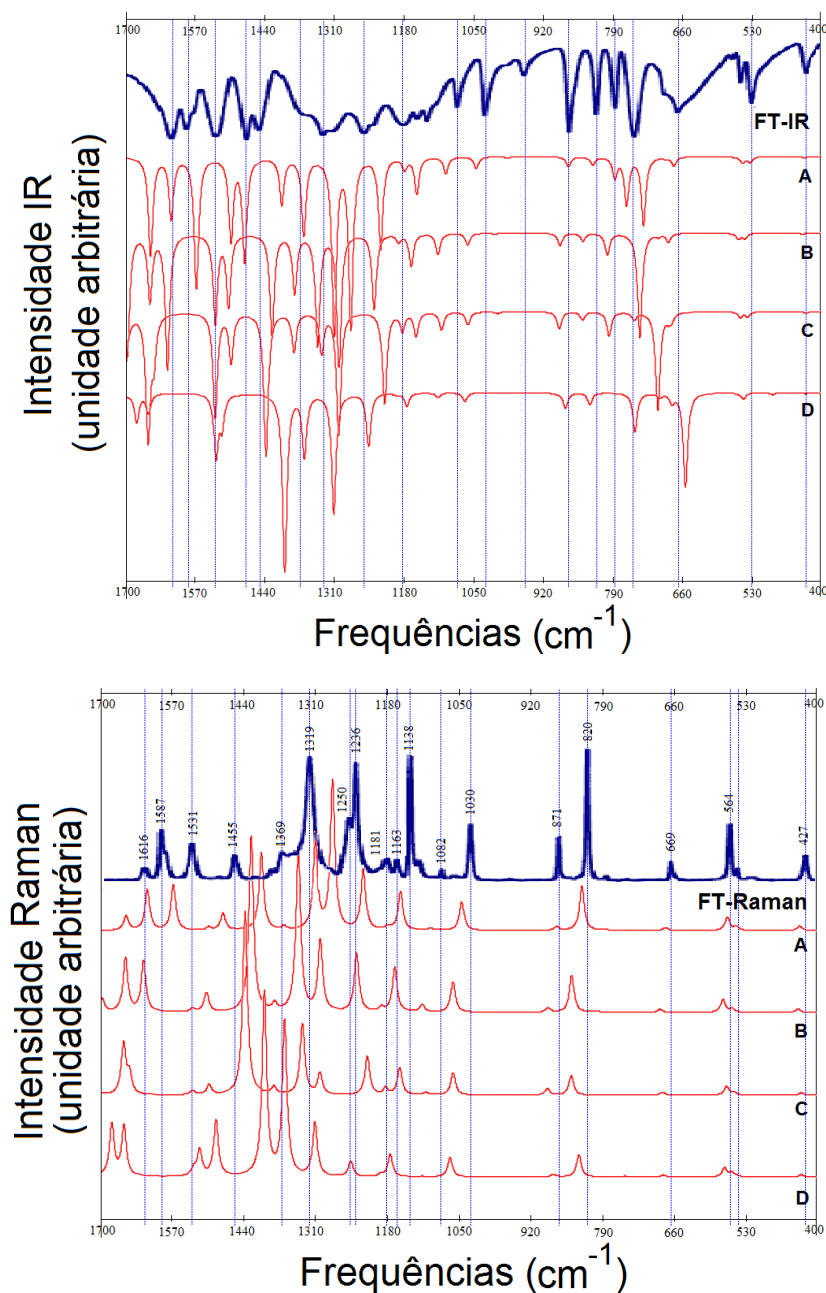


FIGURA 3.21 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(df,pd) (Ciclohexano): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

em meio solvente com a base aug-cc-pVDZ fixa, os espectros Raman variam pouco em relação aos obtidos com a base aug-cc-pVDZ fixa sobre o estado fundamental de oNF em fase gasosa na presença do solvente. Diferentemente do que ocorre considerando a base 6-31+G(df,pd) fixa, no espectro obtido pelo método B3LYP podem ser observadas algumas alterações mais pronunciadas na região RegF, porém, todas elas, em quaisquer espectro, são irrelevantes.

Os espectros de absorção UV-Vis apresentado na figura 3.23 foram calculados uti-

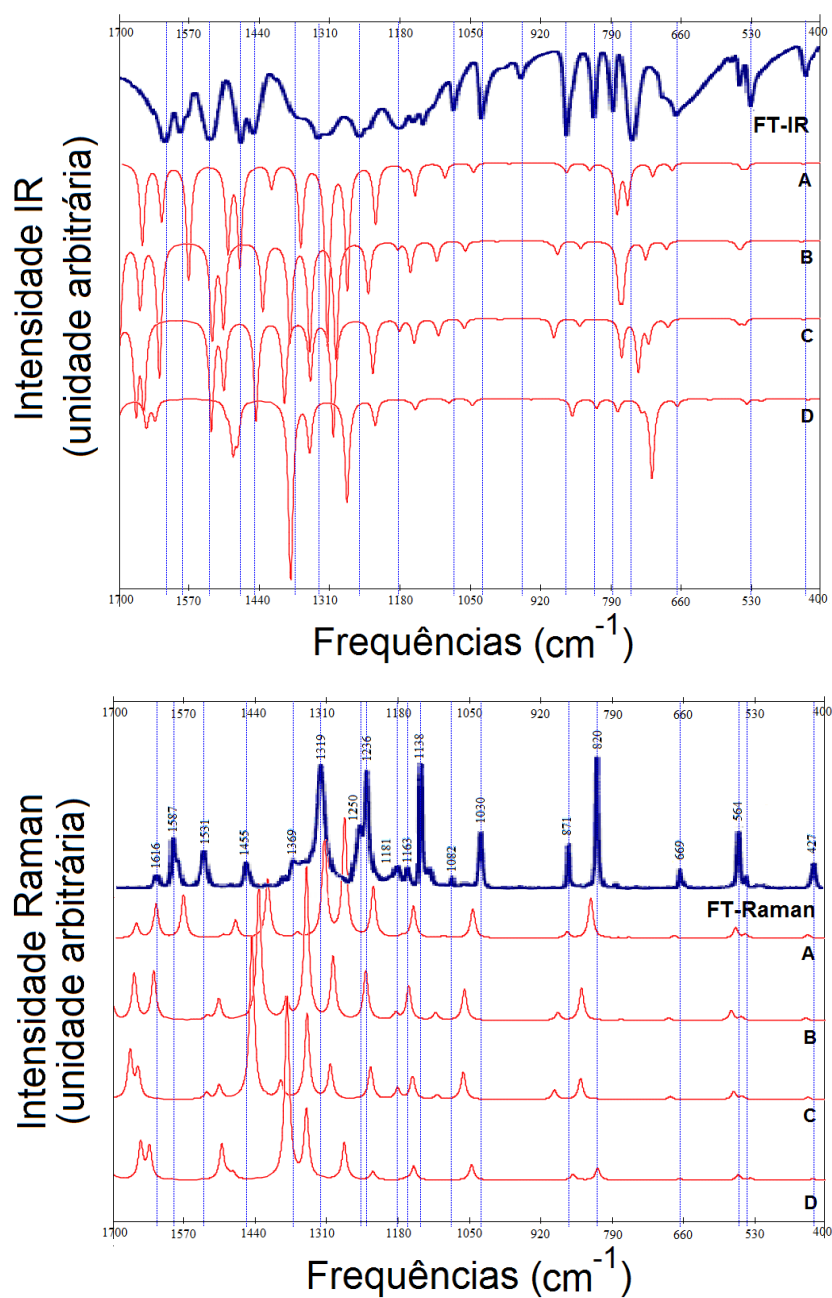


FIGURA 3.22 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - aug-cc-pVDZ (Ciclohexano): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

lizando as bases 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ associadas aos métodos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2. Todos os espectros obtidos são sobre o estado fundamental de oNF em fase gasosa, reotimizada a estrutura na presença do solvente ciclo-hexano. Pode-se notar que o efeito método continua sendo muito maior que o efeito base. Do mesmo modo que antes, o intervalo entre os picos muda, como também os intervalos de absorção mudam. A faixa de absorção para o método B3LYP se dá entre 200-400 nm aproximadamente, contra 200 a 340 nm para CAM-B3LYP, de 200-320 nm para M06-2X e de 200-270

nm para MP2. Além disso, a faixa de absorção como um todo obtida com o método B3LYP é maior que a observada no espectro experimental e, menor nos demais métodos. Comparando com o espectro experimental obtido por (ERNST *et al.*, 2015), nota-se que CAM-B3LYP apresenta a melhor estimativa, no entanto, comparando com o experimental obtido por (ANDO, 2005), a melhor estimativa é obtida com o método B3LYP.

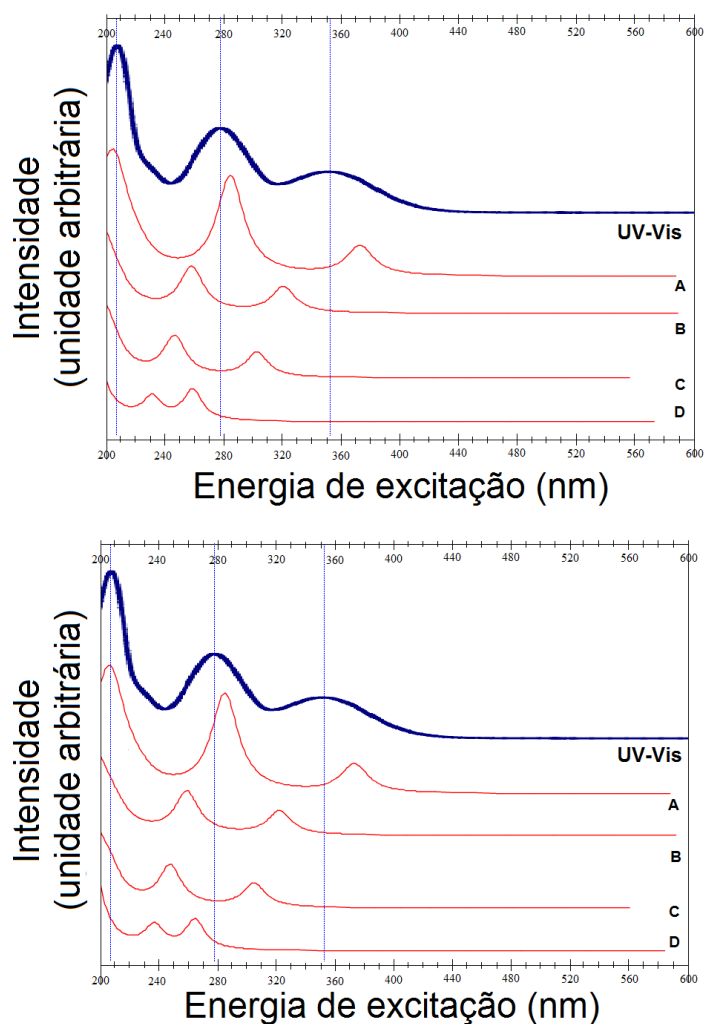


FIGURA 3.23 – Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ (Ciclo-hexano): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

3.3.3 Polarizabilidade isotrópica

Seguindo o padrão de análise, a polarizabilidade média é estudada sobre oNF na presença do solvente ciclo-hexano com o objetivo de observar os efeitos da baixa polaridade do solvente sobre a molécula.

A tabela 3.18, apresenta os valores calculados para a polarizabilidade isotrópica de oNF na presença de ciclo-hexano, com os 20 modelos químicos propostos, além do mé-

TABELA 3.18 – Polarizabilidade isotrópica (α_{med} u.a.) de oNF em ciclo-hexano.

α_{med}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	80,72	90,44	87,27	86,87	88,25
6-31+G(d,p)	94,42	108,41	104,33	102,19	106,38
6-31+G(df,pd)	94,43	108,43	104,37	102,28	105,28
Sadlej pVTZ	100,56	114,35	110,41	108,67	114,55
aug-cc-pVDZ	100,78	113,86	109,94	107,7	113,99

^a 101,22 u.a. - Valor experimental em p-dioxano, (CHENG *et al.*, 1991).

todo HF associado às cinco bases em estudo para análise do efeito de correlação. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, a abordagem HF/6-31G(d,p) apresentou o menor valor para α_{med} . Em geral, a extensão dos conjuntos de base e a inclusão de correlação eletrônica aumentam o valor da polarizabilidade isotrópica, no máximo 34%. Além disso, os efeitos de correlação eletrônica, em todos os métodos empregados, aumentam os valores calculados com respeito a HF. Em particular, para oNF, M06-2X/6-31G+(d,p) ou 6-31+G(df,pd) superestimam em no máximo 0,06% o valor experimental 101,22 u.a. em p-dioxano de (CHENG *et al.*, 1991). Portanto, o modelo químico M0-2X/6-31+G(d,p), que superestima o valor experimental em um pouco menos de 0,03%, fornece a melhor estimativa para a polarizabilidade isotrópica em ciclo-hexano. Nota-se que B3LYP (associado às bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ) e CAM-B3LYP (associado às bases com prefixo 6-31) são úteis para obter valores que são comparáveis com MP2 com as respectivas bases. A abordagem MP2/Sadlej pVTZ limita superiormente os valores calculados com correlação eletrônica, a diferença não ultrapassa 14% do valor experimental.

Como discutido, as diferenças entre os valores calculados na fase gasosa e o experimental em p-dioxano foi relacionada anteriormente ao efeito solvente. Comparando com as respostas obtidas em solução aquosa, concluiu-se que valores mais próximos do experimental podem ser obtidos se métodos que consideram correções de longo alcance e, funcionais com dupla troca associados à bases menos estendidas, são utilizados. No entanto, quando o solvente não é polar percebe-se que a utilização de bases estendidas pode fornecer melhores estimativas. Pode-se dizer que existe uma forte relação entre o aumento de funções difusas e de polarização com o aumento do valor da polarizabilidade isotrópica em ciclo-hexano.

3.3.4 Primeira hiperpolarizabilidade total

Agora é exibido o efeito do solvente ciclo-hexano sobre a primeira hiperpolarizabilidade total. O efeito solvente foi obtido via o modelo de solvatação CPCM, utilizado também para o solvente água e nos demais a seguir, como descrito no capítulo *A molécula 2-*

nitrofenol (oNF).

A tabela 3.19 apresenta os valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade quadrática total (β_{tot}) utilizando os métodos HF, B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2 associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Os resultados mostram que os efeitos de correlação eletrônica destes níveis de teoria trabalhados aumentam o valor de β_{tot} com respeito aos valores calculados utilizando HF. Por exemplo, o método B3LYP apresenta valores no máximo três vezes maior que o obtido por HF enquanto que esta relação é de aproximadamente 4 vezes para MP2. Nota-se que MP2 fornece resultados quase duas vezes maior que os valores calculados utilizando métodos DFT. Na comparação entre B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, observa-se uma variação máxima de 64% nos resultados obtidos. A extensão das bases necessariamente não aumentam o valor da primeira hiperpolarizabilidade total.

Uma comparação entre os resultados teóricos (β_{tot}) e a hiperpolarizabilidade experimental de (CHENG *et al.*, 1991) é realizada a seguir.

Para o Caso I, os valores apresentados por HF são os menores valores calculados, representam no máximo 78% do valor experimental. Os valores apresentados por MP2 são quase o triplo do experimental. Neste caso, MP2 fornece as piores estimativas. A melhor estimativa é obtida com M06-2X/6-31G(d,p), o valor calculado é 14,35% maior. Em segundo lugar, o modelo químico CAM-B3LYP/6-31G(d,p) é 27,25% maior que o experimental. Em geral, M06-2x apresenta as melhores estimativas. Pode-se dizer que funções difusas e a correlação eletrônica aumentam os valores calculados.

Considerando o Caso II, pode-se dizer que o modelo químico CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) fornece a melhor estimativa, representa 94% do valor experimental. Os resultados obtidos pelos métodos em estudo são no máximo 25% maiores. Neste caso, os métodos B3LYP e CAM-B3LYP as melhores estimativas. O método M06-2X fornece os menores valores depois do método HF e, MP2 os maiores. Pode-se dizer que considerar correlação eletrônica e um conjunto de base menos estendida, mas com funções difusas, pode fornecer melhores resultados.

Nota-se, sobre a polarizabilidade média de oNF em ciclo-hexano, mesmo com a mudança do solvente, água para ciclo-hexano, um aumento no valor calculado quando muda-se da base 6-31G(d,p) para 6-31+G(d,p) e quando muda-se da base 6-31+G(df,pd) para Sadlej. O método MP2 apresenta valores mais próximos daqueles calculados por B3LYP e CAM-B3LYP. Em geral, HF é um limitante inferior dos valores calculados.

Percebe-se que, sobre a polarizabilidade média de oNF em ciclo-hexano, o método B3LYP fornece valores mais altos que os demais métodos quando as bases com prefixo 6-31 é usada e, MP2 fornece os valores mais altos quando Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ são utilizadas. Tem-se que para o método HF apresenta o menor valor. Também é

TABELA 3.19 – Primeira hiperpolarizabilidade quadrática total ($\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$) de oNF em ciclo-hexano.

β_{tot}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	2279,36	4876,71	4581,26	4116,73	8705,23
6-31+G(d,p)	2801,32	6751,14	6766,04	5395,03	9025,18
6-31+G(df,pd)	2678,24	6653,31	6271,28	5228,11	8675,92
Sadlej pVTZ	2701,61	6539,79	6251,09	5385,72	9025,18
aug-cc-pVDZ	2670,91	6526,95	6110,43	4972,53	8705,23

^a 1200 $\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$ - Valor experimental em p-dioxano na convenção B^* , (CHENG *et al.*, 1991). Os fatores de conversão são: $3B^* = B = \frac{1}{2}T$, (WILLETTS *et al.*, 1992).

possível perceber que a base 6-31G(d,p) é um limitante inferior dos valores calculados. Assim como os valores apresentados pela base Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ estão bem próximos, os valores apresentados por 6-31+G(d,p) estão próximos dos obtidos com a base 6-31+G(df,pd).

Nota-se que, sobre a primeira hiperpolarizabilidade total em ciclo-hexano, de fato, para cada base em estudo, o método HF fornece os valores mais baixos e MP2 os mais altos. Entre HF e MP2 estão os métodos B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, onde B3LYP apresenta resultados maiores que os obtidos com CAM-B3LYP e este, maiores que os obtidos por M06-2X. Em geral, todas as bases fornecem valores muito próximos em cada método, exceto na utilização da base 6-31G(d,p). Também nota-se um leve afastamento da resposta obtida com o modelo químico CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) comparado à utilização tanto de Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Sobre a primeira hiperpolarizabilidade total em ciclo-hexano, o método HF fornece resultados que limitam inferiormente todos valores calculados e o método MP2, por sua vez, fornece resultados que limitam superiormente. A mudança de base em MP2 não altera significativamente os resultados, é quase uma constante, como também para HF. Ao passo que, nos demais métodos, os valores também variam pouco, exceto quando é utilizada a base 6-31G(d,p).

3.3.5 Energia de gap

O valor calculado para a energia de gap fundamental via a diferença entre os orbitais HOMO e LUMO obtidos sobre oNF em ciclo-hexano é apresentado a seguir. Também é feita uma comparação com dados experimentais de (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975), e de (WANG *et al.*, 2006) - 3,57 eV: energia de gap ótico, obtida via espectro de absorção de oNF no mesmo solvente de estudo, o ciclo-hexano.

A tabela 3.20 apresenta os valores calculados para o energia de gap com os vinte mode-

TABELA 3.20 – Energia de gap (LUMO-HOMO eV) de oNF em ciclo-hexano.

energia de gap ^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	10,67	4,01	6,77	6,6	10,19
6-31+G(d,p)	10,38	3,9	6,61	6,46	9,93
6-31+G(df,pd)	10,42	3,92	6,63	6,48	9,99
Sadlej pVTZ	10,30	3,89	6,59	6,43	9,88
aug-cc-pVDZ	10,24	3,93	6,63	6,47	9,91

^a 3,57 eV - Valor da energia de gap ótico experimental em p-dioxano, (WANG *et al.*, 2006) e; energia de gap fundamental experimental é um valor entre 7,65 e 8,04 eV, (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975), (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (CHEN; CHEN, 2004).

los químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, o modelo químico B3LYP/Sadlej pVTZ apresentou o menor valor. Em geral, a extensão dos conjuntos de base não implica no aumento (ou diminuição) do valor da energia de gap. Além disso, os efeitos de correlação, em todos os métodos empregados, diminuem os valores calculados com respeito a HF. Em particular, comparando com a predição do valor da energia de gap fundamental obtido em (DIXIT; YADAV, 2015) (4,03 eV) segue que o método B3LYP apresenta as melhores estimativas e, em particular, B3LYP/6-31G(d,p) mostra a melhor aproximação. Além disso, o funcional B3LYP associado à base Sadlej pVTZ apresenta a melhor estimativa para o gap ótico. Nota-se que o método HF e MP2 apresentam os valores mais altos calculados. A abordagem HF/6-31G(d,p) limita superiormente os resultados obtidos e, em seguida, considerando correlação eletrônica, MP2/6-31G(d,p) fornece um resultado mais que duas vezes maior em relação à predição de 4,03 eV. Entre os métodos que consideram correlação eletrônica, observa-se que os maiores valores foram calculados na utilização do método MP2. Por outro lado, MP2/Sadlej pVTZ juntamente com o modelo químico CAM-B3LYP/6-31G(d,p) apresentam energias de gap fundamentais mais próximas dos dados experimentais 7,65 eV e 8,04 eV, respectivamente; (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975), (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (CHEN; CHEN, 2004). Tanto a aplicação do método CAM-B3LYP quanto M06-2X, produziram valores intermediários aos valores obtidos por MP2 e B3LYP, também pode-se notar que estes métodos resultaram em energias de gap bem próximas para todas as bases utilizadas. Todos os métodos não apresentaram variação significativa com as mudanças das bases realizadas. Observa-se que HF fornece resultados que limitam superiormente a energia de gap de oNF em ciclo-hexano enquanto B3LYP fornece resultados que limitam inferiormente. Com resultados similares aos obtidos por HF mostra-se o método MP2.

Pode-se observar que a mudança de base tem efeito mínimo no valor da energia de gap. Tem-se que MP2 e HF, em geral, fornecem valores muito próximos. Do mesmo modo,

TABELA 3.21 – Momento de dipolo (μ_{tot}) em Debye de oNF em ciclo-hexano.

μ_{tot}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	4,40	4,06	3,9	3,88	3,51
6-31+G(d,p)	4,54	4,62	4,44	4,26	3,98
6-31+G(df,pd)	4,51	4,61	4,43	4,25	3,95
Sadlej pVTZ	4,34	4,45	4,28	4,22	3,78
aug-cc-pVDZ	4,37	4,44	4,26	4,12	3,78

^a 3,4 Debye - Valor experimental em p-dioxano, (CHENG *et al.*, 1991).

CAM-B3LYP produz valores similares aos obtidos com o funcional M06-2X.

3.3.6 Momento de dipolo

A última propriedade a ser estudada sobre oNF em ciclo-hexano é o momento de dipolo total. A tabela 3.21 apresenta os valores calculados para o momento de dipolo total com os 20 modelos químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, a abordagem MP2/6-31G(d,p) apresentou o menor valor para μ_{tot} (Debye). Em geral, a extensão dos conjuntos de base aumentam o valor do momento de dipolo total. Além disso, os efeitos de correlação eletrônica, considerado em todos os métodos empregados, diminuem os valores calculados com respeito a HF quando associados à base 6-31G(d,p) e, também diminuem os resultados quando são utilizados os métodos CAM-B3LYP, M06-2X e MP2 associados à qualquer das bases estudadas. Caso contrário, para B3LYP (exceto associado à 6-31G(d,p)) os valores calculados aumentam com respeito a HF. Os modelos químicos usados, com correlação eletrônica, apresentam valores maiores que o experimental, no mínimo 3% maiores e, no máximo 36%. Em particular, a utilização do método MP2 associado às bases 6-31G(d,p), Sadlej pVTZ (ou aug-cc-pVDZ) resultam em valores que são 3% e 11% maiores que o experimental (3,4 em p-dioxano de (CHENG *et al.*, 1991)), respectivamente. As abordagens que apresentam os maiores valores são aquelas associadas às bases 6-31+G(d,p) ou 6-31+G(df,pd) e, as melhores estimativas são obtidas com os métodos associados à base 6-31G(d,p). Além disso, pode-se dizer que o método MP2 se destaca com valores mais próximos do experimental.

Contudo, as diferenças observadas entre os valores calculados em ciclo-hexano e o experimental em p-dioxano parecem estar principalmente relacionadas ao efeito solvente. Em geral, mesmo com correlação eletrônica, extensão das bases, os valores obtidos são maiores que o experimental.

Pode-se dizer que o método M06-2X apresenta a menor variação entre os valores calculados sobre o momento de dipolo em ciclo-hexano. Pode-se notar também que tanto em HF quanto em M06-2X a mudança de base tem um efeito mais sutil que nos demais

métodos. Exceto em HF, a utilização da base 6-31G(d,p) fornece valores de momento de dipolo total menores enquanto as bases 6-31+G(d,p) e 6-31+G(df,pd) fornecem os maiores valores, até mesmo, maiores que os obtidos na utilização das bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Nota-se que, sobre o momento de dipolo em ciclo-hexano, o método MP2 apresenta os valores mais baixos enquanto HF os mais altos. Valores similares aos obtidos com a utilização do funcional CAM-B3LYP são calculados com M06-2X em associação com as bases Sadlej pVTZ e 6-31G(d,p). Para as outras bases, os resultados obtidos com o funcional B3LYP são maiores que os calculados por CAM-B3LYP e, este por sua vez, maiores que os calculados por M06-2X.

As comparações entre os cálculos realizados e os dados experimentais permitem dizer que, em geral, o método M06-2X fornece as melhores estimativas para a polarizabilidade isotrópica e para a primeira hiperpolarizabilidade total no caso I. Os cálculos B3LYP, CAM-B3LYP e MP2 não melhoraram e, reduziram levemente a acurácia dos resultados obtidos para a polarizabilidade média. Contudo, o resultado obtido com MP2 apresentou mais acurácia no momento de dipolo total calculado. Os métodos M06-2X, CAM-B3LYP e M06-2X, MP2 forneceram melhores resultados quando associados às bases 6-31+G(d,p) e 6-31G(d,p), respectivamente, para α_{med} , caso II de β_{tot} e caso I de β_{tot} , momento de dipolo total. Uma melhora significativa na estimativa da polarizabilidade isotrópica e da primeira hiperpolarizabilidade total pode ser obtida usando bases menos estendidas e métodos híbridos. Tem-se que o método MP2 apresenta as melhores estimativas para o momento de dipolo total. Nas frequências vibracionais, dando uma diferença importante em seus respectivos espectros, o método MP2 associado às bases 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p) continua mostrando maior discrepância com respeito ao experimental de (KOVÁCS *et al.*, 1998) e Guthmuller (2011), enquanto que B3LYP as melhores estimativas. O resultado obtido nesta tese para o método B3LYP se confirma com o espectro calculado com B3LYP/6-311++G(2df,p) de Guthmuller (2011). Assim, pode-se dizer que a inclusão de funcionais de troca e correlação incluindo correções de longo alcance forneceram mais acurácia nos espectros que o método MP2. As intensidades obtidas experimentalmente são comparáveis com a acurácia daquelas obtidas com os cálculos B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, que mostra que estas abordagens devem ser consideradas mais vezes no futuro para cálculos em sistemas de tamanho mediano. Assim, os estudos demonstram que a dificuldade em predizer um excepcional modelo químico para uma descrição eficaz de propriedades do estado fundamental em ciclo-hexano permanece.

TABELA 3.22 – Média de variação, MAD e MAX sobre comprimentos de ligação de oNF em clorofórmio.

	C2-C1	C3-C2	C4-C3	C5-C4	C6-C5	O7-C1	N8-C2	O9-N8	O10-N8	H11-O7	H12-C3
erro exp.^a	0,012	0,016	0,020	0,027	0,021	0,009	0,005	0,009	0,009	0,012	0,007
6-31G(d,p)											
B3LYP	0,008	0,004	0,005	0,008	0,003	0,021	0,024	0,030	0,012	0,018	0,007
CAM-B3LYP	0,002	0,003	0,011	0,003	0,009	0,026	0,025	0,018	0,022	0,014	0,007
M06-2X	0,002	0,002	0,008	0,004	0,007	0,024	0,017	0,011	0,027	0,008	0,006
MP2	0,002	0,001	0,001	0,003	0,001	0,007	0,011	0,030	0,002	0,009	0,009
Média	0,003	0,002	0,006	0,004	0,005	0,020	0,019	0,022	0,016	0,012	0,007
MAD^b	0,002	0,001	0,003	0,002	0,003	0,006	0,005	0,008	0,009	0,004	0,001
MAX^b	0,008	0,004	0,011	0,008	0,009	0,026	0,025	0,030	0,027	0,018	0,009
6-31+G(d,p)											
B3LYP	0,009	0,006	0,004	0,010	0,001	0,018	0,024	0,031	0,010	0,016	0,006
CAM-B3LYP	0,001	0,001	0,010	0,004	0,007	0,022	0,025	0,019	0,020	0,013	0,007
M06-2X	0,001	0,000	0,007	0,005	0,005	0,022	0,016	0,011	0,025	0,007	0,006
MP2	0,000	0,001	0,001	0,005	0,001	0,003	0,010	0,033	0,001	0,010	0,009
Média	0,003	0,002	0,005	0,006	0,004	0,016	0,019	0,024	0,014	0,012	0,007
MAD	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003	0,007	0,006	0,008	0,009	0,003	0,001
MAX	0,009	0,006	0,010	0,010	0,007	0,022	0,025	0,033	0,025	0,016	0,009
6-31+G(df,pd)											
B3LYP	0,008	0,005	0,005	0,009	0,003	0,019	0,024	0,031	0,011	0,016	0,008
CAM-B3LYP	0,002	0,002	0,011	0,003	0,009	0,023	0,024	0,019	0,022	0,012	0,009
M06-2X	0,002	0,002	0,008	0,004	0,006	0,023	0,015	0,011	0,027	0,007	0,008
MP2	0,006	0,005	0,005	0,000	0,005	0,013	0,019	0,027	0,006	0,007	0,013
Média	0,004	0,003	0,007	0,004	0,006	0,020	0,021	0,022	0,017	0,010	0,009
MAD	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004	0,004	0,007	0,008	0,003	0,002
MAX	0,008	0,005	0,011	0,009	0,009	0,023	0,024	0,031	0,027	0,016	0,013
Sadlej pVTZ											
B3LYP	0,010	0,006	0,003	0,011	0,000	0,023	0,025	0,031	0,012	0,020	0,001
CAM-B3LYP	0,000	0,000	0,009	0,005	0,006	0,027	0,026	0,018	0,022	0,016	0,001
M06-2X	0,000	0,000	0,007	0,006	0,004	0,024	0,018	0,012	0,026	0,010	0,001
MP2	0,005	0,004	0,007	0,011	0,008	0,009	0,012	0,030	0,005	0,018	0,001
Média	0,004	0,003	0,006	0,008	0,005	0,021	0,020	0,023	0,017	0,016	0,001
MAD	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,006	0,005	0,008	0,008	0,003	0,000
MAX	0,010	0,006	0,009	0,011	0,008	0,027	0,026	0,031	0,026	0,020	0,001
aug-cc-pVDZ											
B3LYP	0,009	0,006	0,003	0,010	0,000	0,018	0,021	0,028	0,014	0,016	0,002
CAM-B3LYP	0,001	0,000	0,009	0,005	0,006	0,023	0,022	0,016	0,024	0,012	0,003
M06-2X	0,000	0,000	0,006	0,006	0,004	0,021	0,014	0,009	0,028	0,007	0,003
MP2	0,007	0,007	0,009	0,012	0,009	0,003	0,008	0,028	0,005	0,013	0,001
Média	0,004	0,003	0,007	0,008	0,005	0,016	0,016	0,020	0,018	0,012	0,002
MAD	0,004	0,003	0,002	0,003	0,003	0,007	0,005	0,008	0,008	0,003	0,001
MAX	0,009	0,007	0,009	0,012	0,009	0,023	0,022	0,028	0,028	0,016	0,003

^a Borisenko *et al.*, 1994^b Desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre os comprimentos de ligação.

3.4 2-nitrofenol na presença de clorofórmio

3.4.1 Parâmetros geométricos

Do mesmo modo que as estruturas de oNF no vácuo e nos solventes água e ciclo-hexano, a estrutura molecular otimizada de 2-nitrofenol em clorofórmio foi obtida utilizando o programa Gaussian 09. A variação dos parâmetros estruturais otimizados é apresentada, no entanto nenhuma alteração significativa em relação à oNF no vácuo e em ciclo-hexano foi observada. Assim como as diferenças exibidas nas ligações químicas e angulares de oNF em ciclo-hexano se enquadraram nos limites aceitáveis segue que a variação sobre os mesmos parâmetros geométricos, agora, de oNF em clorofórmio, se mantiveram aceitáveis. No geral, o erro obtido sobre os parâmetros estudados é menor que o erro experimental presente em (BORISENKO *et al.*, 1994), como mostram as tabelas 3.22 e 3.23.

TABELA 3.23 – Média, MAD e MAX sobre a variação angular de oNF em clorofórmio.

	C3-C2-C1	C4-C3-C2	C5-C4-C3	C6-C5-C4	N8-C2-C1	O9-N8-C2	O10-N8-C2	H11-O7-C1
erro exp.^a	0,5	0,8	0,8	0,9	0,7	1,0	1,0	2,2
6-31G(d,p)								
B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,8	0,1	0,4	1,0	2,1
CAM-B3LYP	0,0	0,9	0,0	1,8	0,2	0,3	0,9	2,6
M06-2X	0,2	0,8	0,0	1,8	0,0	0,2	0,5	3,6
MP2	0,3	0,5	0,4	2,4	0,0	0,3	0,4	2,1
Média	0,2	0,8	0,1	1,9	0,1	0,3	0,7	2,6
MAD^b	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,2	0,5
MAX^b	0,3	0,9	0,4	2,4	0,2	0,4	1,0	3,6
6-31+G(d,p)								
B3LYP	0,3	0,9	0,2	1,9	0,0	0,3	1,1	3,0
CAM-B3LYP	0,1	0,9	0,0	1,8	0,0	0,3	0,9	3,5
M06-2X	0,1	0,8	0,0	1,9	0,1	0,2	0,5	4,5
MP2	0,0	0,5	0,4	2,4	0,1	0,2	0,4	2,9
Média	0,1	0,8	0,2	2,0	0,0	0,2	0,7	3,5
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,3	0,5
MAX	0,3	0,9	0,4	2,4	0,1	0,3	1,1	4,5
6-31+G(df,pd)								
B3LYP	0,3	0,9	0,2	1,8	0,2	0,2	1,1	2,9
CAM-B3LYP	0,1	0,8	0,0	1,8	0,2	0,2	1,0	3,4
M06-2X	0,2	0,8	0,0	1,8	0,1	0,1	0,6	4,2
MP2	0,1	0,5	0,3	2,4	0,2	0,0	0,6	1,9
Média	0,2	0,7	0,1	1,9	0,1	0,1	0,8	3,1
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,2	0,7
MAX	0,3	0,9	0,3	2,4	0,2	0,2	1,1	4,2
Sadlej pVTZ								
B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,7	0,2	0,3	1,1	2,2
CAM-B3LYP	0,0	0,8	0,0	1,7	0,2	0,2	1,0	2,6
M06-2X	0,2	0,8	0,1	1,7	0,1	0,2	0,6	3,3
MP2	0,6	0,3	0,4	2,3	0,4	0,2	0,4	0,9
Média	0,3	0,7	0,2	1,8	0,2	0,2	0,8	2,3
MAD	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0	0,3	0,7
MAX	0,6	0,9	0,4	2,3	0,4	0,3	1,1	3,3
aug-cc-pVDZ								
B3LYP	0,3	0,9	0,2	1,8	0,1	0,3	1,0	2,5
CAM-B3LYP	0,1	0,8	0,0	1,8	0,1	0,2	0,9	2,9
M06-2X	0,1	0,8	0,0	1,8	0,0	0,2	0,5	3,5
MP2	0,2	0,5	0,4	2,4	0,1	0,1	0,4	1,7
Média	0,2	0,7	0,2	2,0	0,1	0,2	0,7	2,6
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,2	0,6
MAX	0,3	0,9	0,4	2,4	0,1	0,3	1,0	3,5

^a Borisenko *et al.*,1994^b Desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre a variação angular.

O critério de discussão dos resultados permanece baseado no número de frequências vibracionais com variação maior que 20 cm^{-1} entre as calculadas pelos 20 modelos químicos propostos e as frequências experimentais obtidas de Kovács et al. (1998). Assim, selecionou-se os métodos B3LYP com os menores números de frequências com variação maior que 20 e, MP2 com os maiores. Já as bases selecionadas foram 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ que, em qualquer um dos solventes estudados a base 6-31+G(df,pd) fornece as melhores estimativas para os modos normais de vibração utilizando o método B3LYP e, a base aug-cc-pVDZ, as melhores estimativas quando o método MP2 é utilizado (sem considerar fatores de escala). A consideração dos fatores de escala pode ser observada na tabela 3.24. Os espectros IR e Raman calculados com B3LYP e MP2 são dados nas figuras 3.24 e 3.25 e, os de UV-Vis são apresentados na figura 3.26. Nestas figuras analisa-se o efeito base enquanto que nas figuras espectrais 3.27, 3.28 e 3.29 o efeito método é exibido. Além disso, os resultados não discutidos neste capítulo pode ser encontrado no Apêndice D.

3.4.2 Freqüências vibracionais

Assim como para oNF na presença dos solventes anteriores, os 39 modos normais de vibração calculados para 2-nitrofenol em clorofórmio, utilizando o modelo de solvatação CPCM, estão em ordem crescente para uma comparação quantitativa entre os diferentes modelos químicos estudados. A tabela 3.24 apresenta os valores calculados para frequências vibracionais (modos normais) de oNF em clorofórmio, com os modelos químicos que possuem fatores de escala disponíveis: A = 6-31G(d,p); B = 6-31+G(d,p); C = Sadlej pVTZ e D = aug-cc-pVDZ. Pode ser observado que CAM-B3LYP/A apresenta a melhor estimativa para as frequências vibracionais considerando que apresenta o menor número de frequências com variação maior que 20 cm^{-1} com relação ao experimental. Em seguida encontram-se os modelos químicos B3LYP/A e M06-2X/A com a segunda melhor estimativa. Na terceira posição está o modelo químico B3LYP/D. O método B3LYP ainda ocupa as seguintes posições com a utilização das bases B e C. Por fim, o método MP2 apresenta as piores estimativas com a utilização das bases C, D, A e B, na devida ordem. Todavia, os modelos químicos B3LYP/C e MP2/B exibem a maior e a menor concordância em relação ao modos normais de vibração experimentais, respectivamente. Nota-se que este fato se repete desde a fase gasosa. Agora, com respeito as vibrações no plano e fora do plano do anel aromático tem-se que as vibrações obtidas com os modelos químicos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X associados à base 6-31G(d,p), são equivalentes às apresentadas em (KOVÁCS *et al.*, 1998). Também, as vibrações calculadas por B3LYP e CAM-B3LYP associados à 6-31+G(d,p) são como em (KOVÁCS *et al.*, 1998). Os demais modelos diferem em no máximo 7 modos normais de vibração.

A partir da geometria do estado fundamental de oNF em fase gasosa, uma reotimização da estrutura foi realizada na presença do solvente clorofórmio. Propriedades elétricas foram calculadas, como também os espectros Raman, IR e de UV-Vis. A figura 3.24 apresenta os espectros IR e Raman obtidos com o método B3LYP e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ na reotimização da geometria de oNF, na presença do solvente clorofórmio. Pode-se observar que novamente que a aplicação do método B3LYP resultou em espectros que estão de acordo com o experimental. A menos das poucas diferenças entre a faixa $660\text{-}790\text{ cm}^{-1}$, o efeito base é mínimo. A inclusão de uma função difusa em 6-31G(d,p) translada o espectro para a direita (caso B). O mesmo aspecto se observa entre os espectros obtidos com as bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ, onde aug-cc-pVDZ é que move o espectro para a direita. A base 6-31+G(df,pd) apresenta um espectro interessante, pois deixa aparente mais um pico de absorção próximo a 750 cm^{-1} . As diferenças observadas nos espectros de IR com a reotimização são: ao utilizar a base 6-31G(d,p) um deslocamento à direita é observado em todo espectro, porém para a base 6-31+G(d,p) é notável esse deslocamento na região RegI; ainda 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ apresentam um estreitamento em RegC; além

TABELA 3.24 – Comparação de frequências vibracionais em cm^{-1} de oNF em clorofórmio.

Exp.	B3LYP ^a				CAM-B3LYP	M06-2X	MP2			
	A	B	C	D	A	A	A	B	C	D
85	83	79	85	81	79	73	43	27	53	53
159	141	140	146	143	143	140	131	127	136	138
251	244	241	248	244	245	243	190	220	232	239
285	277	274	282	279	280	271	273	271	286	276
372	365	363	370	367	367	358	303	354	367	358
	416	416	426	422	418	413	355	367	390	409
426	422	420	430	423	420	414	400	401	416	409
531	514	515	532	523	518	513	403	455	442	493
546	532	532	537	533	534	531	467	486	522	518
563	548	547	551	550	549	544	515	514	530	539
669	655	655	661	658	658	654	537	536	543	585
690	669	669	702	693	673	655	603	560	645	641
697	711	701	752	736	694	671	640	638	680	672
748	721	723	765	745	727	727	659	649	708	704
780	759	757	793	777	766	766	715	709	748	748
820	800	800	809	805	810	810	778	775	788	784
860	840	842	859	847	848	845	781	777	814	813
871	844	845	901	856	850	852	822	822	833	827
954	938	945	1017	951	952	946	852	857	890	890
981	965	971	1021	983	978	970	866	870	919	903
1030	1010	1011	1077	1014	1015	1016	1005	1003	1005	1005
1080	1066	1067	1112	1066	1069	1064	1049	1048	1047	1047
1140	1119	1119	1122	1119	1116	1110	1109	1107	1109	1106
1165	1139	1141	1142	1138	1138	1133	1128	1127	1123	1117
1201	1187	1182	1193	1188	1187	1175	1177	1169	1184	1176
1256	1246	1233	1244	1234	1252	1250	1230	1215	1238	1221
1325	1274	1264	1278	1271	1293	1289	1296	1280	1308	1291
1333	1327	1324	1331	1323	1330	1331	1326	1312	1331	1326
1380	1371	1363	1385	1375	1376	1385	1398	1399	1434	1419
1460	1438	1428	1432	1428	1450	1444	1436	1428	1440	1428
1476	1461	1455	1459	1452	1474	1473	1445	1438	1454	1441
1550	1536	1513	1523	1517	1574	1587	1562	1555	1577	1566
1603	1566	1562	1579	1571	1587	1597	1584	1576	1592	1582
1625	1607	1600	1614	1605	1633	1645	1649	1621	1648	1637
3060	3075	3088	3085	3097	3066	3056	3065	3071	3059	3092
3091	3092	3104	3107	3112	3083	3080	3080	3083	3091	3106
3099	3097	3109	3114	3118	3088	3084	3085	3090	3099	3113
3115	3118	3129	3135	3139	3107	3093	3102	3105	3121	3128
3253	3286	3326	3301	3323	3330	3415	3395	3393	3340	3367

^a A= 6-31G(d,p); B= 6-31+G(d,p); C= Sadlej pVTZ e D= aug-cc-pVDZ. A notação vale para os demais métodos.

disso, aug-cc-pVDZ apresenta um espectro transladado para a esquerda na região RegM. A figura 3.24 apresenta espectros Raman calculados para o estado fundamental de oNF em clorofórmio, mantendo o método B3LYP fixo e variando as bases. As diferenças que aparecem entre um espectro e outro não é significativa, uma vez que leves deslocamentos para a esquerda ocorrem em relação ao experimental. Na reotimização em meio solvente, apesar de resultar em uma translação para a direita, ainda assim, em relação ao espectro experimental, os espectros calculados ainda se encontram deslocados para a esquerda. Logo, o efeito base é pouco atuante.

Já a figura 3.25 apresenta os espectros IR e Raman obtidos com o método MP2 e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ de oNF em clorofórmio (estrutura reotimizada). A mudança nas bases utilizando o método MP2 produziu um afastamento do pico próximo a 660 cm^{-1} em relação ao início da faixa de frequência (400 cm^{-1}). Estes deslocamentos obedecem uma ordem crescente, como segue, a base 6-31+G(d,p) produz um deslocamento menor que o resultado obtido pela utilização da base 6-31G(d,p), que por sua vez um menor deslocamento que 6-31+G(df,pd), seguida da base de Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Tanto na utilização da base 6-31+G(d,f) quanto Sadlej pVTZ alguns picos desaparecem em RegI enquanto no uso de aug-cc-pVDZ surgem alguns picos. Os picos calculados na utilização do método MP2 encontram-se em menor concordância com o experimental que os espectros obtidos por B3LYP. Pode-se notar um alargamento, mais acentuado quando utilizado o modelo químico MP2/aug-cc-pVDZ, entre picos encontrados na faixa RegF. Além disso a mudança de base na utilização do método MP2 para o cálculo de espectros IR, em clorofórmio, tem maior efeito que o obtido na utilização do método B3LYP. As bases 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ geram espectros IR com maior variação dos picos comparada aos cálculos sem a reotimização. Mais precisamente um deslocamento acentuado para a direita entre $530\text{-}790\text{ cm}^{-1}$ e para esquerda em $1570\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ para a base 6-31+G(df,pd); o mesmo para a base aug-cc-pVDZ, porém mais suavemente. Porém, pode-se dizer que a reotimização não gerou espectros significativamente tão diferentes. Pode-se observar que os picos dos espectros Raman calculados com o método MP2 em ciclo-hexano estão deslocados em comparação com o experimental, mais precisamente nas regiões RegM e RegF. O espectro calculado a partir da base 6-31G(d,p) foi o que apresentou menor concordância em relação ao experimental. Os demais espectros se assemelham entre si, porém as funções de polarização e difusas inclusas nas bases os moveram para a direita em relação ao resultado obtido por 6-31G(d,p). Quando a estrutura é reotimizada, o espectro obtido via a base 6-31+G(df,pd) sofre as maiores modificações, diferente do que ocorre em ciclo-hexano para a base 6-31G(d,p). Esta afirmação se baseia no fato de na região RegF, ocorre um forte deslocamento para a esquerda dos picos. O pico próximo a 1310 cm^{-1} desloca-se para a direita quando se utiliza a base 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ. Nota-se também um alargamento próximo a $1245\text{-}1505\text{ cm}^{-1}$. Logo, pode-se concluir que, para o cálculos dos espectros

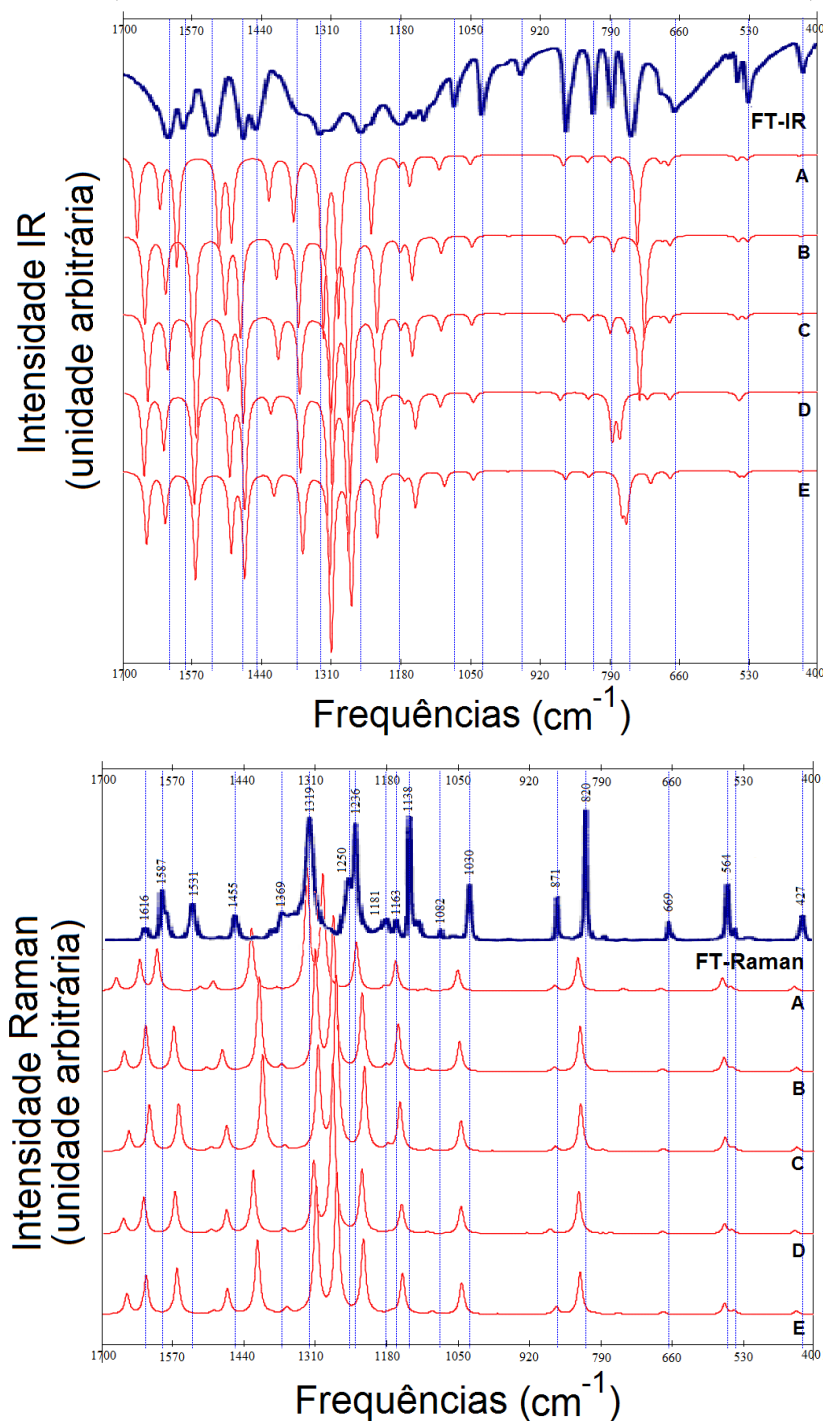


FIGURA 3.24 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - B3LYP (Clorofórmio): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

Raman, nas condições trabalhadas, a mudança das bases e a reotimização da estrutura alteram razoavelmente os resultados.

Os espectros de absorção UV-Vis apresentado na figura 3.26 foram calculados utilizando os métodos B3LYP e MP2 e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd),

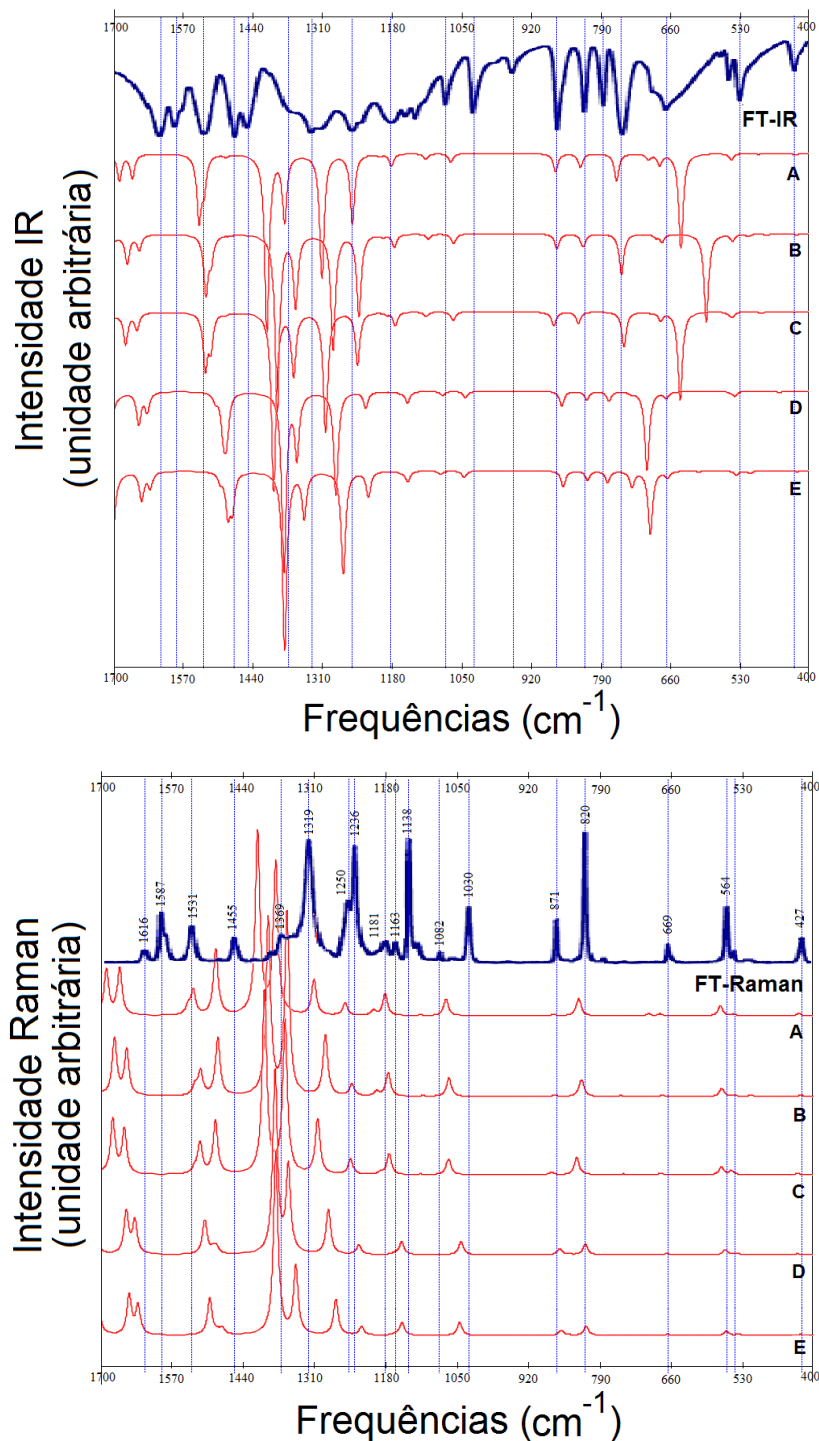


FIGURA 3.25 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - MP2 (Clorofórmio): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Todos os espectros obtidos são sobre oNF na presença do solvente clorofórmio (estrutura reotimizada). Na presença do solvente clorofórmio os espectros se deslocam para a direita em relação ao calculado com a base 6-31G(d,p) conforme

funções difusas e de polarização são utilizadas. As bases Sadlej pVTZ, aug-cc-pVDZ produziram espectros similares e estão mais próximos do espectro experimental obtido por (ANDO, 2005), no sentido de que três picos são visíveis. No entanto, comparando com o espectro experimental obtido por (ERNST *et al.*, 2015) (picos em aproximadamente 220, 280, 350 nm) em clorofórmio, a melhor estimativa é obtida com 6-31G(d,p). Pode-se dizer que a mudança de base, em clorofórmio usando o método B3LYP, produz discretas variações se consideradas bases mais extensas, isto é, com funções de polarização e difusas, como observado em ciclo-hexano.

Utilizando MP2 observa-se que não há concordância entre os picos calculados e os espectros experimentais de (ANDO, 2005) e (ERNST *et al.*, 2015), esses estão transladados para a esquerda. A distância entre os picos difere bastante também, nos calculados a distância é bem menor, além disso o intervalo de absorção é reduzido, como já observado antes. A inversão de intensidades do segundo e terceiro pico permanece. Como observado nos espectros UV-Vis para o método B3LYP fixo, também nos espectros calculados para MP2, a mudança de base não resultou em mudanças significativas, porém não representando adequadamente o espectro experimental.

Até agora discutiu-se os efeitos gerados devido a mudança das bases: 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Nesta discussão será tratado o caso onde a base permanece fixa.

A figura 3.27 apresenta espectros IR e Raman de oNF cuja geometria inicial, do estado fundamental em fase gasosa, é reotimizada na presença do solvente clorofórmio fixando a base 6-31+G(df,pd) e variando os métodos. A mudança dos métodos altera mais significativamente os espectros que a mudança de base. Tem-se que o espectro obtido por B3LYP possui maior concordância em relação ao experimental. Uma curiosidade é que ocorre uma inversão de intensidade neste espectro na faixa de frequência 1310-1440 cm^{-1} em comparação com os outros espectros calculados. Nota-se um deslocamento para a esquerda na faixa RegF quando se observa os espectros gerados por B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X. Já os espectros gerados por MP2 os picos em RegF se aproximam enquanto que em RegI o espaçamento entre os picos é maior. Observa-se também um espaçamento maior entre os picos próximo a 725-790 cm^{-1} para o caso do método CAM-B3LYP em relação ao B3LYP. O surgimento de um pico por volta de 760 cm^{-1} no espectro obtido por M06-2X pode ser notado e o pico mais intenso a sua volta desloca-se para a direita. Na reotimização o método MP2 gerou um espectro com algumas modificações em relação aos não reotimizados, uma delas é a maior proximidade do espectro calculado via B3LYP após a reotimização. Este espectro apresentou a maior variação em relação aos outros calculados, esse encontra-se transladado para a direita. No pico mais intenso em RegI ocorre um deslocamento para a direita em todos os espectros, para o caso MP2 inclusive o segundo mais intenso também. Poucas variações ocorrem na faixa RegM e,

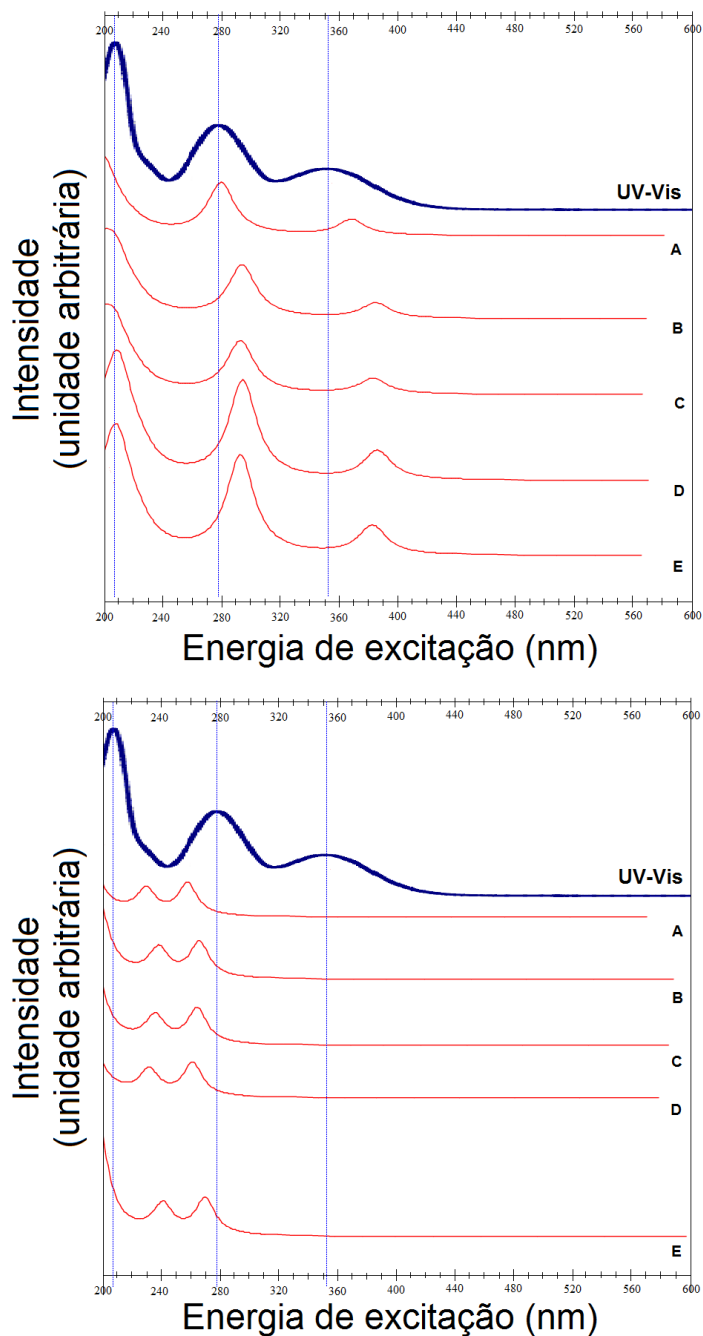


FIGURA 3.26 – Efeito base sobre os espectros UV-Vis - B3LYP e MP2 (Clorofórmio): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

em RegF apenas o espectro resultante do método MP2 desloca-se para a esquerda. Pode-se observar que o efeito método é menos intenso na análise de espectros Raman. A figura 3.27 apresenta espectros Raman de oNF no estado fundamental em fase gasosa, na presença do solvente clorofórmio, mantendo fixa a base 6-31+G(df,pd) e variando os métodos. Pode-se dizer que os resultados são satisfatórios quando o funcional B3LYP é utilizado, uma vez que os picos, em sua maioria, estão de acordo com o experimental mesmo sem a consideração dos fatores de escala. Nota-se uma translação à esquerda

para a utilização de CAM-B3LYP menor que no uso de M06-2X na região RegF. O método MP2 gerou um espectro que apresenta picos com mais intensidade em RegC e RegF. Na reotimização da estrutura, isto é, quando os espectros Raman são calculados reotimizando a estrutura de oNF em clorofórmio, poucas variações ocorrem. O espectro obtido por B3LYP praticamente não há alterações se comparado ao espectro, digamos, não reotimizado, apenas em RegC acontece uma aproximação dos picos. Já o método MP2 apresenta mais alterações, porém sutis em RegF. Este desloca-se para a esquerda enquanto CAM-B3LYP para a direita tanto em RegF quanto RegC. As mudanças em M06-2X se nota na região RegF onde há separação de picos. Com todas alterações discutidas, o espectro obtido por B3LYP ainda é o que mais se aproxima do experimental tanto antes da reotimização quanto após.

É apresentado na figura 3.28 espectros IR e Raman de oNF no estado fundamental em fase gasosa, na presença do solvente clorofórmio, mantendo fixa a base aug-cc-pVDZ e variando os métodos. Nas regiões RegC e RegF, o espectro IR calculado por CAM-B3LYP desloca-se para a esquerda em relação ao calculado por B3LYP, com o qual é bastante similar. B3LYP tem se destacado até então e, nesse caso, continua apresentando o espectro mais próximo do experimental. Já o método M06-2X parece aproximar os picos que avizinham a frequência 1635 cm^{-1} . Além disso, as intensidades mudam e a distância entre os picos também na região RegI. O espectro gerado pelo método MP2 apresenta a maior variação dos picos de absorção com relação aos demais. Com a reotimização da estrutura de oNF em clorofórmio, nota-se pela figura 3.28, que os espectros não variaram significativamente para o caso B3LYP sem a reotimização. Pode-se notar um distanciamento entre os picos ao redor de 790 cm^{-1} e uma aproximação ao redor de 725 cm^{-1} quando os métodos CAM-B3LYP e M06-2X são utilizados, respectivamente. Ainda, quando o método MP2 é observado, percebe-se um leve deslocamento para a esquerda em todo o espectro. Nota-se que os métodos M06-2X e MP2 geram espectros semelhantes, a menos das intensidades, após a reotimização.

Pode-se observar que o efeito método é menos intenso na análise de espectros Raman. A figura 3.27 apresenta também espectros Raman de oNF no estado fundamental em fase gasosa, na presença do solvente clorofórmio, mantendo fixa a base 6-31+G(df,pd) e variando os métodos. Pode-se dizer que os resultados são satisfatórios, uma vez que os picos, em sua maioria, estão de acordo com o experimental. Nota-se uma translação à esquerda para a utilização de CAM-B3LYP menor que no uso de M06-2X na região RegF. O método MP2 gerou um espectro que apresenta picos com mais intensidade em RegC e RegF e, deixa dúvidas nas regiões RegC e RegI da existência de alguns picos. Na reotimização da estrutura, isto é, quando os espectros Raman são calculados reotimizando a estrutura de oNF em clorofórmio, poucas variações ocorrem, ver figura 3.27. O espectro obtido por B3LYP praticamente não há alterações se comparado ao espectro, digamos,

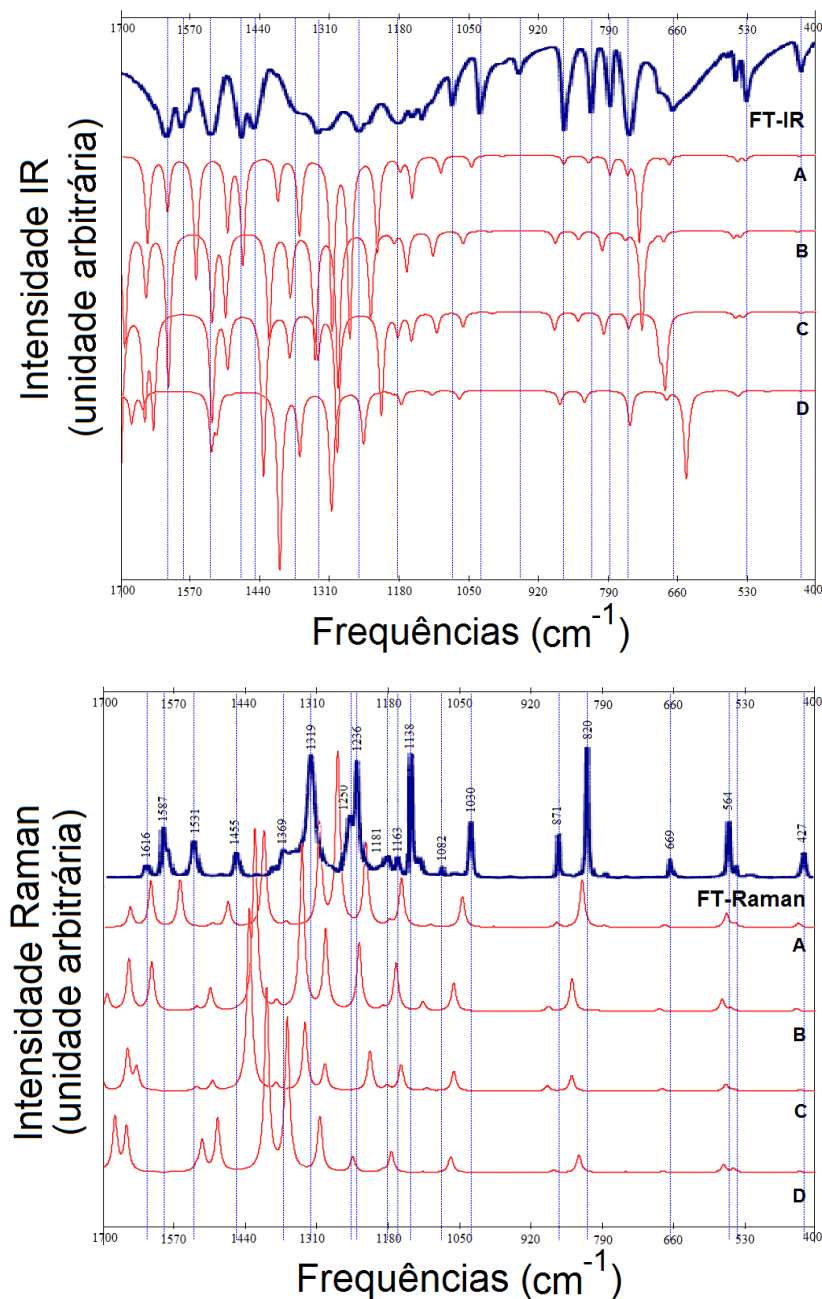


FIGURA 3.27 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(df,pd) (Clorofórmio): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

não reotimizado, apenas em RegC acontece uma aproximação dos picos. Já o método MP2 apresenta visíveis mudanças, porém sutis em RegF. Este desloca-se para a esquerda enquanto CAM-B3LYP para a direita tanto em RegF quanto RegC. As mudanças em M06-2X se nota na região RegF onde há separação de picos. Com todas alterações discutidas, o espectro obtido por B3LYP ainda é o que mais se aproxima do experimental tanto antes da reotimização quanto após.

No caso onde se mantém fixa a base aug-cc-pVDZ, os métodos B3LYP e CAM-B3LYP

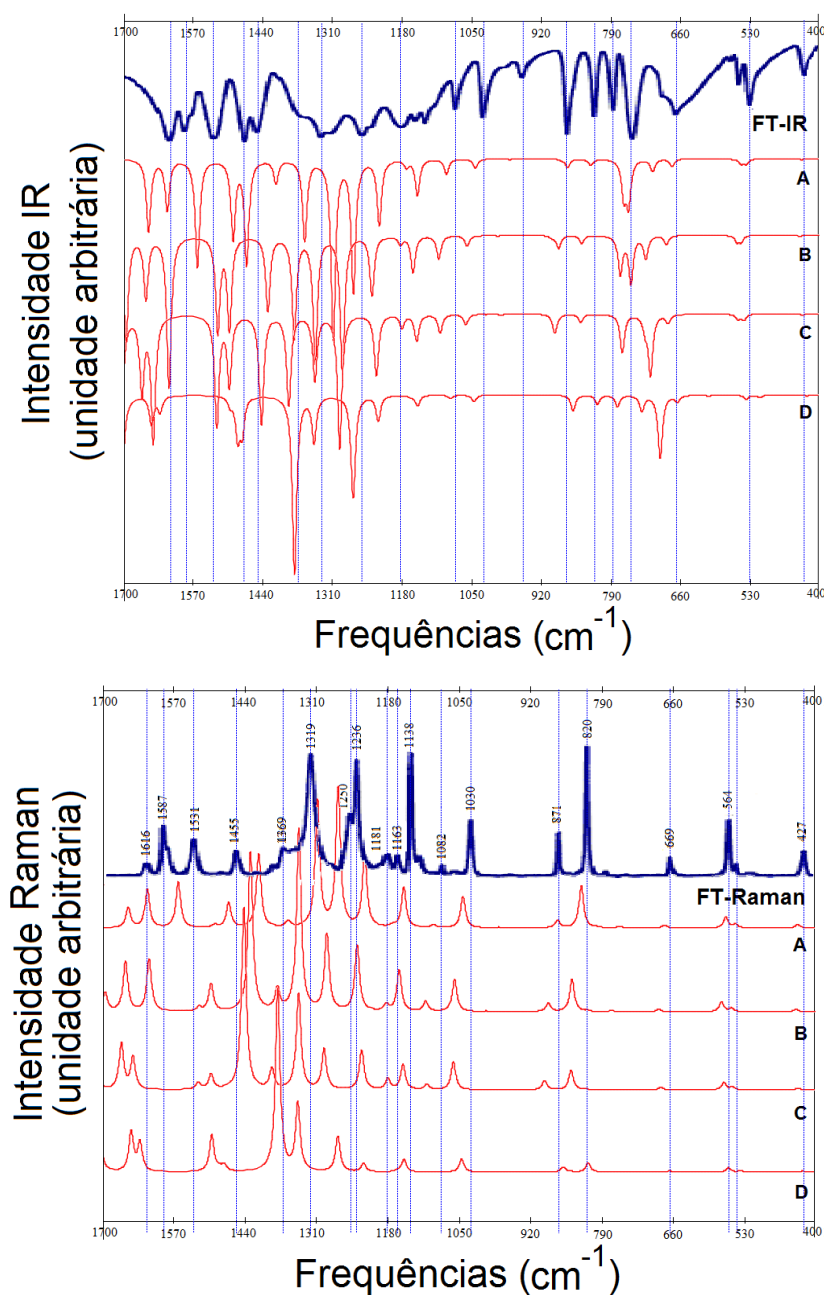


FIGURA 3.28 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - aug-cc-pVDZ (Clorofórmio): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

geram espectros Raman similares, porém o espectro produzido por CAM-B3LYP está transladado para a esquerda em relação a B3LYP. Isto pode ser observado na figura 3.28 que apresenta os espectros Raman calculados com a base aug-cc-pVDZ fixa sobre oNF em clorofórmio. Tem-se que o método DFT/B3LYP produz um espectro conforme o experimental. Enquanto que CAM-B3LYP e M06-2X resultam em espectros transladados para esquerda em relação ao obtido por B3LYP, o método MP2 desloca-se para a direita em 1616 cm^{-1} aproximadamente. Além disso, no caso MP2, menos picos podem ser

observados na região RegM em relação aos outros espectros Raman calculados. Observa-se uma união de picos por volta de 222 cm^{-1} quando se utiliza o método M06-2X. Após a reotimização de oNF em meio solvente com a base aug-cc-pVDZ fixa os espectros Raman variam pouco em relação aos obtidos sem a reotimização da estrutura. O espectro obtido por B3LYP é deslocado para a direita, para a direita também nas regiões RegF e RegC tanto para CAM-B3LYP quanto M06-2X e, para a esquerda em RegF para o método MP2.

Os espectros de absorção UV-Vis apresentado na figura 3.29 foram calculados utilizando a base 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ e os métodos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2. Todos os espectros obtidos são sobre oNF na presença do solvente clorofórmio (estrutura reotimizada). Pode-se notar que o efeito método continua sendo muito maior que o efeito base. Do mesmo modo que antes, o intervalo entre os picos muda, como também os intervalos de absorção mudam. A figura 3.29 confirma uma alteração significativa dos resultados quando a base se mantém fixa e muda-se os métodos, mesmo alguns deles pertencentes a mesma teoria, como B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X pertencentes a teoria do funcional da densidade. Fazendo uma comparação com os espectros experimentais de (ANDO, 2005) e (ERNST *et al.*, 2015), nota-se que as bases 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ apresentam estimativas pouco apreciáveis para espectros UV-Vis em clorofórmio, no entanto, pode-se dizer que os métodos B3LYP e CAM-B3LYP apresentam as melhores estimativas.

3.4.3 Polarizabilidade isotrópica

A polarizabilidade isotrópica é estudada sobre 2-nitrofenol na presença do solvente clorofórmio com o objetivo de observar os efeitos da polaridade do solvente, inferior à da água, sobre a molécula. A seguinte tabela 3.25, apresenta os valores calculados para a polarizabilidade isotrópica de oNF na presença de clorofórmio, com os 20 modelos químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo para análise do efeito de correlação eletrônica. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, a abordagem HF apresentou os menores valores para α_{med} . Em geral, a extensão dos conjuntos de base e a inclusão de correlação eletrônica aumentam o valor da polarizabilidade isotrópica, no máximo 40%. Além disso, os efeitos de correlação eletrônica, em todos os métodos empregados, aumentam os valores calculados com respeito a HF. Em particular, M06-2X/6-31G+(d,p) ou 6-31+G(df,pd) superestimam em no máximo 11,25% o valor experimental. Portanto, o modelo químico M0-2X/6-31+G(d,p), que superestima o valor experimental em um pouco mais de 11% e considera correlação eletrônica, fornece a melhor estimativa para a polarizabilidade isotrópica em clorofórmio. Nota-se que B3LYP (associado às bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ) e CAM-B3LYP(associado

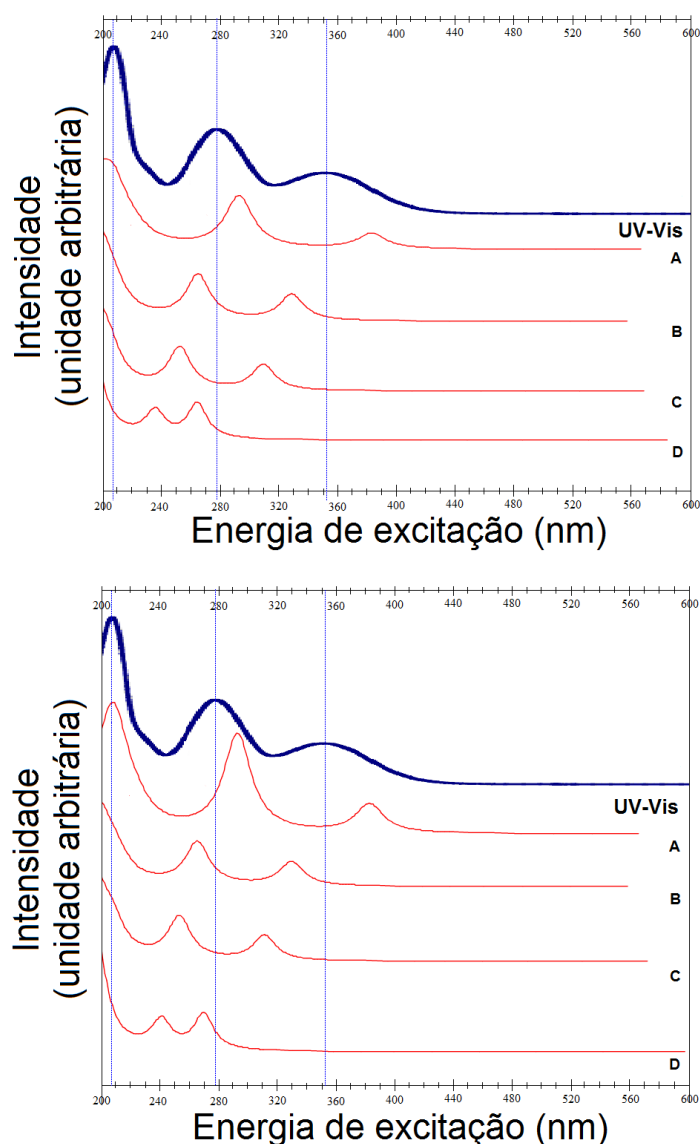


FIGURA 3.29 – Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ (Clorofórmio): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

às bases com prefixo 6-31) são úteis para obter valores que são comparáveis com MP2 com as respectivas bases. A abordagem MP2/Sadlej pVTZ limita superiormente os valores calculados com correlação eletrônica, a diferença não ultrapassa 32% do valor experimental.

De acordo com as observações feitas na fase gasosa, em solução aquosa, em ciclo-hexano e, agora em clorofórmio, pode-se dizer existe uma relação inversa de que quanto menos polar for classificado o solvente, deve-se utilizar bases mais extendidas para obtenção de melhores estimativas. Porém, essa relação está acoplada a quantidade de troca HF em cada método.

TABELA 3.25 – Polarizabilidade isotrópica (α_{med} u.a.) de oNF em clorofórmio.

α_{med}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	87,60	99,09	95,30	94,78	96,47
6-31+G(d,p)	103,34	120,07	115,12	112,5	117,54
6-31+G(df,pd)	103,33	120,11	115,17	112,61	116,28
Sadlej pVTZ	110,55	127,15	122,33	120,24	127,26
aug-cc-pVDZ	110,85	126,59	121,80	119,05	126,61

^a 101,22 u.a. - Valor experimental em p-dioxano, (CHENG *et al.*, 1991).

3.4.4 Primeira hiperpolarizabilidade total

Agora é exibido o efeito do solvente clorofórmio sobre a primeira hiperpolarizabilidade total. A tabela 3.26 apresenta os valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade quadrática total (β_{tot}) utilizando os métodos HF, B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2 associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Os resultados mostram que os efeitos de correlação eletrônica destes níveis de teoria trabalhados aumentam o valor de β_{tot} com respeito aos valores calculados utilizando HF. No geral, os valores obtidos com correlação eletrônica são no mínimo duas vezes maiores. Na comparação entre B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, observa-se uma variação máxima de 27% nos resultados obtidos, exceto quando a base 6-31g(d,p) é utilizada. Tanto para HF, B3LYP quanto para CAM-B3LYP, os maiores valores foram obtidos na utilização da base 6-31+G(d,p). Já para M06-2X e MP2 os maiores resultados foram obtidos com a utilização da base Sadlej pVTZ.

Uma comparação entre os resultados teóricos (β_{tot}) e a hiperpolarizabilidade experimental de (CHENG *et al.*, 1991) é realizada a seguir.

Portanto, para o Caso I, o método HF apresentou as melhores estimativas. A melhor resposta foi obtida pelo modelo químico HF/aug-cc-pVDZ e, é 7% maior que o valor experimental. Entre os métodos que consideram correlação eletrônica, o modelo químico M06-2X/6-31G(d,p) apresenta a melhor estimativa. Por outro lado, o menor valor obtido com o método MP2 é quase três vezes maior que o resultado experimental na convenção B.

Considerando o Caso II, pode-se dizer que os resultados obtidos por HF representam no máximo 56% do valor experimental. Com correlação eletrônica a estimativa melhora. Em geral, as melhores estimativas são obtidas com o método M06-2X e, o método MP2 apresenta os maiores valores calculados. A melhor estimativa é obtida com o modelo químico M06-2X/aug-cc-pVDZ, que excede em 1% o valor experimental.

Nota-se, sobre a polarizabilidade média de oNF em clorofórmio, mesmo com a mudança do solvente, para clorofórmio, o aumento no valor calculado quando muda-se da base 6-31G(d,p) para 6-31+G(d,p) e quando muda-se da base 6-31+G(df,pd) para Sa-

TABELA 3.26 – Primeira hiperpolarizabilidade quadrática total ($\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$) de oNF em clorofórmio.

β_{tot}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	3197,89	6766,74	6319,87	5686,07	9383,77
6-31+G(d,p)	4033,65	10026,08	9385,29	7866,64	13237,01
6-31+G(df,pd)	4033,65	9885,3	9218,65	7626,16	12603,91
Sadlej pVTZ	3911,48	9813,7	9249,95	7904,22	13247,95
aug-cc-pVDZ	3851,61	9688,55	8976,42	7273,91	12694,17

^a 1200 $\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$ - Valor experimental em p-dioxano na convenção B^* , (CHENG *et al.*, 1991). Os fatores de conversão são: $3B^* = B = \frac{1}{2}T$, (WILLETTS *et al.*, 1992).

dlej permanece. O método MP2 apresenta valores mais próximos daqueles calculados por B3LYP e CAM-B3LYP. Em geral, HF é um limitante inferior dos valores calculados.

Percebe-se que, sobre a polarizabilidade média de oNF em clorofórmio, o método B3LYP fornece valores mais altos que os demais métodos quando as bases com prefixo 6-31 é usada e, MP2 fornece os valores mais altos quando Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ são utilizadas. Além disso, o método HF apresenta os menores valores. Nota-se que a base 6-31G(d,p) apresenta os valores mais baixos para a polarizabilidade média, valores bem abaixo dos outros calculados. Assim como os valores apresentados pela base Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ estão bem próximos, os valores apresentados por 6-31+G(d,p) estão próximos dos obtidos com a base 6-31+G(df,pd).

Nota-se que, sobre a primeira hiperpolarizabilidade total de oNF em clorofórmio, de fato, para cada base em estudo, o método HF fornece os valores mais baixos e MP2 os mais altos. Entre HF e MP2 estão os métodos B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, onde B3LYP apresenta resultados maiores que os obtidos com CAM-B3LYP e este, maiores que os obtidos por M06-2X. Em geral, todas as bases fornecem valores muito próximos em cada método.

Nota-se que, sobre a primeira hiperpolarizabilidade total de oNF em clorofórmio, o método HF fornece resultados que limitam inferiormente todos valores calculados e o método MP2, por sua vez, fornece resultados que limitam superiormente, exceto na utilização da base 6-31G(d,p). A mudança de base em HF não altera significativamente os resultados, é quase uma constante. Ao passo que, nos demais métodos, os valores também variam pouco, exceto quando é utilizada a base 6-31G(d,p).

3.4.5 Energia de gap

O valor calculado para a energia de gap fundamental via a diferença entre os orbitais HOMO e LUMO obtidos sobre oNF em clorofórmio é apresentado a seguir. Também

TABELA 3.27 – Energia de gap (LUMO-HOMO eV) de oNF em clorofórmio.

energia de gap ^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	10,61	3,97	6,72	6,56	10,13
6-31+G(d,p)	10,32	3,84	6,55	6,4	9,86
6-31+G(df,pd)	10,36	3,86	6,57	6,43	9,92
Sadlej pVTZ	10,32	3,84	6,54	6,38	9,82
aug-cc-pVDZ	10,27	3,87	6,57	6,41	9,85

^a 3,57 eV - Valor da energia de gap ótico experimental em p-dioxano, (WANG *et al.*, 2006) e; energia de gap fundamental experimental é um valor entre 7,65 e 8,04 eV, (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975), (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (CHEN; CHEN, 2004).

é feita uma comparação com dados experimentais de (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975). A tabela 3.27 apresenta os valores calculados para o energia de gap fundamental com os vinte modelos químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, o modelo químico B3LYP/6-31+G(d,p) (Sadlej pVTZ) apresentou o menor valor. Nota-se também que a utilização da base menos estendida 6-31G(d,p) apresenta resultados similares àqueles obtidos com a base Sadlej pVTZ, que possui setenta funções base a mais. Em geral, a extensão dos conjuntos de base não implica no aumento (ou diminuição) do valor da energia de gap. Além disso, os efeitos de correlação, em todos os métodos empregados, diminuem os valores calculados com respeito a HF. Em particular, comparando com a predição do valor da energia de gap fundamental obtido em (DIXIT; YADAV, 2015) (4,03 eV) segue que o método B3LYP apresenta as melhores estimativas e, em particular, B3LYP/6-31G(d,p) representa mais que 98% do valor. Nota-se que o método HF e MP2 apresentam os valores mais altos calculados. A abordagem HF/6-31G(d,p) limita superiormente os resultados obtidos e, em seguida, considerando correlação eletrônica, MP2/6-31G(d,p) fornece um resultado mais que duas vezes maior em relação à predição de 4,03 eV. Entre os métodos que consideram correlação eletrônica, observa-se que os maiores valores foram calculados na utilização do método MP2. Por outro lado, como em ciclo-hexano, os modelos químicos CAM-B3LYP/6-31G(d,p) e MP2/Sadlej pVTZ apresentam energias de gap mais próximas das experimentais 7,65 eV e 8,04 eV, respectivamente; (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975), (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (CHEN; CHEN, 2004). Tanto a aplicação do método CAM-B3LYP quanto M06-2X, produziram valores intermediários aos valores obtidos de MP2 e B3LYP. Todos os métodos não apresentaram variação significativa com as mudanças das bases realizadas. No entanto, quanto a variação dos métodos, apenas CAM-B3LYP e M06-2X apresentam resultados similares, fazendo com que o efeito método exerça mais influência que o efeito base.

TABELA 3.28 – Momento de dipolo (μ_{tot}) em Debye de oNF em clorofórmio.

μ_{tot}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	4,69	4,39	4,18	4,16	3,77
6-31+G(d,p)	4,87	5,06	4,82	4,61	4,31
6-31+G(df,pd)	4,84	5,04	4,81	4,59	4,29
Sadlej pVTZ	4,68	4,89	4,06	4,59	4,11
aug-cc-pVDZ	4,70	4,86	4,64	4,46	4,12

^a 3,4 Debye - Valor experimental em p-dioxano, (CHENG *et al.*, 1991).

3.4.6 Momento de dipolo

A última propriedade a ser estudada sobre oNF em clorofórmio é o momento de dipolo total, como feito para os solventes anteriores. A tabela 3.28 apresenta os valores calculados para o momento de dipolo total com os 20 modelos químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, a abordagem MP2/6-31G(d,p) apresentou o menor valor para μ_{tot} (Debye). Em geral, a extensão dos conjuntos de base aumentam o valor do momento de dipolo total. Além disso, os efeitos de correlação eletrônica, considerado em todos os métodos empregados, diminuem os valores calculados com respeito a HF quando associados à base 6-31G(d,p) e, também diminuem os resultados quando são utilizados os métodos CAM-B3LYP, M06-2X e MP2 associados à qualquer das bases estudadas. Caso contrário, para B3LYP (exceto associado à 6-31G(d,p)) os valores calculados aumentam com respeito a HF. Os modelos químicos usados, com correlação eletrônica, apresentam valores maiores que o experimental, no mínimo 11% maiores e, no máximo 49%. Em particular, a utilização do método MP2 associado às bases 6-31G(d,p), Sadlej pVTZ (ou aug-cc-pVDZ) resultam em valores que são 11% e 21% maiores que o experimental (3,4 em p-dioxano de (CHENG *et al.*, 1991)), respectivamente. Pode-se dizer que B3LYP/ Sadlej pVTZ ou aug-cc-pVDZ apresentam valores similares aos obtidos por CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) ou 6-31+G(df,pd). As abordagens que apresentam os maiores valores são aquelas associadas às bases 6-31+G(d,p) ou 6-31+G(df,pd) e, as melhores estimativas são obtidas com os métodos associados à base 6-31G(d,p). Além disso, pode-se dizer que o método MP2 se destaca com valores mais próximos do experimental.

Todavia, as diferenças observadas entre os valores calculados em clorofórmio e o experimental em p-dioxano, são reduzidos com a aplicação do método MP2.

Pode-se dizer, sobre o momento de dipolo de oNF em clorofórmio, que o método M06-2X apresenta a menor variação entre os valores calculados. O modelo químico CAM-B3LYP/Sadlej pVTZ se aproximou do modelo químico MP2/Sadlej pVTZ, se desviando do esperado, isto é, da aproximação dos valores obtidos com o método M06-2X. Pode-se notar também que em HF a mudança de base tem um efeito mais sutil que nos demais mé-

todos. Exceto em HF e CAM-B3LYP, a utilização da base 6-31G(d,p) fornece valores de momento de dipolo total menores enquanto as bases 6-31+G(d,p) e 6-31+G(df,pd) fornecem os maiores valores, até mesmo, maiores que os obtidos na utilização das bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Também nota-se que o modelo químico CAM-B3LYP/Sadlej pVTZ apresenta um resultado similar ao obtido por MP2/Sadlej pVTZ, além do modelo CAM-B3LYP/6-31G(d,p) fornecer um resultado similar ao obtido por M06-2X/6-31G(d,p) segue que CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) (6-31+G(df,pd)) apresenta valores comparáveis, no mesmo sentido que antes, ao modelo químico HF/6-31+G(d,p) (6-31+G(df,pd)).

Nota-se que, sobre o momento de dipolo de oNF em clorofórmio, o método MP2 apresenta os valores mais baixos enquanto HF os mais altos. Valores similares aos obtidos com a utilização do funcional CAM-B3LYP são calculados com M06-2X em associação com a base 6-31G(d,p). Exceto para a base Sadlej pVTZ, os resultados obtidos com o funcional B3LYP são maiores que os calculados por CAM-B3LYP e, este por sua vez, maiores que os calculados por M06-2X.

As comparações entre os cálculos realizados e os dados experimentais permitem dizer que, em geral, o método M06-2X fornece as melhores estimativas para a polarizabilidade isotrópica e para o segundo caso da primeira hiperpolarizabilidade total em associação com as bases 6-31+G(d,p) e aug-cc-pVDZ, respectivamente. Os cálculos B3LYP, CAM-B3LYP e MP2 não melhoraram e, reduziram levemente a acurácia dos resultados obtidos para a polarizabilidade média. Contudo, o resultado obtido com MP2/6-31G(d,p) apresentou mais acurácia no momento de dipolo total calculado. Uma melhora significativa na estimativa da polarizabilidade isotrópica e da primeira hiperpolarizabilidade total pode ser obtida usando bases menos estendidas e métodos que utilizam potenciais mais próximos aos potenciais de troca do método HF, uma vez que o método HF apresentou a melhor estimativa para β_{tot} , no caso I e, M06-2X/6-31G(d,p) demonstrou um aumento do valor calculado, porém com o segundo resultado mais próximo do experimental. Apesar do método MP2 apresentar boas estimativas para o momento de dipolo total tem-se que as melhores estimativas são encontradas com bases menos estendidas. Nas frequências vibracionais, dando uma diferença importante em seus respectivos espectros, o método MP2 associado às bases 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p) mostrou maior discrepância com respeito ao experimental de (KOVÁCS *et al.*, 1998). Assim, pode-se dizer que a inclusão de funcionais de troca e correlação incluindo correções de longo alcance forneceram mais acurácia nos espectros que o método MP2. As intensidades obtidas experimentalmente são comparáveis com a acurácia daquelas obtidas com os cálculos B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, que mostra que estas abordagens devem ser consideradas mais vezes em sistemas de tamanho intermediário.

3.5 Análise de 2-nitrofenol em tetracloreto de carbono

3.5.1 Parâmetros geométricos

Assim como as estruturas anteriores, a estrutura molecular otimizada de 2-nitrofenol em ciclo-hexano foi obtida utilizando o programa Gaussian 09. A variação dos parâmetros estruturais otimizados é apresentada, no entanto nenhuma alteração significativa em relação à oNF em clorofórmio foi observada. Assim como as diferenças exibidas nas ligações químicas e angulares de oNF em clorofórmio se enquadraram nos limites aceitáveis segue que a variação sobre os mesmos parâmetros geométricos, agora, de oNF em tetracloreto de carbono, se mantiveram aceitáveis. No geral, o erro obtido sobre os parâmetros estudados é menor que o erro experimental presente em (BORISENKO *et al.*, 1994), como mostram as tabelas 3.29 e 3.30.

O critério de discussão dos resultados permanece baseado no número de frequências vibracionais com variação maior que 20 cm^{-1} entre as calculadas pelos 20 modelos químicos propostos e as frequências experimentais obtidas de Kovács *et al.* (1998). Assim, selecionou-se os métodos B3LYP com os menores números de frequências com variação maior que 20 e, MP2 com os maiores. Já as bases selecionadas foram 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ pois, fornecem as melhores estimativas para os modos normais de vibração quando B3LYP e MP2 são utilizados (sem considerar fatores de escala). A consideração dos fatores de escala pode ser observada na tabela 3.31. Os espectros IR e Raman calculados com B3LYP e MP2 são dados nas figuras 3.30 e 3.31 e, os de UV-Vis são apresentados na figura 3.32. Nestas figuras encontra-se o efeito base enquanto que nas figuras espectrais 3.33, 3.34 e 3.35, o efeito método. Além disso, os resultados não discutidos neste capítulo podem ser encontrados no Apêndice E.

TABELA 3.29 – Média de variação, MAD e MAX sobre comprimentos de ligação de oNF em CCL_4 .

	C2-C1	C3-C2	C4-C3	C5-C4	C6-C5	O7-C1	N8-C2	O9-N8	O10-N8	H11-O7	H12-C3
erro exp.^a	0,012	0,016	0,020	0,027	0,021	0,009	0,005	0,009	0,009	0,012	0,007
6-31G(d,p)											
B3LYP	0,007	0,003	0,005	0,008	0,003	0,022	0,022	0,030	0,013	0,018	0,007
CAM-B3LYP	0,002	0,003	0,011	0,002	0,009	0,027	0,023	0,018	0,023	0,014	0,007
M06-2X	0,002	0,002	0,008	0,004	0,007	0,025	0,015	0,011	0,028	0,008	0,006
MP2	0,002	0,002	0,001	0,003	0,001	0,008	0,010	0,030	0,002	0,009	0,009
Média	0,003	0,003	0,006	0,004	0,005	0,021	0,018	0,022	0,017	0,012	0,007
MAD^b	0,002	0,001	0,003	0,002	0,003	0,006	0,005	0,008	0,009	0,004	0,001
MAX^b	0,007	0,003	0,011	0,008	0,009	0,027	0,023	0,030	0,028	0,018	0,009
6-31+G(d,p)											
B3LYP	0,008	0,005	0,004	0,009	0,002	0,019	0,022	0,031	0,011	0,017	0,006
CAM-B3LYP	0,002	0,001	0,010	0,004	0,008	0,023	0,023	0,019	0,021	0,013	0,007
M06-2X	0,001	0,001	0,007	0,005	0,005	0,022	0,014	0,011	0,026	0,007	0,006
MP2	0,000	0,001	0,001	0,005	0,001	0,004	0,009	0,032	0,001	0,010	0,009
Média	0,003	0,002	0,005	0,006	0,004	0,017	0,017	0,023	0,015	0,012	0,007
MAD	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003	0,007	0,005	0,008	0,009	0,003	0,001
MAX	0,008	0,005	0,010	0,009	0,008	0,023	0,023	0,032	0,026	0,017	0,009
6-31+G(df,pd)											
B3LYP	0,007	0,004	0,005	0,009	0,003	0,020	0,022	0,031	0,013	0,016	0,008
CAM-B3LYP	0,003	0,002	0,011	0,003	0,009	0,024	0,022	0,019	0,023	0,012	0,008
M06-2X	0,002	0,002	0,008	0,004	0,007	0,024	0,014	0,011	0,028	0,007	0,007
MP2	0,006	0,005	0,005	0,000	0,005	0,014	0,018	0,027	0,007	0,007	0,013
Média	0,004	0,003	0,007	0,004	0,006	0,020	0,019	0,022	0,017	0,011	0,009
MAD	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,004	0,003	0,007	0,008	0,003	0,002
MAX	0,007	0,005	0,011	0,009	0,009	0,024	0,022	0,031	0,028	0,016	0,013
Sadlej pVTZ											
B3LYP	0,009	0,005	0,003	0,010	0,000	0,023	0,023	0,030	0,014	0,020	0,001
CAM-B3LYP	0,000	0,001	0,009	0,005	0,006	0,027	0,024	0,018	0,023	0,016	0,001
M06-2X	0,001	0,001	0,006	0,006	0,004	0,025	0,016	0,012	0,027	0,010	0,001
MP2	0,005	0,004	0,007	0,011	0,008	0,010	0,011	0,030	0,005	0,018	0,001
Média	0,004	0,003	0,006	0,008	0,005	0,021	0,018	0,022	0,017	0,016	0,001
MAD	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,006	0,005	0,007	0,008	0,003	0,000
MAX	0,009	0,005	0,009	0,011	0,008	0,027	0,024	0,030	0,027	0,020	0,001
aug-cc-pVDZ											
B3LYP	0,009	0,006	0,003	0,010	0,000	0,019	0,019	0,028	0,015	0,016	0,002
CAM-B3LYP	0,001	0,001	0,008	0,004	0,006	0,023	0,021	0,016	0,024	0,012	0,003
M06-2X	0,001	0,001	0,006	0,005	0,004	0,022	0,013	0,009	0,029	0,007	0,002
MP2	0,007	0,007	0,009	0,012	0,009	0,004	0,007	0,028	0,006	0,013	0,001
Média	0,004	0,003	0,006	0,008	0,005	0,017	0,015	0,020	0,019	0,012	0,002
MAD	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,006	0,005	0,008	0,008	0,003	0,001
MAX	0,009	0,007	0,009	0,012	0,009	0,023	0,021	0,028	0,029	0,016	0,003

^a Borisenko *et al.*,1994^b Desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre os comprimentos de ligação.

TABELA 3.30 – Média, MAD e MAX sobre a variação angular de oNF em CCl_4 .

	C3-C2-C1	C4-C3-C2	C5-C4-C3	C6-C5-C4	N8-C2-C1	O9-N8-C2	O10-N8-C2	H11-O7-C1
erro exp.^a	0,5	0,8	0,8	0,9	0,7	1,0	1,0	2,2
6-31G(d,p)								
B3LYP	0,1	0,9	0,1	1,8	0,2	0,2	0,9	2,0
CAM-B3LYP	0,1	0,9	0,0	1,8	0,2	0,2	0,8	2,5
M06-2X	0,2	0,8	0,1	1,8	0,1	0,1	0,4	3,5
MP2	0,3	0,5	0,4	2,4	0,0	0,2	0,3	2,0
Média	0,2	0,8	0,1	1,9	0,1	0,2	0,6	2,5
MAD^b	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,2	0,5
MAX^b	0,3	0,9	0,4	2,4	0,2	0,2	0,9	3,5
6-31+G(d,p)								
B3LYP	0,3	0,9	0,2	1,9	0,0	0,2	1,0	3,0
CAM-B3LYP	0,1	0,9	0,0	1,8	0,0	0,1	0,8	3,5
M06-2X	0,1	0,8	0,0	1,9	0,1	0,1	0,4	4,4
MP2	0,0	0,6	0,4	2,5	0,1	0,1	0,3	2,8
Média	0,1	0,8	0,2	2,0	0,1	0,1	0,6	3,4
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,3	0,5
MAX	0,3	0,9	0,4	2,5	0,1	0,2	1,0	4,4
6-31+G(df,pd)								
B3LYP	0,2	0,8	0,2	1,8	0,2	0,1	1,0	2,8
CAM-B3LYP	0,0	0,8	0,0	1,8	0,2	0,1	0,9	3,3
M06-2X	0,2	0,8	0,0	1,8	0,1	0,0	0,5	4,1
MP2	0,1	0,5	0,3	2,4	0,2	0,1	0,5	1,9
Média	0,2	0,8	0,1	1,9	0,2	0,1	0,7	3,0
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,2	0,7
MAX	0,2	0,8	0,3	2,4	0,2	0,1	1,0	4,1
Sadlej pVTZ								
B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,7	0,2	0,1	1,0	2,2
CAM-B3LYP	0,0	0,8	0,0	1,7	0,2	0,1	0,9	2,5
M06-2X	0,2	0,8	0,1	1,7	0,1	0,1	0,5	3,2
MP2	0,6	0,3	0,4	2,3	0,4	0,1	0,4	0,9
Média	0,3	0,7	0,2	1,8	0,2	0,1	0,7	2,2
MAD	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0	0,3	0,7
MAX	0,6	0,9	0,4	2,3	0,4	0,1	1,0	3,2
aug-cc-pVDZ								
B3LYP	0,2	0,9	0,1	1,8	0,1	0,2	0,9	2,4
CAM-B3LYP	0,0	0,8	0,0	1,8	0,1	0,2	0,8	2,8
M06-2X	0,2	0,8	0,0	1,8	0,0	0,1	0,4	3,4
MP2	0,2	0,5	0,4	2,4	0,1	0,1	0,4	1,6
Média	0,2	0,7	0,1	2,0	0,1	0,1	0,6	2,5
MAD	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,2	0,6
MAX	0,2	0,9	0,4	2,4	0,1	0,2	0,9	3,4

^a Borisenko *et al.*,1994^b Desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre a variação angular.

3.5.2 Frequências vibracionais

Os 39 modos normais de vibração calculados para 2-nitrofenol em tetracloreto de carbono são exibidos em ordem crescente para uma comparação quantitativa entre os diferentes modelos químicos estudados. Como dito anteriormente, a tabela 3.31 apresenta os valores calculados para frequências vibracionais (modos normais) de oNF em tetracloreto de carbono, com os modelos químicos que possuem fatores de escala disponíveis: A = 6-31G(d,p); B = 6-31+G(d,p); C = Sadlej pVTZ e D = aug-cc-pVDZ. Pode ser observado que CAM-B3LYP/A apresenta a melhor estimativa para as frequências vibracionais considerando que apresenta o menor número de frequências com variação maior que 20 cm^{-1} com relação ao experimental. Em seguida encontram-se os modelos químicos B3LYP/A e M06-2X/A com a segunda melhor estimativa. Na terceira posição está o modelo químico B3LYP/B. O método B3LYP ainda ocupa as seguintes posições com a utilização das bases D e C. Por fim, o método MP2 apresenta as piores estimativas com a utilização das bases C, D, B e A, respectivamente. Constata-se que os modelos químicos B3LYP/C e MP2/B apresentam a maior e a menor concordância com os modos normais de vibração experimentais em todos os solventes estudados, inclusive na fase gasosa. Logo, o modelo químico B3LYP/Sadlej pVTZ pode ser utilizado para prever os valores dos modos normais de vibração pois, a presença dos solventes não exerceram influência significativa sobre a acurácia dos resultados calculados por este modelo. No entanto, com respeito às vibrações no plano e fora do plano do anel aromático, os modelos químicos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X associados à 6-31G(d,p) resultam em vibrações equivalentes às encontradas no artigo de (KOVÁCS *et al.*, 1998). Além destes, os modelos B3LYP, CAM-B3LYP associados à base 6-31+G(d,p) também são como em (KOVÁCS *et al.*, 1998). Os demais modelos diferem em no máximo 6 modos normais de vibração.

A figura 3.30 mostra os espectros de IR obtidos com a utilização do método B3LYP e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ de oNF no estado fundamental da fase gasosa na presença do solvente tetracloreto de carbono. Pode-se observar que novamente que a aplicação do método B3LYP resultou em espectros que estão de acordo com o experimental. A menos das poucas diferenças entre a faixa $660\text{-}790\text{ cm}^{-1}$, o efeito base é mínimo. As diferenças se concentram em RegI. O pico próximo a 430 cm^{-1} se une com o uso das bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Em 660 cm^{-1} que eram dois picos em A, vai se tornando um de B a C e, volta a se separar (mais que antes) em D e E. Em 757 cm^{-1} aproximadamente, onde no experimental é um pico, nos calculados são dois. Vão se distanciando $A < B < C$, as intensidades também mudam. Em D e E também separados, porém inverte as intensidades e um pico é absorvido (o da esquerda mais próximo). Também este pico, para D e E, é transladado para esquerda. Em 985 cm^{-1} no experimental, se move para a esquerda em A, B, C, E, não aparece em D.

TABELA 3.31 – Comparação de frequências vibracionais em cm^{-1} de oNF em CCl_4 .

Exp.	B3LYP ^a				CAM-B3LYP	M06-2X	MP2			
	A	B	C	D	A	A	A	B	C	D
85	83	80	85	81	80	75	45	29	55	55
159	142	141	147	144	143	140	131	128	137	139
251	244	241	249	244	245	243	189	220	233	239
285	277	275	282	280	280	271	274	272	286	277
372	365	363	370	367	367	358	302	354	367	358
	416	416	426	422	418	413	356	368	391	409
426	422	420	431	424	421	414	399	401	416	409
531	515	516	534	524	519	514	403	456	442	493
546	532	533	537	533	534	531	467	491	522	518
563	548	548	551	550	550	544	515	515	530	539
669	656	656	661	658	659	654	537	536	543	584
690	669	668	701	693	675	665	615	573	645	641
697	718	709	753	738	704	674	640	638	689	684
748	726	728	775	755	727	727	659	649	710	705
780	759	757	796	778	765	765	716	710	748	748
820	801	801	810	806	810	811	779	776	789	785
860	840	842	860	847	848	846	782	779	814	813
871	844	845	901	857	850	852	822	823	833	828
954	937	945	1017	951	952	945	850	857	888	888
981	962	969	1020	981	976	968	864	868	919	901
1030	1011	1012	1077	1014	1016	1016	1005	1003	1006	1005
1080	1066	1067	1110	1066	1069	1064	1049	1048	1047	1047
1140	1119	1119	1123	1119	1117	1110	1109	1107	1110	1106
1165	1139	1142	1143	1139	1139	1133	1129	1128	1123	1118
1201	1189	1184	1194	1190	1189	1177	1178	1171	1185	1177
1256	1251	1239	1250	1240	1257	1254	1235	1220	1243	1226
1325	1277	1269	1283	1276	1297	1291	1297	1282	1311	1293
1333	1328	1325	1332	1324	1331	1332	1327	1313	1332	1327
1380	1373	1365	1386	1376	1378	1388	1398	1399	1436	1421
1460	1441	1432	1438	1432	1452	1446	1437	1429	1441	1429
1476	1463	1458	1461	1454	1476	1475	1447	1439	1454	1441
1550	1542	1521	1531	1524	1580	1589	1562	1555	1578	1567
1603	1568	1564	1581	1573	1589	1601	1585	1576	1592	1582
1625	1610	1603	1617	1608	1637	1652	1653	1627	1653	1642
3060	3073	3086	3084	3095	3065	3054	3064	3069	3058	3091
3091	3091	3102	3107	3112	3083	3079	3080	3083	3091	3106
3099	3096	3107	3112	3117	3087	3084	3085	3089	3098	3113
3115	3117	3127	3134	3138	3107	3092	3102	3104	3121	3128
3253	3281	3322	3297	3321	3329	3413	3395	3393	3339	3366

^a A= 6-31G(d,p); B= 6-31+G(d,p); C= Sadlej pVTZ e D= aug-cc-pVDZ. A notação vale para os demais métodos.

A partir da geometria do estado fundamental de oNF em fase gasosa, uma reotimização da estrutura foi realizada na presença do solvente tetracloreto de carbono. Propriedades elétricas foram calculadas, como também os espectros Raman, IR e de UV-Vis. A figura 3.30 apresenta os espectros IR e Raman obtidos com o método B3LYP e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ na reotimização da geometria de oNF, na presença do solvente tetracloreto de carbono. As diferenças observadas nos espectros de IR com a reotimização são mínimos. O que se nota é que os picos se uniram em A e B após a reotimização.

A figura 3.30 apresenta espectros Raman calculados para o estado fundamental de oNF em tetracloreto de carbono, mantendo o método B3LYP fixo e variando as bases. As diferenças que aparecem entre os espectros calculados e o experimental não são significativas, leves deslocamentos para a esquerda ocorrem em relação ao experimental, com mais ênfase nas regiões RegC e RegF. Além disso, a mudança de base não influenciou substancialmente os espectros calculados.

Na reotimização em meio solvente, apesar de resultar em uma translação para a direita na região RegF, apesar disso, em relação ao espectro experimental, os espectros calculados ainda se encontram deslocados para a esquerda, como podem ser observados na figura 3.30. Pode-se dizer que os espectros calculados, tanto antes quanto depois da reotimização, estão de acordo com o experimental a menos de alguns deslocamentos que podem ser ajustados com fatores de escala.

A mudança das bases utilizando o método MP2 em tetracloreto de carbono produziu mais efeito que em B3LYP, como pode ser visto na figura 3.31. Tanto em RegI quanto em RegF ocorrem variações. Em relação ao espectro obtido por MP2/6-31+G(d,p), observa-se deslocamentos à esquerda em RegI e à direita em RegF nos outros espectros IR calculados. Além disso, em RegI, para o caso MP2/6-31+G(d,p), parece que há uma separação entre picos de absorção próximo a 660 cm^{-1} . Ainda observando a frequência 660 cm^{-1} , quando as bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ são utilizadas, surge um pico não observado nos demais espectros. Os picos calculados na utilização do método MP2 encontram-se em menor concordância com o experimental que os espectros obtidos por B3LYP.

A figura 3.31 apresenta os espectros IR obtidos com o método MP2 e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ de oNF (estrutura reotimizada) em tetracloreto de carbono. As bases 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ geram espectros IR com maior variação dos picos comparada aos cálculos sem a reotimização. Nota-se um deslocamento para a direita em RegI e para esquerda em RegF para a base 6-31+G(df,pd); o mesmo para a base aug-cc-pVDZ, porém mais suavemente. Porém, pode-se dizer que a reotimização não gerou espectros significativamente tão diferentes, por isso apenas os espectros após a reotimização são apresentados.

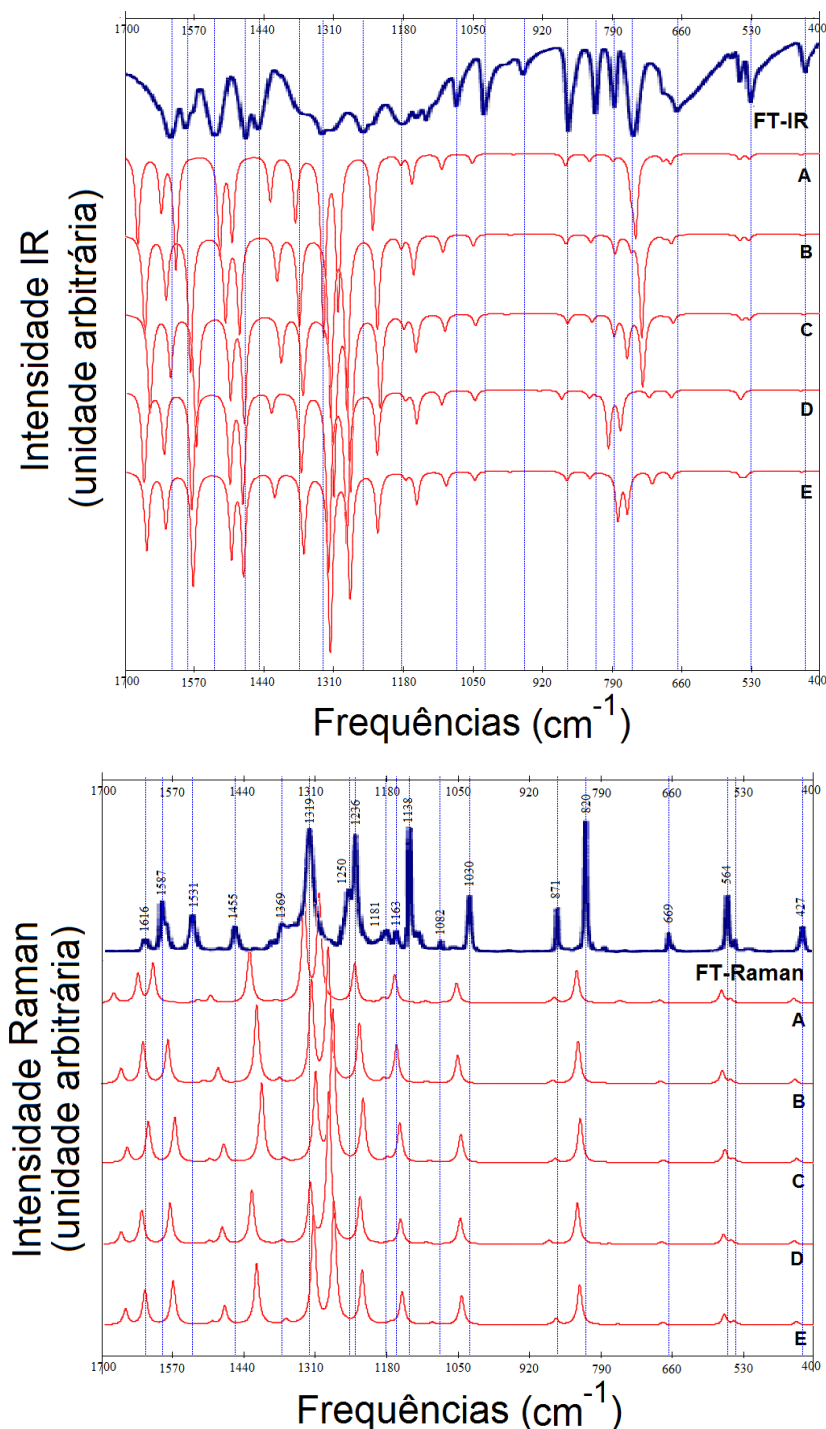


FIGURA 3.30 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - B3LYP (CC14): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

Quando a estrutura é reotimizada, ver figura 3.31, o espectro obtido via a base 6-31+G(df,pd), na região RegF, ocorre um deslocamento para a esquerda dos picos de absorção em relação ao espectro não reotimizado. O mesmo ocorre para a base aug-cc-pVDZ. Nota-se também um deslocamento para a direita quando se utiliza a base Sadlej

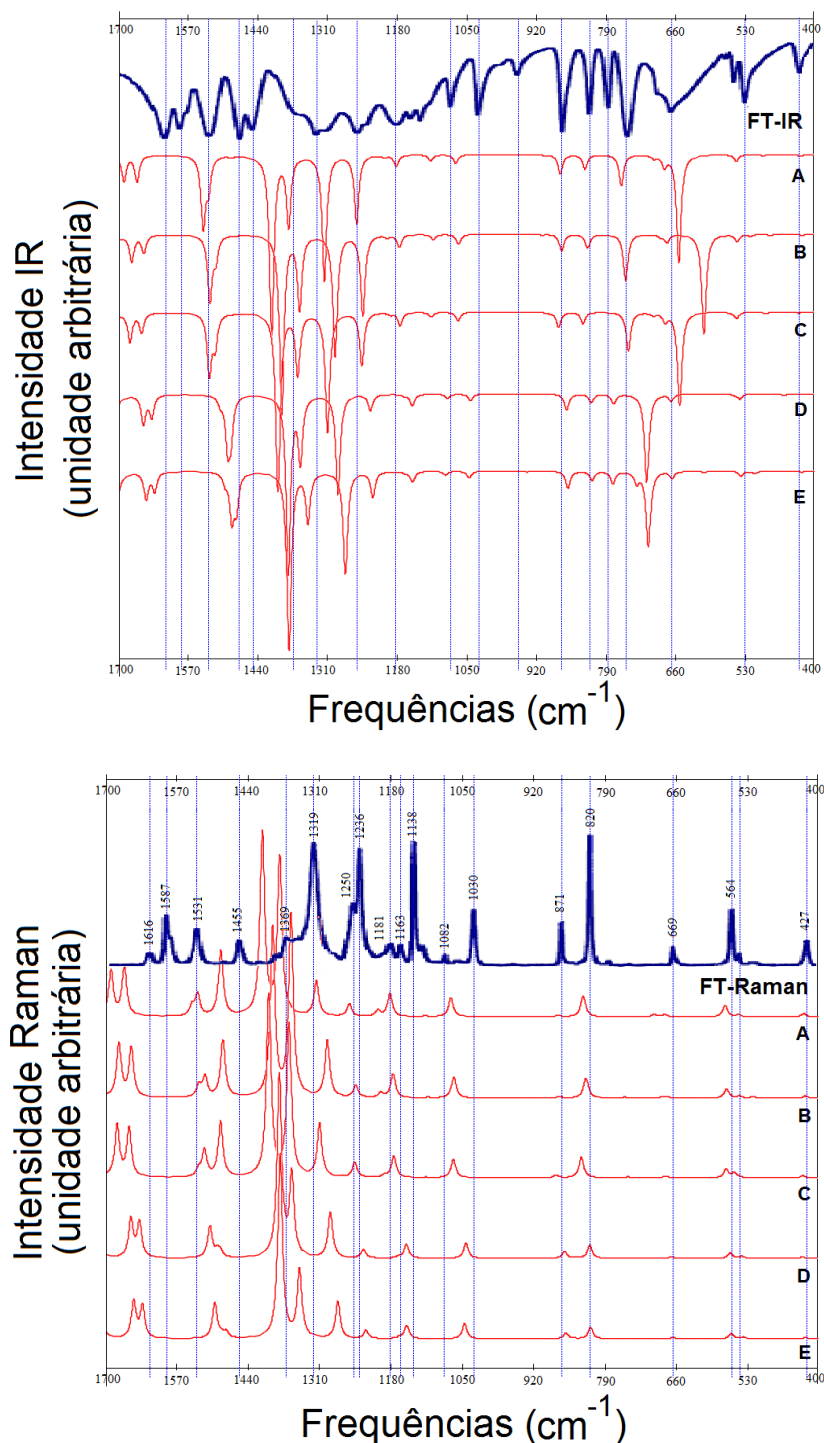


FIGURA 3.31 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - MP2 (CCl₄): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

pVTZ na região RegC. Logo, pode-se concluir que, para o cálculos dos espectros Raman, nas condições trabalhadas, a mudança das bases e a reotimização da estrutura alteram razoavelmente os resultados.

Os espectros de absorção UV-Vis apresentado na figura 3.32 foram calculados uti-

lizando o método B3LYP e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Todos os espectros obtidos são sobre oNF na presença do solvente tetracloreto de carbono. Na presença do solvente tetracloreto de carbono os espectros se deslocam para a direita em relação ao calculado com a base 6-31G(d,p) conforme funções difusas e de polarização são utilizadas. As bases Sadlej pVTZ, aug-cc-pVDZ produziram espectros similares e estão mais próximos do espectro experimental obtido por (ANDO, 2005), uma vez que o três picos estão visíveis. No entanto, pode-se dizer que a mudança de base, em tetracloreto de carbono usando o método B3LYP, produz discretas variações se consideradas bases mais extensas. Não foi encontrado um resultado experimental em tetracloreto de carbono para comparação.

Também a figura 3.32 apresenta os espectros de absorção UV-Vis que foram calculados utilizando o método MP2 e as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Todos os espectros obtidos são sobre oNF na presença do solvente tetracloreto de carbono. Observa-se que não há concordância entre os picos calculados e o experimental, esses estão transladados para a esquerda. A distância entre os picos difere bastante também, nos calculados a distância é bem menor, além disso o intervalo de absorção é reduzido, como já observado antes. A inversão de intensidades do segundo e terceiro pico permanece. Como observado nos espectros UV-Vis para o método B3LYP fixo, também nos espectros calculados para MP2, a mudança de base não resultou em mudanças significativas, porém não representando adequadamente o espectro experimental.

A figura 3.33 apresenta espectros IR e Raman de oNF cuja geometria inicial, do estado fundamental em fase gasosa, é reotimizada na presença do solvente tetracloreto de carbono fixando a base 6-31+G(df,pd) e variando os métodos. A mudança dos métodos altera mais significativamente os espectros que a mudança de base. Apesar disso, em geral os espectros obtidos via B3LYP estão de MELHOR acordo com o experimental. Diferenças são observadas na segunda metade de RegI como as intensidades que mudam, além da união de picos. O método MP2 gera o espectro mais diferenciado e, de maior dificuldade de correspondência entre os picos em relação com o experimental. Quando aplicado os métodos CAM-B3LYP e M06-2X nota-se um deslocamento para esquerda em RegF.

Com a reotimização, o espectro gerado por B3LYP é transladado para direita na segunda metade de RegI e para esquerda antes de iniciar RegC. O mesmo pode ser observado quando CAM-B3LYP é usado, porém com deslocamentos menores. Tanto M06-2X e MP2, na segunda metade de RegI, há um deslocamento para a direita e, o deslocamento à direita se mantém em RegF para M06-2X, mas muda para a esquerda no final de RegF e final de RegC para MP2.

É apresentado na figura 3.34 espectros IR e Raman de oNF em tetracloreto de carbono, mantendo fixa a base aug-cc-pVDZ e variando os métodos. Nas regiões RegF e segunda metade de RegI concentram-se as maiores diferenças entre os espectros calculados. As

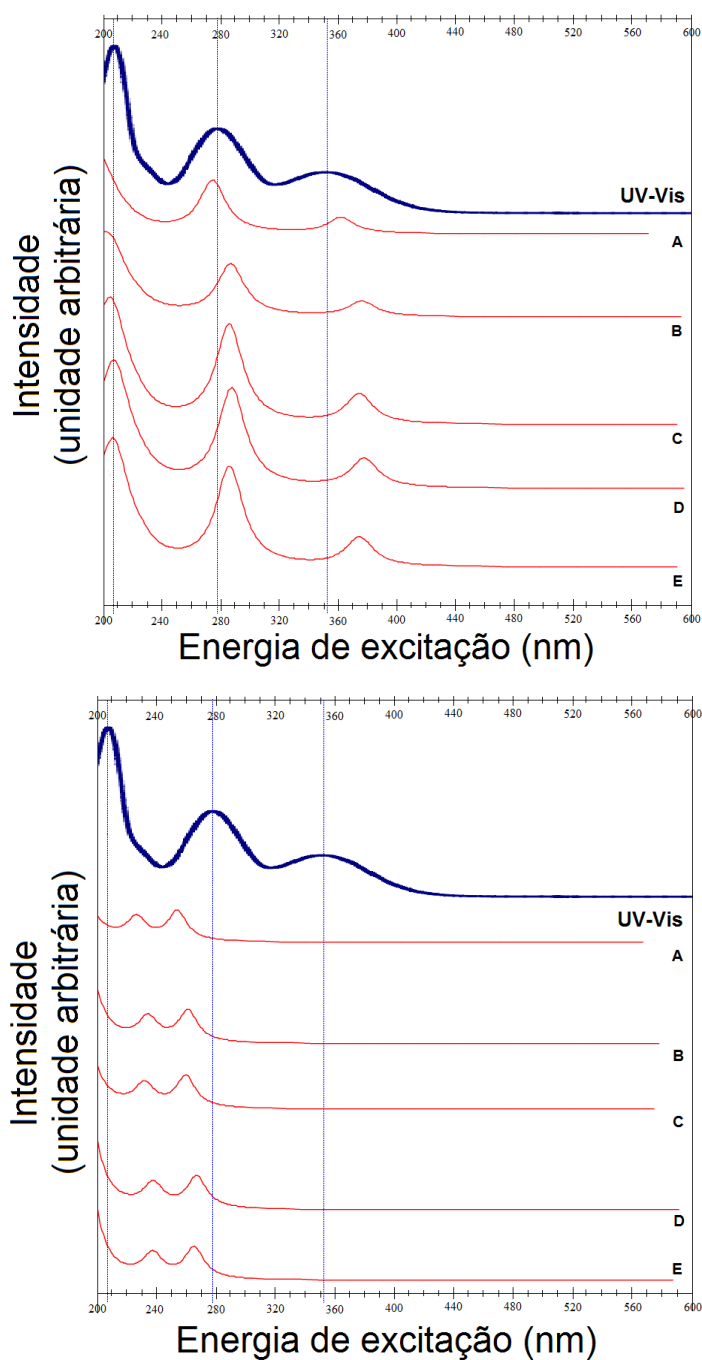


FIGURA 3.32 – Efeito base sobre os espectros UV-Vis - B3LYP e MP2 (CCl₄): (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd), (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

intensidades e localização dos picos variam nestas regiões. Em RegI tem-se uma separação de picos mais evidente quando MP2 é utilizado e, uma união de picos quando CAM-B3LYP é usado. Na região RegF, os espectros IR calculados por CAM-B3LYP e M06-2X deslocam-se para a esquerda em relação ao calculado por B3LYP. Já o método MP2 produz um espectro que desloca para a esquerda nesta região e, em 1180 cm^{-1} aparentemente desaparece um pico de absorção. O espectro gerado pelo método MP2 apresenta a maior

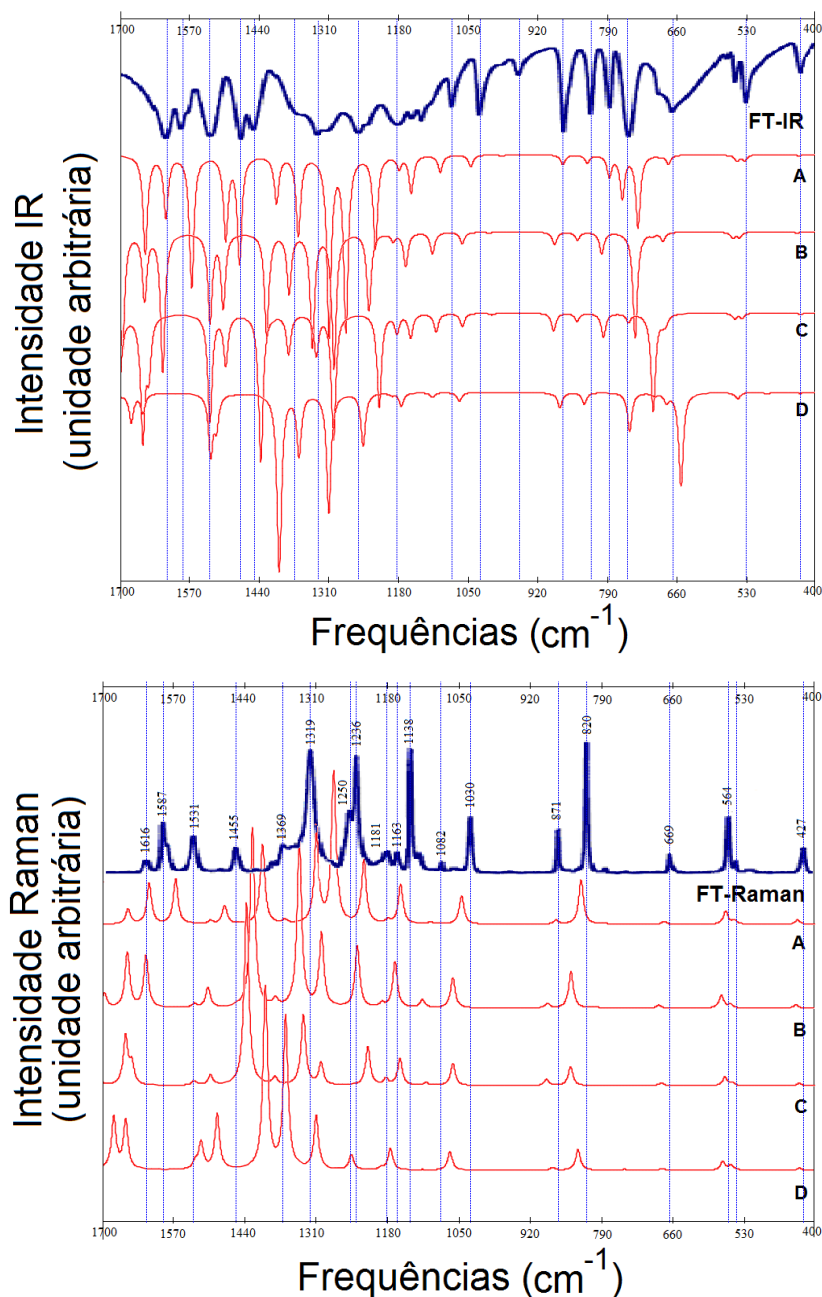


FIGURA 3.33 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(df,pd) (CCl₄): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

variação dos picos de absorção com relação aos demais.

Com a reotimização da estrutura de oNF em tetracloreto de carbono os espectros variaram razoavelmente. Nota-se uma leve variação para B3LYP em RegF. CAM-B3LYP também varia em RegF e separa picos próximo a 790 cm^{-1} . M06-2X sofre uma translação para a direita em RegF e segunda metade de RegI. Quase não se nota variação quando se trata do método MP2.

Também a figura 3.33 apresenta espectros Raman de oNF em tetracloreto de carbono,

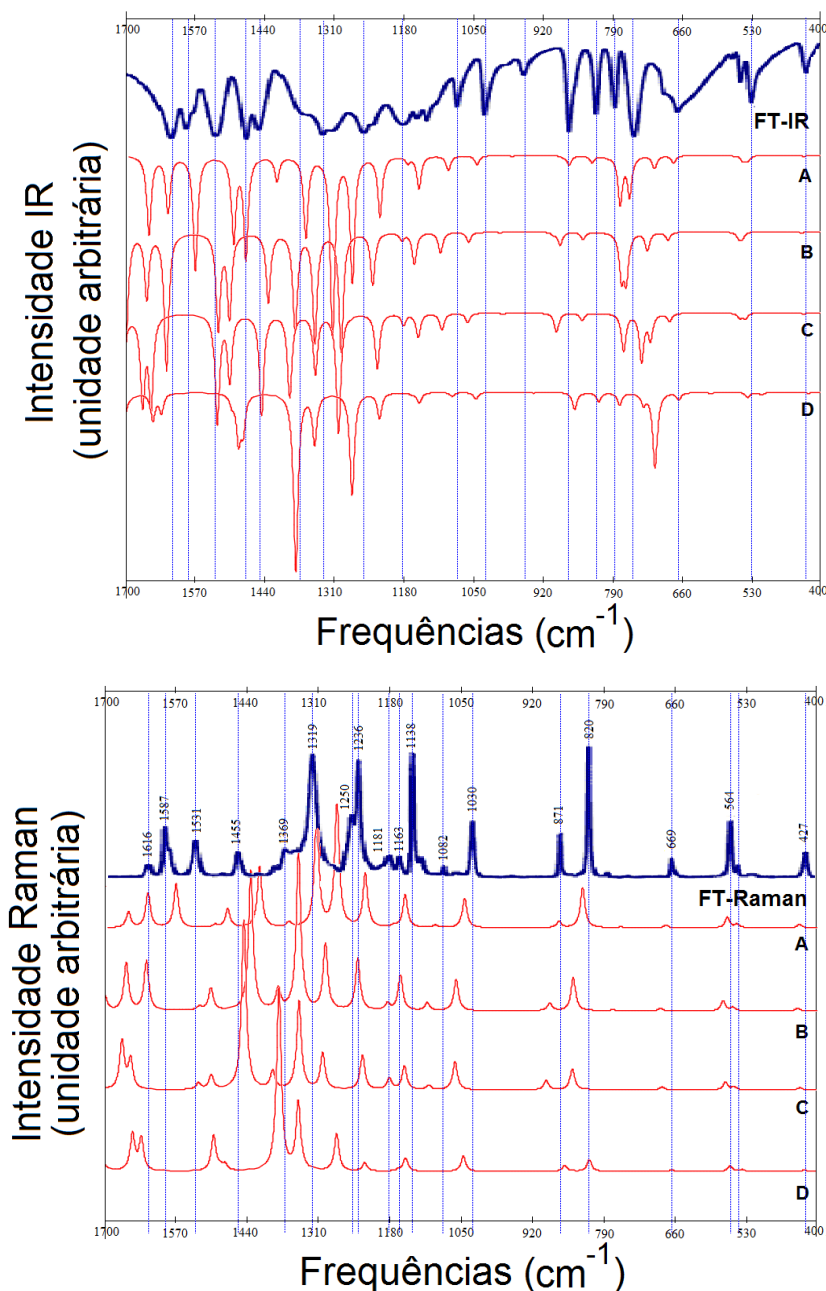


FIGURA 3.34 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - aug-cc-pVDZ (CC14): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

mantendo fixa a base 6-31+G(df,pd) e variando os métodos. Pode-se dizer que os resultados obtidos com a utilização do funcional B3LYP são satisfatórios, uma vez que os picos, em sua maioria, estão de acordo com o experimental. Nota-se uma translação à esquerda para a utilização de CAM-B3LYP menor que no uso de M06-2X na região RegF. O método MP2 gerou um espectro que apresenta picos com mais intensidade em RegC e RegF e, deixa dúvidas nas regiões RegC e RegI da existência de alguns picos.

Na reotimização da estrutura, isto é, quando os espectros Raman são calculados reo-

timizando a estrutura de oNF em tetracloreto de carbono, poucas variações ocorrem. O espectro obtido por B3LYP praticamente não há alterações se comparado ao espectro, digamos, não reotimizado, apenas em RegC acontece uma um deslocamento a direita. O método CAM-B3LYP provoca um deslocamento à direita em RegC e RegF. Já o método MP2 apresenta notáveis mudanças nesta região. Este desloca-se para a esquerda. As mudanças em M06-2X quase não se notam.

No caso onde se mantém fixa a base aug-cc-pVDZ, os métodos MP2 e CAM-B3LYP geram espectros Raman com características peculiares. Ambos de difícil identificação com o espectro experimental. CAM-B3LYP apresenta mais picos de absorção que os outros calculados em RegC; poucos, deslocados e espaçados em RegI. M06-2X, apresenta menos picos em RegC e está deslocado para a direita em relação a CAM-B3LYP. Isto pode ser observado na figura 3.34 que apresenta os espectros Raman calculados com a base aug-cc-pVDZ fixa sobre o estado fundamental de oNF em fase gasosa na presença do solvente tetracloreto de carbono. Tem-se que o método B3LYP produz um espectro conforme o experimental. Assim, pode-se dizer que o efeito método é significativo, principalmente nas regiões RegC e RegF.

Após a reotimização de oNF em meio solvente com a base aug-cc-pVDZ fixa, os espectros Raman variam pouco em relação aos obtidos sem a reotimização. Merece destaque o método CAM-B3LYP, uma vez que com a reotimização o espectro obtido está de acordo com o experimental, mesmo transladado para esquerda, diferente do que ocorreu sem a reotimização.

Os espectros de absorção UV-Vis apresentado na figura 3.35 foram calculados utilizando a base 6-31+G(df,pd) e os métodos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2. Todos os espectros obtidos são sobre o estado fundamental de oNF em fase gasosa, reotimizada a estrutura na presença do solvente tetracloreto de carbono. Pode-se notar que o efeito método continua sendo muito maior que o efeito base. Do mesmo modo que antes, o intervalo entre os picos muda, como também os intervalos de absorção mudam. Comparando com o espectro experimental obtido por (ANDO, 2005) tem-se que maior proximidade é atingida com o método DFT/B3LYP, enquanto isso, em comparação com o espectro experimental obtido por (ERNST *et al.*, 2015) em fase gasosa, a menos do pico em 210 nm, o método CAM-B3LYP fornece a melhor estimativa.

3.5.3 Polarizabilidade isotrópica

A polarizabilidade média é estudada sobre oNF na presença do solvente tetracloreto de carbono com o objetivo de observar os efeitos desse solvente sobre a molécula. A seguinte tabela 3.32, apresenta os valores calculados para a polarizabilidade isotrópica de oNF na presença de tetracloreto de carbono, com os 20 modelos químicos propostos, além

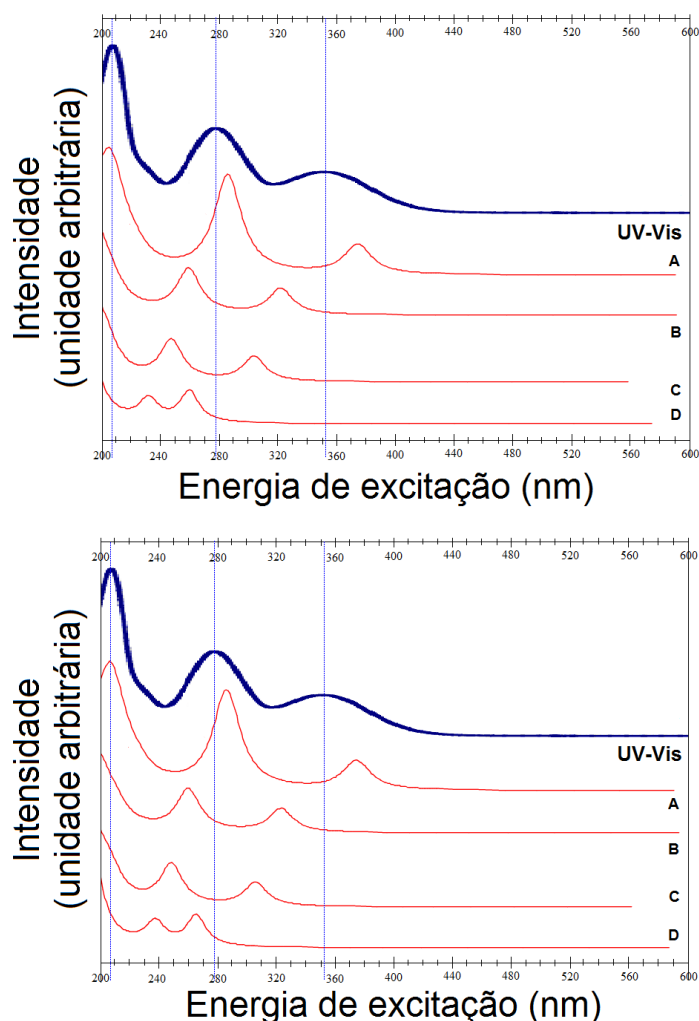


FIGURA 3.35 – Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ (CCl₄): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

do método HF associado às cinco bases em estudo para análise do efeito de correlação eletrônica. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, a abordagem HF apresentou os menores valores para α_{med} . Em geral, a extensão dos conjuntos de base e a inclusão de correlação eletrônica aumentam o valor da polarizabilidade isotrópica, no máximo 35%. Além disso, os efeitos de correlação eletrônica, em todos os métodos empregados, aumentam os valores calculados com respeito a HF. Em particular, M06-2X/6-31G+(d,p) ou 6-31+G(df,pd) superestimam em no máximo 11,25% o valor experimental. Portanto, o modelo químico M0-2X/6-31+G(d,p), que superestima o valor experimental em um pouco mais de 11%, fornece a melhor estimativa para a polarizabilidade isotrópica em tetracloreto de carbono. Como antes, nota-se que B3LYP (associado às bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ) e CAM-B3LYP (associado às bases com prefixo 6-31) são úteis para obter valores que são comparáveis com MP2 com as respectivas bases. A abordagem MP2/Sadlej pVTZ limita superiormente os valores calculados

TABELA 3.32 – Polarizabilidade isotrópica (α_{med} u.a.) de oNF em tetracloreto de carbono.

α_{med}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	81,78	91,76	88,50	54,75	89,51
6-31+G(d,p)	95,79	110,17	105,97	103,76	108,08
6-31+G(df,pd)	95,79	110,20	106,01	103,85	106,95
Sadlej pVTZ	102,09	116,27	112,21	110,43	116,47
aug-cc-pVDZ	102,32	115,78	111,74	109,42	115,9

^a 101,22 u.a. - Valor experimental em p-dioxano, (CHENG *et al.*, 1991).

com correlação eletrônica, a diferença não ultrapassa 15% do valor experimental.

De acordo com as observações feitas sobre os solventes anteriores, pode-se dizer que a relação inversa observada, sobre a classificação de polaridade do solvente relacionada à extensão da base e a quantidade de troca HF, de fato é útil para obtenção de melhores estimativas.

Além disso, a utilização do modelo de solvatação CPCM utilizado tem pouca influência sobre a geometria da molécula.

3.5.4 Primeira hiperpolarizabilidade total

Além da observação do efeito do solvente tetracloreto de carbono, em relação a primeira hiperpolarizabilidade total, manteve-se os cuidados devidos na comparação dos valores experimentais e teóricos calculados sobre essa característica molecular, como dito antes raramente abordado na literatura nacional. A tabela 3.33 apresenta os valores calculados para a primeira hiperpolarizabilidade quadrática total (β_{tot}) utilizando os métodos HF, B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2 associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Os resultados mostram que os efeitos de correlação eletrônica destes níveis de teoria trabalhados aumentam o valor de β_{tot} com respeito aos valores calculados utilizando HF. Por exemplo, o método B3LYP apresenta no máximo um valor 3 vezes maior que o obtido por HF enquanto que esta relação é de aproximadamente 4 vezes para MP2. Nota-se que MP2 fornece no máximo resultados 34% maior que os valores calculados utilizando métodos DFT. Na comparação entre B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, observa-se uma variação máxima de 66% nos resultados obtidos. A extensão das bases necessariamente não aumentam o valor da primeira hiperpolarizabilidade total. Estes resultados confirmam a importância de se considerar correlação eletrônica no cálculo de propriedades óticas não lineares.

Uma comparação entre os resultados teóricos (β_{tot}) e a hiperpolarizabilidade experimental de (CHENG *et al.*, 1991) é realizada a seguir.

TABELA 3.33 – Primeira hiperpolarizabilidade quadrática total ($\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$) de oNF em tetracloreto de carbono.

β_{tot} ^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	2405,38	5137,47	4821,99	4333,89	7181,95
6-31+G(d,p)	2964,96	7187,75	6787,05	5727,58	9642,83
6-31+G(df,pd)	2832,50	7083,92	6665,51	5547,76	9587,56
Sadlej pVTZ	2861,52	6975,91	6651,2	5719,27	9587,56
aug-cc-pVDZ	2827,91	6947,14	6493,9	5281,00	9238,33

^a 1200 $\beta_{tot}10^{-33}cm^5esu^{-1}$ - Valor experimental em p-dioxano na convenção B^* , (CHENG *et al.*, 1991). Os fatores de conversão são: $3B^* = B = \frac{1}{2}T$, (WILLETTS *et al.*, 1992).

Portanto, para o Caso I, os valores calculados por MP2 geralmente são os maiores valores calculados e é mais que o dobro do experimental. A melhor estimativa é obtida com o modelo químico HF/6-31+G(d,p) que representa 82% do valor experimental. A segunda melhor estimativa é obtida com M06-2X/6-31G(d,p) com um valor 20% maior. Os maiores valores são obtidos com a utilização da base 6-31+G(d,p) seja para qualquer um dos métodos.

Considerando o Caso II, B3LYP apresenta as melhores estimativas, em particular o modelo químico B3LYP/6-31+G(d,p) representa 99,8% do valor experimental. A segunda melhor estimativa é obtida com o modelo químico MP2/6-31G(d,p). Observa-se que HF resulta em valores quase duas vezes menor que o valor experimental. No geral, B3LYP e CAM-B3LYP apresentam boas estimativas e MP2 apresenta valores, no máximo 34% maiores.

Nota-se, sobre a polarizabilidade média de oNF em tetracloreto de carbono, um aumento mais suave no valor calculado quando muda-se da base 6-31G(d,p) para 6-31+G(d,p) e quando muda-se da base 6-31+G(df,pd) para Sadlej, exceto para o método M06-2X. Isto é, a mudança da base 6-31G(d,p) para 6-31+G(d,p) afeta o resultado em um aumento significativo da propriedade calculada quando o método M06-2X é utilizado. O método MP2 apresenta valores mais próximos daqueles calculados por B3LYP e CAM-B3LYP. Exceto em associação com a base 6-31G(d,p), pode-se dizer que HF é um limitante inferior dos valores calculados.

Percebe-se que a base 6-31G(d,p) apresenta os valores mais baixos para a polarizabilidade média. Assim como os valores apresentados pela base Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ estão bem próximos, os valores apresentados por 6-31+G(d,p) estão próximos dos obtidos com a base 6-31+G(df,pd). Percebe-se que o método B3LYP fornece valores mais altos que os demais métodos quando as bases 6-31G(d,p) e 6-31+G(d,p) são usadas e, MP2 fornece os valores mais altos quando as bases 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ são utilizadas. Além disso, o método HF apresenta os menores valores. Nota-se

que o solvente tetracloreto de carbono não alterou significativamente o comportamento, já observado nos outros solventes, dos modelos químicos para o cálculo da polarizabilidade média.

Nota-se que, sobre a primeira hiperpolarizabilidade total de oNF em tetracloreto de carbono, de fato, para cada base em estudo, o método HF fornece os valores mais baixos e MP2 os mais altos. Entre HF e MP2 estão os métodos B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, onde B3LYP apresenta resultados maiores que os obtidos com CAM-B3LYP e este, maiores que os obtidos por M06-2X. Em geral, todas as bases fornecem valores muito próximos em cada método.

Nota-se que o método HF, sobre a primeira hiperpolarizabilidade total de oNF em tetracloreto de carbono, fornece resultados que limitam inferiormente todos valores calculados e o método MP2, por sua vez, fornece resultados que limitam superiormente, exceto na utilização da base 6-31G(d,p). Os métodos B3LYP e CAM-B3LYP apresentam valores próximos conforme as bases variam. Portanto, no geral, a variação das bases não afeta fortemente os resultados.

3.5.5 Energia de gap

A energia de gap fundamental obtida pela diferença entre os orbitais HOMO e LUMO sobre oNF em tetracloreto de carbono é apresentada a seguir. Também é feita uma comparação com dados experimentais de (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975). A tabela 3.34 apresenta os valores calculados para o energia de gap com os vinte modelos químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, o modelo químico B3LYP/6-31+G(d,p) (Sadlej pVTZ) apresentou o menor valor. Em geral, a extensão dos conjuntos de base não implica no aumento (ou diminuição) do valor da energia de gap. Além disso, os efeitos de correlação, em todos os métodos empregados, diminuem os valores calculados com respeito a HF. Em particular, comparando com a predição do valor da energia de gap obtido em (DIXIT; YADAV, 2015) (4,03 eV) segue que o método B3LYP apresenta as melhores estimativas e, em particular, B3LYP/6-31G(d,p) representa 99,5% do valor. Nota-se que o método HF e MP2 apresentam os valores mais altos calculados. A abordagem HF/6-31G(d,p) limita superiormente os resultados obtidos e, em seguida, considerando correlação eletrônica, MP2/6-31G(d,p) fornece um resultado mais que duas vezes maior em relação à predição de 4,03 eV. Entre os métodos que consideram correlação eletrônica, observa-se que os maiores valores foram calculados na utilização do método MP2. Por outro lado, os modelos químicos CAM-B3LYP/6-31G(d,p) e MP2/Sadlej pVTZ apresentam energias de gap mais próximas das experimentais 7,75eV e 8,04 eV, respectivamente; (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975), (MCMAHON; KEBARLE, 1977)

TABELA 3.34 – Energia de gap (LUMO-HOMO eV) de oNF em tetracloreto de carbono.

energia de gap ^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	10,66	4,01	6,76	6,6	10,18
6-31+G(d,p)	10,37	3,89	6,6	6,45	9,92
6-31+G(df,pd)	10,42	3,91	6,62	6,47	9,98
Sadlej pVTZ	10,30	3,89	6,59	6,42	9,87
aug-cc-pVDZ	10,25	3,92	6,62	6,46	9,91

^a 3,57 eV - Valor da energia de gap ótico experimental em p-dioxano, (WANG *et al.*, 2006) e; energia de gap fundamental experimental é um valor entre 7,65 e 8,04 eV, (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975), (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (CHEN; CHEN, 2004).

e (CHEN; CHEN, 2004). Tanto a aplicação do método CAM-B3LYP quanto M06-2X, produziram valores intermediários aos valores obtidos por MP2 e B3LYP. Todos os métodos não apresentaram variação significativa com as mudanças das bases realizadas. No entanto, quanto a variação dos métodos, apenas CAM-B3LYP e M06-2X apresentam resultados similares, fazendo com que o efeito método exerça mais influência que o efeito base, como observado em clorofórmio.

3.5.6 Momento de dipolo

Enfim, a última propriedade a ser estudada sobre oNF em tetracloreto de carbono é o momento de dipolo total. A tabela 3.35 apresenta os valores calculados para o momento de dipolo total com os 20 modelos químicos propostos, além do método HF associado às cinco bases em estudo. De acordo com a tabela, pode-se notar que em termos dos métodos empregados, a abordagem MP2/6-31G(d,p) apresentou o menor valor para μ_{tot} (Debye). Em geral, a extensão dos conjuntos de base aumentam o valor do momento de dipolo total. Além disso, os efeitos de correlação eletrônica, considerado em todos os métodos empregados, diminuem os valores calculados com respeito a HF quando associados à base 6-31G(d,p) e, também diminuem os resultados quando são utilizados os métodos CAM-B3LYP, M06-2X e MP2 associados à qualquer das bases estudadas. Caso contrário, para B3LYP (exceto associado à 6-31G(d,p)) os valores calculados aumentam com respeito a HF. Os modelos químicos usados, com correlação eletrônica, apresentam valores maiores que o experimental, no mínimo 4% maiores e, no máximo 38%. Em particular, a utilização do método MP2 associado às bases 6-31G(d,p), Sadlej pVTZ (ou aug-cc-pVDZ) resultam em valores que são 11% e 13% maiores que o experimental (3,4 em p-dioxano de (CHENG *et al.*, 1991)), respectivamente. As abordagens que apresentam os maiores valores são aquelas associadas às bases 6-31+G(d,p) ou 6-31+G(df,pd) e, as melhores estimativas são obtidas com os métodos associados à base 6-31G(d,p). Além disso, pode-se dizer que o

TABELA 3.35 – Momento de dipolo (μ_{tot}) em Debye em tetracloreto de carbono.

μ_{tot}^a	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2
6-31G(d,p)	4,44	4,11	3,94	3,92	3,55
6-31+G(d,p)	4,59	4,69	4,50	4,31	4,03
6-31+G(df,pd)	4,56	4,68	4,49	4,30	4,00
Sadlej pVTZ	4,39	4,51	4,34	4,28	3,83
aug-cc-pVDZ	4,42	4,50	4,32	4,17	3,83

^a 3,4 Debye - Valor experimental em p-dioxano, (CHENG *et al.*, 1991).

método MP2 se destaca com valores mais próximos do experimental.

Contudo, as diferenças observadas entre os valores calculados na presença dos solventes estudados e o experimental em p-dioxano podem ser minimizadas se o método MP2 for utilizado.

Pode-se notar que, sobre o momento de dipolo total de oNF em tetracloreto de carbono, em HF a mudança de base tem um efeito mais sutil que nos demais métodos. Além disso, M06-2X apresenta valores muito próximos quando associado às bases 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd) e Sadlej pVTZ. Exceto em HF, a utilização da base 6-31G(d,p) fornece valores de momento de dipolo total menores enquanto as bases 6-31+G(d,p) e 6-31+G(df,pd) fornecem os maiores valores, até mesmo, maiores que os obtidos na utilização das bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Nota-se que, sobre o momento de dipolo total de oNF em tetracloreto de carbono, o método MP2 apresenta os valores mais baixos enquanto B3LYP os mais altos, exceto para a base 6-31G(d,p). Valores similares aos obtidos com a utilização do funcional CAM-B3LYP são calculados com M06-2X em associação com as bases Sadlej pVTZ e 6-31G(d,p). Para as outras bases, os resultados obtidos com o funcional B3LYP são maiores que os calculados por CAM-B3LYP e, este por sua vez, maiores que os calculados por M06-2X.

As comparações entre os cálculos realizados e os dados experimentais permitem dizer que, em geral, o método M06-2X fornece as melhores estimativas para a polarizabilidade isotrópica. Os demais métodos não melhoraram e, reduziram levemente a acurácia dos resultados obtidos para a polarizabilidade média. O modelo químico HF/6-31+G(d,p) apresenta a melhor estimativa para a primeira hiperpolarizabilidade total. Como segunda opção está o modelo químico M06-2X/6-31G(d,p) para estimar β_{tot} no caso I. Contudo, B3LYP/6-31+G(d,p) fornece a melhor estimativa para o caso II. Por outro lado, o resultado obtido com MP2/6-31G(d,p) apresentou mais acurácia no momento de dipolo total calculado. Uma melhora significativa na estimativa da polarizabilidade isotrópica e da primeira hiperpolarizabilidade total pode ser obtida usando bases menos estendidas e métodos que utilizam potenciais mais próximos aos potenciais de troca do método HF, uma vez que o método HF apresentou a melhor estimativa para β_{tot} , no caso I e, M06-2X de-

monstrou um aumento do valor calculado, porém com o segundo resultado mais próximo do experimental. Também no caso II, o método B3LYP se destacou com a melhor estimativa. Apesar do método MP2 apresentar boas estimativas para o momento de dipolo total tem-se que a base 6-31G(d,p) associada aos métodos estudados, apresenta valores mais baixos entre as demais bases e conseqüentemente mais próximos do experimental. Nas frequências vibracionais, dando uma diferença importante em seus respectivos espectros, o método MP2 associado às bases 6-31+G(d,p) e 6-31G(d,p) mostrou maior discrepância com respeito ao experimental de (KOVÁCS *et al.*, 1998). Assim, pode-se dizer que os funcionais híbridos forneceram mais acurácia nos espectros que o método MP2, principalmente os obtidos por B3LYP. As intensidades obtidas experimentalmente são comparáveis com a acurácia daquelas obtidas com os cálculos B3LYP, CAM-B3LYP e M06-2X, que mostra que estas abordagens devem ser consideradas mais vezes no futuro para cálculos em sistemas de tamanho mediano.

3.6 Comparação entre solventes

Nas seções anteriores foram discutidos separadamente os resultados obtidos em fase gasosa e em solução. Nesta seção é apresentada a união desses resultados, com o objetivo de analisar o efeito solvente sobre 2-nitrofenol de um modo mais geral. O critério de obtenção dos resultados exibidos a seguir se baseou no critério de discussão adotado anteriormente sobre o número de frequências vibracionais com variação maior que 20 cm^{-1} em relação aos dados experimentais de Kovács *et al.* (1998). As bases selecionadas foram as que apresentavam fatores de escala disponíveis, uma vez que ao considerá-los uma melhora nos resultados obtidos pode ser observada. Assim, para análise dos modos normais de vibração, como também para as propriedades calculadas, entre fase gasosa e solventes foram selecionados os métodos CAM-B3LYP/6-31G(d,p) para os solventes água, ciclo-hexano e tetracloreto de carbono, B3LYP/6-31G(d,p) para a fase gasosa e B3LYP/aug-cc-pVDZ com os menores números de frequências com variação maior que 20 e; MP2/6-31G(d,p) para ciclo-hexano, clorofórmio e tetracloreto de carbono, MP2/6-31+G(d,p) para a fase gasosa e água, com as maiores diferenças. Além disso, são apresentados cálculos de desvio médio absoluto (MAD), desvio médio máximo (MAX) e média das variações observadas para as propriedades elétricas estudadas (ver tabela 3.38) e algumas frequências vibracionais obtidas de oNF no vácuo, em água e em clorofórmio (ver tabelas 3.36 e 3.37). No caso das propriedades elétricas, a variação foi obtida tomando o módulo da subtração do valor calculado e experimental e, dividido pelo valor experimental.

A figura 3.36 apresenta a variação dos vinte primeiros (ordem crescente de frequência) modos normais de vibração de oNF em solução e na fase gasosa calculados com os modelos químicos (com fatores de escala) que apresentaram as melhores estimativas com relação ao

experimental. Nota-se que do segundo modo normal ao décimo primeiro a diferença entre os modos normais calculados na fase gasosa e em solução (Água, ciclo-hexano, clorofórmio e tetracloreto de carbono) é ínfima. Agora, o primeiro modo e do décimo segundo ao vigésimo a diferença entre a fase gasosa e em solução já é notável. Vale ressaltar o décimo terceiro e o décimo quarto modo normal, onde as maiores diferenças são observadas. No entanto, entre os solventes não se nota muita diferença.

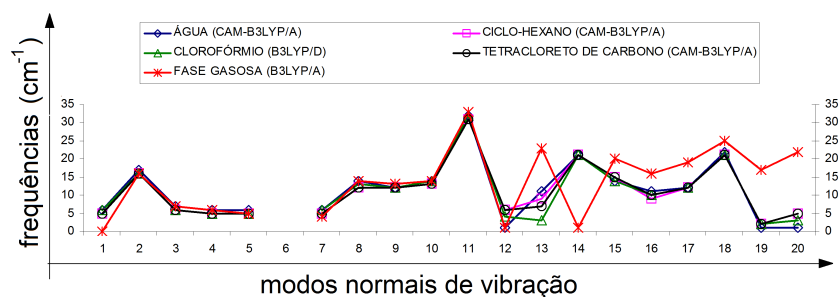


FIGURA 3.36 – Efeito solvente sobre os modos normais de oNF.

A figura 3.37 apresenta a variação dos modos normais restantes, isto é, do vigésimo primeiro ao trigésimo nono. Destacam-se os modos vigésimo sétimo, trigésimo segundo, terceiro e nono, onde a diferença entre a fase gasosa e em solução é maior que a observada nos demais modos. Apesar disso, comparando entre os solventes pode-se dizer que as estimativas estão muito próximas. Logo, para esses modelos químicos pode-se afirmar que o efeito solvente tem pouca influência nesses resultados.

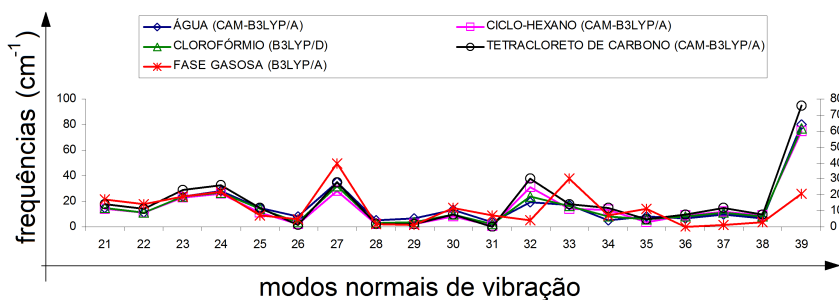


FIGURA 3.37 – Efeito solvente sobre os modos normais de oNF.

Tomando os modelos químicos com as piores estimativas para análise complementar do efeito solvente sobre os modos normais, foram elaboradas as figuras 3.38 com os vinte primeiros modos normais e 3.39 com os restantes. Pode-se perceber uma discrepância maior entre os resultados no terceiro, quinto, oitavo, nono e décimo segundo modos normais. Porém, no geral, pode-se dizer que de fato o efeito solvente sobre os modos normais não exerce forte influência.

Os modos normais de vibração, apresentados nas tabelas 3.36 e 3.37, são sobre oNF no vácuo, em água e em clorofórmio. Estes solventes foram selecionados porque nenhum trabalho na literatura, nestas condições, foi encontrado. Além disso, foram escolhidos os

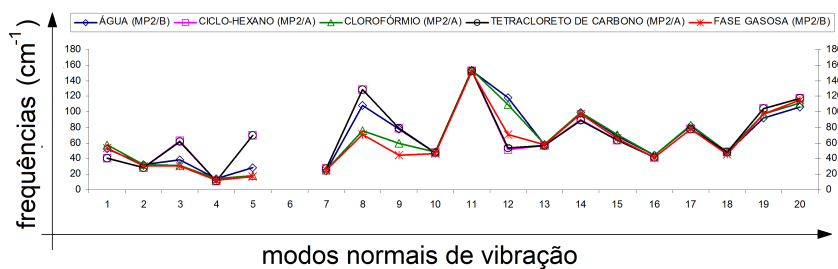


FIGURA 3.38 – Efeito solvente sobre os modos normais de oNF.

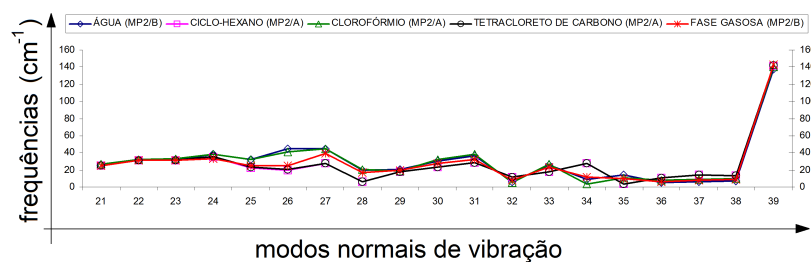


FIGURA 3.39 – Efeito solvente sobre os modos normais de oNF.

métodos DFT/B3LYP e MP2 devido ao melhor e pior desempenho dos mesmos na obtenção de espectros IR e Raman em relação aos dados experimentais comparados (ANDO, 2005), respectivamente. Os valores estão escalados por 0,961 e 0,939 para B3LYP e MP2, nesta ordem. A fim de fornecer uma comparação mais quantitativa sobre o melhor resultado encontrado o MAD e o MAX das frequências harmônicas com fator de escala e o experimental foram calculados. Os desvios (MAD) por volta de 6 cm^{-1} são considerados desvios pouco significativos e desvios acima de 20 cm^{-1} são considerados como diferenças relevantes, (KOVÁCS *et al.*, 1998). No trabalho o desvio de 20 cm^{-1} foi utilizado como um critério para seleção dos resultados discutidos e como parâmetro de classificação das variações obtidas (mais ou menos significativos) sobre as frequências vibracionais.

A comparação das frequências vibracionais mostra que B3LYP apresenta um bom acordo com os dados experimentais (ANDO, 2005) e os desvios podem ser devido aos cálculos serem feitos sobre uma única molécula em estado gasoso ou de uma molécula em solução via o modelo de solvatação CPCM, ao contrário do experimental em fase sólida. Com base no MAD e MAX calculados nota-se que o melhor resultado é obtido via o funcional B3LYP sobre 2-nitrofenol em fase gasosa. Uma avaliação das vibrações de 2-nitrofenol já foi trabalhada e deduzida na literatura pela comparação de frequências teóricas -DFT/B3LYP- com frequências experimentais obtidas de espectroscopias IR e Raman. Portanto, a avaliação das transições fundamentais na região $400\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ é primeiramente reexaminada. Isto é feito calculando os espectros IR e Raman e comparando com espectros experimentais de 2-nitrofenol em fase sólida. Para isso, é apresentada a tabela 3.36 com as frequências obtidas com as metodologias estudadas e às experimentais

FT-Raman e, na tabela 3.37 encontram-se as frequências obtidas com as metodologias estudadas e às experimentais FT-IR, que foram retiradas do trabalho de Ando (2005). Deve ser mencionado que a numeração dos modos não segue a comum empregada na literatura, no entanto as vibrações (da tabela 3.36) são apresentadas na figura 3.40. A comparação dos resultados teóricos com o funcional B3LYP e o experimental está em excelente acordo com os trabalhos de Kovács et al., (1998), de Ando (2005) e Wang et al., (2006). Os desvios se devem principalmente à sobreposição de bandas. Os maiores desvios encontrados, em comparação ao FT-Raman, estão nos modos 17 e 27 para 2-nitrofenol em fase gasosa e em clorofórmio com uma diferença de aproximadamente 30 cm^{-1} para o modo 17 e 35 cm^{-1} (24 cm^{-1} em clorofórmio) para o modo 27 e, nos modos 17, 24 em solução aquosa com uma diferença de 32 e 25 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, o MAD com respeito aos dados experimentais FT-Raman estão entre 6 e 20 cm^{-1} . Em comparação com FT-IR, os maiores desvios são encontrados nos modos 11, 14, 27 para 2-nitrofenol em fase gasosa e em solução e, mais o modo 13 apenas para o composto em solução com um desvio de 44 e 36 cm^{-1} em solução aquosa e em clorofórmio consecutivamente. A diferença observada nos modos 11, 14, 27 foram por volta de 90 , 60 e 40 cm^{-1} , nessa ordem, na presença dos solventes e, uma variação por volta de 30 cm^{-1} em fase gasosa para os dois últimos modos. Tais valores estão em acordo com trabalhos anteriores e confirmam a utilidade de B3LYP para a determinação de frequências vibracionais do estado fundamental em fase gasosa ou em solução.

Para findar a observação do efeito solvente sobre algumas características do composto oNF estudadas nesse trabalho, considere a figura 3.41. Esta apresenta o efeito solvente sobre α_{med} , μ_{tot} , energia de gap e β_{tot} no caso I. Apenas a energia de gap está em eV e as demais propriedades em esu.

Pode-se notar que os valores obtidos para α_{med} na fase gasosa e nos solventes estudados estão próximos do experimental. Os valores calculados em clorofórmio e água são maiores que os calculados na fase gasosa, em tetracloreto de carbono e ciclo-hexano. Nota-se que a polarizabilidade experimental em p-dioxano é um valor intermediário entre o resultado obtido em clorofórmio e fase gasosa.

Já para o momento de dipolo total, todos os valores calculados, em fase gasosa ou em solução, são maiores que o experimental, porém próximos.

Sobre a energia de gap fundamental, os solventes se agrupam de modo a fornecerem dois valores principais, isto é, aproximadamente quatro e sete. O valor experimental encontrado na literatura assume valores no intervalo $7,65$ - $8,04\text{ eV}$; (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975), (MCMAHON; KEBARLE, 1977) e (CHEN; CHEN, 2004) para a energia de gap fundamental. A predição mais recente de energia de gap fundamental é dada no artigo de (DIXIT; YADAV, 2015) via o funcional B3LYP- $4,3\text{ eV}$. No entanto, este valor de $4,03\text{ eV}$ se aproxima do valor experimental de gap óptico calculado por (WANG *et al.*, 2006) e não

TABELA 3.36 – Frequências vibracionais calculadas e experimentais - Raman.

oNF no vácuo		oNF em H_2O		oNF em $CHCl_3$		Exp.	
B3LYP ^a	MP2 ^b	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	Sólido ^c	número
1618	1657	1604	1646	1607	1649	1616	34
1573	1586	1564	1584	1566	1584	1587	33
1554	1563	1531	1561	1536	1562	1531	32
1447	1439	1435	1436	1438	1436	1455	30
1378	1398	1369	1398	1371	1398	1369	29
1330	1326	1326	1326	1327	1326	1319	28
1285	1300	1270	1294	1274	1296	1250	27
1260	1244	1242	1226	1246	1230	1236	26
1194	1181	1186	1176	1187	1177	1181	25
1143	1132	1138	1128	1139	1128	1163	24
1121	1109	1118	1109	1119	1109	1138	23
1066	1049	1066	1049	1066	1049	1082	22
1013	1005	1010	1005	1010	1005	1030	21
841	783	839	781	840	781	871	17
803	780	800	778	800	778	820	16
657	538	655	537	655	537	669	11
549	515	547	514	548	515	564	10
422	398	422	400	422	400	427	7
6,2	20,7	7,5	20,0	6,6	20,1	MAD ^d	
35	131	32	132	31	132	MAX ^d	

^a Frequências harmônicas calculadas (cm^{-1}) para B3LYP/6-31G(d,p) são escaladas pelo fator 0,961.

^b Frequências harmônicas calculadas (cm^{-1}) para MP2/6-31G(d,p) são escaladas pelo fator 0,939.

^c (ANDO, 2005) - Frequências FT-Raman experimentais de 2-nitrofenol em estado sólido.

^d Desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre as frequências calculadas.

TABELA 3.37 – Frequências vibracionais calculadas e experimentais - IR.

oNF no vácuo		oNF em H_2O		oNF em $CHCl_3$		Exp.	
B3LYP ^a	MP2 ^b	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	Sólido ^c	número
1618	1657	1604	1646	1607	1649	1617	34
1573	1586	1564	1584	1566	1584	1590	33
1555	1563	1531	1561	1536	1562	1533	32
1469	1450	1458	1444	1461	1445	1478	31
1448	1439	1435	1436	1438	1436	1453	30
1379	1398	1369	1398	1371	1398	1373	29
1331	1326	1326	1326	1327	1326	1334	28
1285	1300	1270	1294	1274	1296	1316	27
1260	1244	1242	1226	1246	1230	1238	26
1194	1181	1186	1176	1187	1177	1179	25
1143	1132	1138	1128	1139	1128	1157	24
1121	1109	1118	1109	1119	1109	1136	23
1066	1049	1066	1049	1066	1049	1081	22
1013	1005	1010	1005	1010	1005	1029	21
846	823	843	821	844	822	870	18
803	780	800	778	800	778	819	16
750	660	721	660	721	659	784	14
720	641	703	640	711	640	747	13
670	639	669	591	669	603	666	12
657	538	655	537	655	537	563	11
533	468	532	467	532	467	547	9
517	403	513	403	514	403	526	8
422	398	422	400	422	400	423	7
11,2	25,3	14,7	27,1	13,9	26,5	MAD ^d	
94	124	92	124	92	125	MAX ^d	

^a Frequências harmônicas calculadas (cm^{-1}) para B3LYP/6-31G(d,p) são escaladas pelo fator 0,961.

^b Frequências harmônicas calculadas (cm^{-1}) para MP2/6-31G(d,p) são escaladas pelo fator 0,939.

^c (ANDO, 2005) - Frequências FT-Raman experimentais de 2-nitrofenol em estado sólido.

^d Desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre as frequências calculadas.

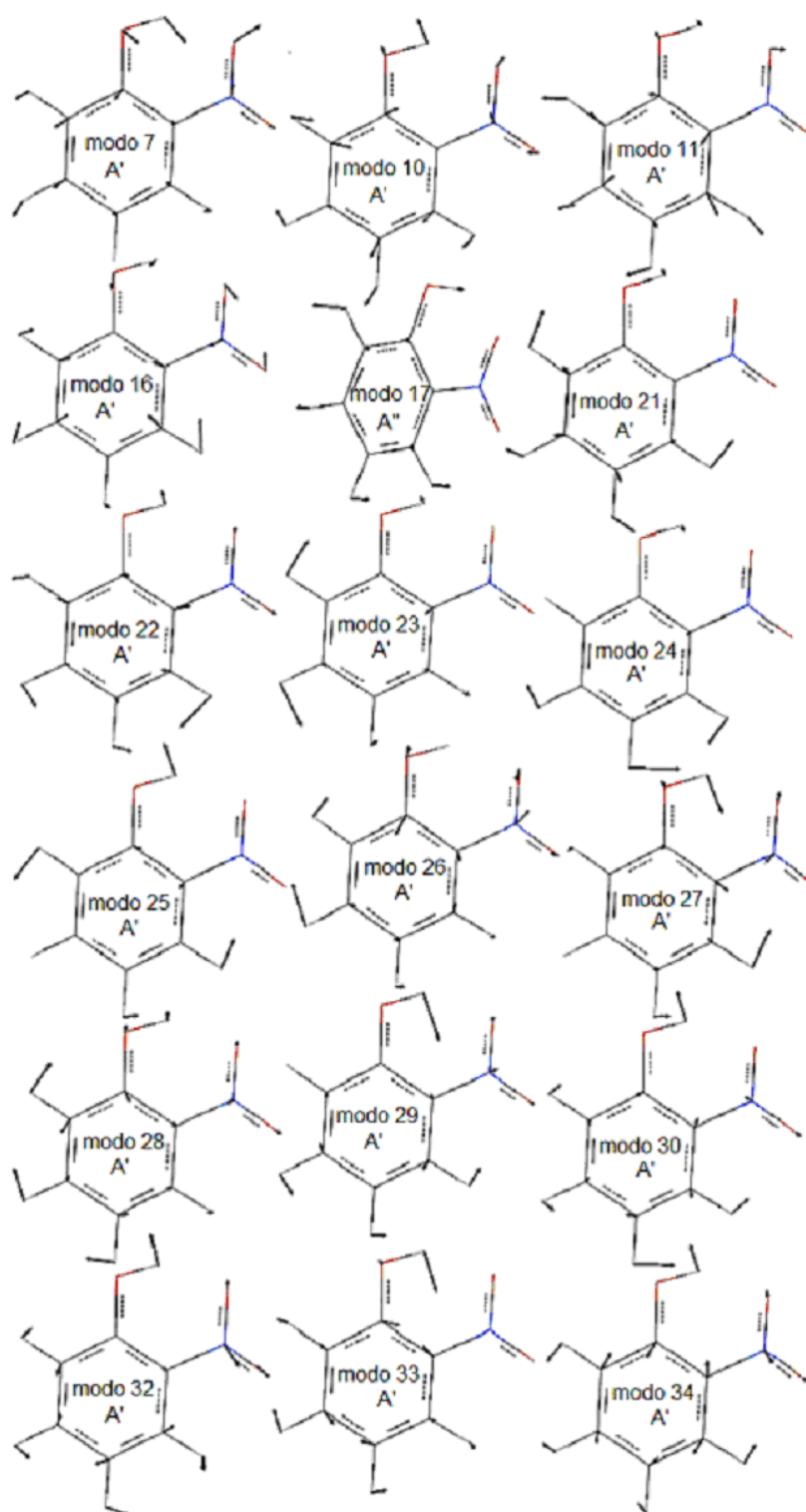


FIGURA 3.40 – Deslocamentos nucleares de vários modos normais de vibração de 2-nitrofenol em fase gasosa calculados via o modelo químico B3LYP/6-31G(d,p).

do gap fundamental. Assim, os resultados obtidos, mesmo aumentando a quantidade de troca HF nas metodologias e variando solventes, permanecem subestimados.

Analisando a primeira hiperpolarizabilidade total, percebe-se um maior afastamento

entre os valores calculados. No entanto, pode-se dizer que os valores calculados em tetracloreto de carbono, na fase gasosa e em ciclo-hexano estão mais próximos do experimental que os valores calculados em Água e em clorofórmio. Além disso, oNF na presença do solvente clorofórmio apresentou os maiores valores para a polarizabilidade média, para o momento de dipolo total e para a primeira hiperpolarizabilidade total enquanto apresentou a menor energia de gap. Nos solventes ciclo-hexano e água os resultados obtidos são próximos, exceto para β_{tot} .

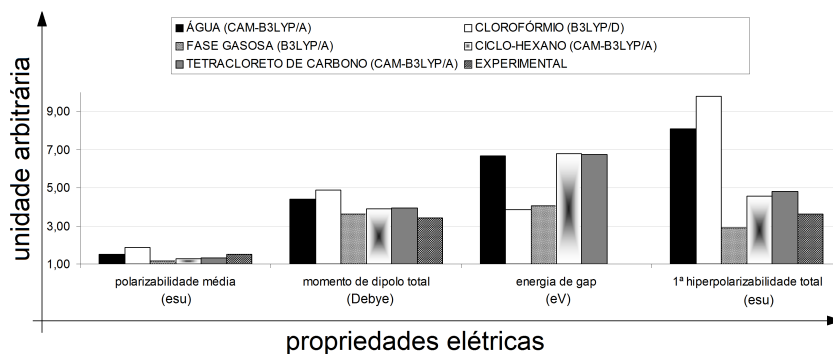


FIGURA 3.41 – Efeito solvente sobre propriedades elétricas.

Tomando os modelos químicos com as piores estimativas para análise complementar do efeito solvente sobre as propriedades estudadas, foi elaborada a figura 3.42. A figura 3.42 apresenta o efeito solvente sobre algumas propriedades lineares e não lineares de oNF. As propriedades são: α_{med} , μ_{tot} , energia de gap e β_{tot} . Apenas a energia de gap está em eV e as demais propriedades em esu.

Pode-se notar que os valores obtidos para α_{med} na fase gasosa e nos solventes estudados estão próximos do experimental. Os valores calculados em clorofórmio e água em geral são maiores que os calculados na fase gasosa, em tetracloreto de carbono e ciclo-hexano. Nota-se que a polarizabilidade experimental em p-dioxano é um valor intermediário entre o resultado obtido em ciclo-hexano e solução aquosa.

Já para o momento de dipolo total, todos os valores calculados, em fase gasosa ou em solução, são maiores que o experimental, porém próximos.

Sobre a energia de gap, os valores se aglomeram em torno de 10 eV. Apesar de CAM-B3LYP e M06-2X possuírem maior quantidade de troca HF que B3LYP, ainda subestimam a energia de gap fundamental. Devido ao problema da banda gap em métodos DFT pode-se dizer que a metodologia MP2 é a mais indicada. Estendendo ainda mais esse resultado, uma vez que é sabido que a limitação de funções base podem gerar desvios com respeito a dados experimentais; também que o avanço tecnológico facilita e melhora a previsão de propriedades e características de uma molécula com o passar dos anos e; como o potencial de ionização foi calculado em 1975 e 1977, (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975) e (MCMAHON; KEARLE, 1977), e a elétron afinidade em 2004 - (CHEN; CHEN, 2004), segue que os valores,

principalmente o da década de 70, podem ser melhorados e, conseqüentemente fornecer um gap fundamental com um valor diferenciado. Por esses motivos, nesta tese estima-se que a energia de gap fundamental seja um valor próximo de 10 eV. Isso mostra o quão estável é a molécula quimicamente, cineticamente e a baixa reatividade química. Isto é, esta molécula tende a reagir com outras espécies extremamente devagar, como pode ser percebido nos espectros calculados.

Analisando a primeira hiperpolarizabilidade total, percebe-se um maior afastamento entre os valores calculados. No entanto, pode-se dizer que os valores calculados para a fase gasosa está mais próxima do experimental que os valores calculados na presença dos solventes. Além disso, oNF em solução aquosa apresentou os maiores valores para a polarizabilidade média, para o momento de dipolo total e para a primeira hiperpolarizabilidade total enquanto apresentou a menor energia de gap.

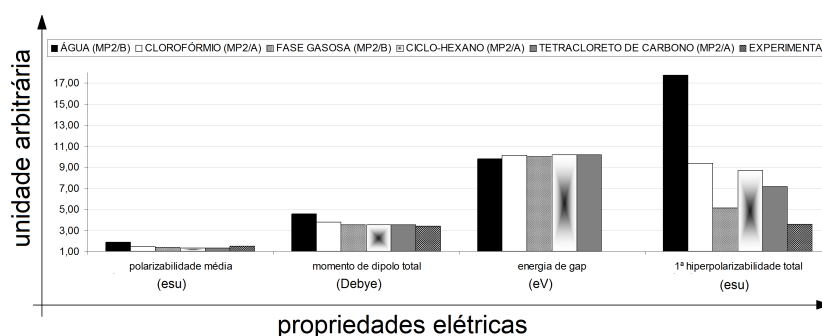


FIGURA 3.42 – Efeito solvente sobre propriedades elétricas.

A fim de fornecer uma comparação quantitativa sobre as propriedades elétricas estudadas, a média, o desvio absoluto médio e o desvio absoluto máximo relacionando todas as propriedades são apresentados na tabela 3.38. Os menores valores para a média e o desvio absoluto médio são encontrados quando o solvente tetracloreto de carbono é modelado (CPCM). A média de variação com os dados experimentais são de 22%, exceto para a base 6-31G(d,p) que é de 25%. Já o desvio absoluto médio é de 11% para as bases Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Considerando o desvio máximo absoluto, segue que o maior valor foi encontrado na utilização do modelo químico MP2/Sadlej pVTZ sobre a primeira hiperpolarizabilidade total de oNF na presença de clorofórmio (2,68). No entanto, de acordo com (PASCHOAL; SANTOS, 2016), pode-se dizer que esses desvios são aceitáveis. No geral, as diferenças estão abaixo de 35% em solventes pouco polares.

TABELA 3.38 – Média, desvio absoluto médio (MAD) e desvio absoluto máximo (MAX) sobre a variação percentual das propriedades calculadas e experimentais.

oNF no vácuo	α_{med}					β_{tot}					gap					μ_{tot}					Média	MAD	MAX
	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2			
6-31G(d,p)	0.2991	0.2247	0.2485	0.2511	0.2410	0.8131	0.5940	0.6148	0.6545	0.1599	0.3358	0.4938	0.1517	0.1716	0.0460	0.1706	0.0588	0.0265	0.0235	0.0706	0.28	0.18	0.81
6-31+G(d,p)	0.1897	0.0837	0.1139	0.1299	0.0982	0.7694	0.4916	0.5102	0.5809	0.4187	0.3010	0.5050	0.1679	0.1878	0.2463	0.2000	0.1912	0.1529	0.1118	0.0353	0.27	0.17	0.77
6-31+G(df,pd)	0.1897	0.0839	0.1136	0.1293	0.1021	0.7772	0.4990	0.5187	0.5939	0.3671	0.3060	0.5037	0.1654	0.1853	0.2512	0.1912	0.1882	0.1500	0.1088	0.0324	0.27	0.17	0.78
Sadlej pVTZ	0.1426	0.0393	0.0681	0.0813	0.0367	0.7788	0.5187	0.5249	0.5814	0.3994	0.2736	0.5062	0.1704	0.1915	0.2388	0.1382	0.1353	0.1000	0.0912	0.0235	0.25	0.18	0.78
aug-cc-pVDZ	0.1413	0.0435	0.0718	0.0884	0.0388	0.7823	0.5058	0.5300	0.6141	0.3681	0.2674	0.5025	0.1667	0.1878	0.2425	0.1471	0.1353	0.1000	0.0706	0.0176	0.25	0.18	0.78
oNF em H_2O	α_{med}					β_{tot}					gap					μ_{tot}					Média	MAD	MAX
	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2			
6-31G(d,p)	0.0786	0.0506	0.0076	0.0013	0.0208	0.4231	0.2105	0.1256	0.0137	0.6685	0.3147	0.5112	0.1692	0.1891	0.2537	0.4500	0.3706	0	0.2912	0.1676	0.23	0.15	0.67
6-31+G(d,p)	0.0943	0.2852	0.2279	0.1977	0.2510	0.2502	0.8951	0.7608	0.4670	1.4669	0.2774	0.5286	0.1915	0.2102	0.2201	0.5147	0.5971	0.5147	0.4412	0.3500	0.44	0.23	1.47
6-31+G(df,pd)	0.0943	0.2857	0.2286	0.1988	0.2415	0.2876	0.8690	0.7298	0.4226	1.3482	0.2823	0.5261	0.1891	0.2065	0.2264	0.5029	0.5912	0.5088	0.4353	0.3441	0.43	0.21	1.35
Sadlej pVTZ	0.1752	0.3653	0.3094	0.2854	0.3653	0.2686	0.8701	0.7482	0.4903	1.4916	0.2774	0.5286	0.1928	0.2127	0.2152	0.4588	0.5500	0.4706	0.4441	0.2941	0.45	0.20	1.49
aug-cc-pVDZ	0.1787	0.3590	0.3035	0.2716	0.3579	0.2832	0.8344	0.6873	0.3620	1.3752	0.2786	0.5249	0.1878	0.2077	0.2189	0.4647	0.5382	0.4618	0.4000	0.2941	0.43	0.19	1.38
oNF em C_6H_{12}	α_{med}					β_{tot}					gap					μ_{tot}					Média	MAD	MAX
	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2			
6-31G(d,p)	0.2025	0.1065	0.1378	0.1418	0.1281	0.6834	0.3227	0.3637	0.4282	1.4181	0.3271	0.5012	0.1580	0.1791	0.2674	0.2941	0.1941	0.1471	0.1412	0.0324	0.31	0.19	1.42
6-31+G(d,p)	0.0672	0.0710	0.0307	0.0096	0.0510	0.6109	0.0623	0.0603	0.2507	1.5070	0.2910	0.5149	0.1779	0.1965	0.2351	0.3353	0.3588	0.3059	0.2529	0.1706	0.28	0.20	1.51
6-31+G(df,pd)	0.0671	0.0712	0.0311	0.0105	0.0401	0.6280	0.0759	0.1290	0.2739	1.4100	0.2960	0.5124	0.1754	0.1940	0.2425	0.3265	0.3559	0.3029	0.2500	0.1618	0.28	0.19	1.41
Sadlej pVTZ	0.0065	0.1297	0.0908	0.0736	0.1317	0.6248	0.0917	0.1318	0.2520	1.5070	0.2811	0.5162	0.1803	0.2002	0.2289	0.2765	0.3088	0.2588	0.2412	0.1118	0.28	0.18	1.51
aug-cc-pVDZ	0.0043	0.1249	0.0861	0.0640	0.1262	0.6290	0.0935	0.1513	0.3094	1.4181	0.2736	0.5112	0.1754	0.1953	0.2326	0.2853	0.3059	0.2529	0.2118	0.1118	0.28	0.18	1.42
oNF em $CHCl_3$	α_{med}					β_{tot}					gap					μ_{tot}					Média	MAD	MAX
	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2			
6-31G(d,p)	0.1346	0.0210	0.0585	0.0636	0.0469	0.5558	0.0602	0.1222	0.2103	1.6066	0.3197	0.5062	0.1642	0.1841	0.2600	0.3794	0.2912	0.2294	0.2235	0.1088	0.28	0.20	1.61
6-31+G(d,p)	0.0209	0.1862	0.1373	0.1114	0.1612	0.4398	0.3925	0.3035	0.0926	2.6769	0.2836	0.5224	0.1853	0.2040	0.2264	0.4324	0.4882	0.4176	0.3559	0.2676	0.40	0.26	2.68
6-31+G(df,pd)	0.0208	0.1866	0.1378	0.1125	0.1488	0.4398	0.3730	0.2804	0.0592	2.5011	0.2886	0.5199	0.1828	0.2002	0.2338	0.4235	0.4824	0.4147	0.3500	0.2618	0.38	0.25	2.50
Sadlej pVTZ	0.0922	0.2562	0.2086	0.1879	0.2573	0.4567	0.3630	0.2847	0.0978	2.6800	0.2836	0.5224	0.1866	0.2065	0.2214	0.3765	0.4382	0.1941	0.3500	0.2088	0.39	0.25	2.68
aug-cc-pVDZ	0.0951	0.2506	0.2033	0.1762	0.2508	0.4651	0.3456	0.2467	0.0103	2.5262	0.2774	0.5187	0.1828	0.2027	0.2251	0.3824	0.4294	0.3647	0.3118	0.2118	0.38	0.24	2.53
oNF em CCl_4	α_{med}					β_{tot}					gap					μ_{tot}					Média	MAD	MAX
	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2	HF	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2X	MP2			
6-31G(d,p)	0.1921	0.0935	0.1257	0.4591	0.1157	0.6659	0.2865	0.3303	0.3981	0.0025	0.3259	0.5012	0.1592	0.1791	0.2662	0.3059	0.2088	0.1588	0.1529	0.0441	0.25	0.13	0.67
6-31+G(d,p)	0.0536	0.0884	0.0469	0.0251	0.0678	0.5882	0.0017	0.0574	0.2045	0.3393	0.2898	0.5162	0.1791	0.1978	0.2338	0.3500	0.3794	0.3235	0.2676	0.1853	0.22	0.13	0.59
6-31+G(df,pd)	0.0536	0.0887	0.0473	0.0260	0.0566	0.6066	0.0161	0.0742	0.2295	0.3316	0.2960	0.5137	0.1766	0.1953	0.2413	0.3412	0.3765	0.3206	0.2647	0.1765	0.22	0.13	0.61
Sadlej pVTZ	0.0086	0.1487	0.1086	0.0910	0.1507	0.6026	0.0311	0.0762	0.2057	0.3316	0.2811	0.5162	0.1803	0.2015	0.2276	0.2912	0.3265	0.2765	0.2588	0.1265	0.22	0.11	0.60
aug-cc-pVDZ	0.0109	0.1438	0.1039	0.0810	0.1450	0.6072	0.0351	0.0981	0.2665	0.2831	0.2749	0.5124	0.1766	0.1965	0.2326	0	0.3235	0.2706	0.2265	0.1265	0.22	0.11	0.61

Portanto, sobre o momento de dipolo para a molécula no vácuo, observou-se um bom acordo com o dado experimental em p-dioxano, mas uma dependência foi observada em meio solvente. Esta dependência foi mais pronunciada no cálculo da primeira hiperpolarizabilidade, onde um aumento de um fator maior que quatro pode ser observado quando muda-se o ambiente, isto é, do vácuo para meio solvente. A primeira hiperpolarizabilidade total calculada em meio solvente está em melhor acordo com o dado experimental que aquela calculada no vácuo, mas vale ressaltar que isto é válido considerando a convenção T quando funcionais da DFT são utilizados. Os resultados mostram que o efeito solvente tem maior influência sobre a polarizabilidade média e a primeira hiperpolarizabilidade total que a quantidade de troca HF presente nas metodologias. Essa quantidade HF, como já foi discutido, afeta substancialmente as energias de gap fundamentais calculadas, porém a mudança de solvente tem pouco efeito sobre os resultados.

No caso de funcionais híbridos, os desvios com relação ao experimental podem ocorrer porque existem parâmetros que são fixos na implementação do modelo, que desconsideram o sistema molecular em estudo e, pode influenciar o cálculo de algumas propriedades. Assim a maneira mais eficaz de se obter melhores estimativas é determinar o sistema, em seguida as propriedades que se deseja estudar e, por fim, determinar o modelo químico que se adapta melhor às premissas do problema em análise.

4 Conclusão

Neste trabalho realizou-se um estudo sobre a molécula de 2-nitrofenol com quatro diferentes solventes, basicamente fazendo uso de duas classes metodológicas: DFT e MP2. Utilizando ambas abordagens, que consideram correlação eletrônica, foram calculadas propriedades estruturais, energéticas, óticas e espectroscópicas da molécula. Também, o método HF foi utilizado para analisar o efeito de correlação eletrônica.

Muitas características foram calculadas pela primeira vez, como energia de gap, momento de dipolo, propriedades óticas nos quatro solventes estudados; espectros IR, Raman, em água e clorofórmio; espectro IR para oNF em ciclo-hexano e; espectro UV-Vis de oNF em tetracloreto de carbono e em ciclo-hexano. Não foi encontrado nenhum outro valor experimental para a energia de gap fundamental além daqueles da década de 70 - (KOBAYASHI; NAGAKURA, 1975), (MCMAHON; KEBARLE, 1977) - e de 2004 (CHEN; CHEN, 2004) e, a previsão apresentada por Dixit e Yadav (2015), (DIXIT; YADAV, 2015), não é a melhor estimativa, devido ao problema da banda gap encontrado em cálculos DFT. A previsão dada aqui é a mais provável para a energia de gap fundamental - aproximadamente 10 eV. Assim, esse trabalho serve como motivação e guia para novos estudos experimentais e teóricos.

Para o estudo da molécula de 2-nitrofenol usou-se abordagens bastante conhecidas porém analisadas de modo mais crítico, levando em consideração diferentes convenções de cálculo e possíveis problemas encontrados nas metodologias, não discutidos normalmente. Logo, a discussão dos resultados obtidos é a mais completa até o presente momento na literatura para esse composto. Portanto, a concordância com resultados experimentais disponíveis mostrou que as abordagens propostas são de fato promissoras. Uma vantagem dessas formulações é o baixo custo computacional, que é necessário quando o sistema se torna maior.

Um resultado indireto obtido é que a escolha de métodos e bases adequados depende da propriedade de interesse, conforme pode-se observar nos gráficos e tabelas comparativos dos resultados apresentados. Além disso, a quantidade de troca HF nas metodologias influenciam tanto a energia de gap fundamental quanto a obtenção de espectros IR, Raman e UV-Vis. Essa quantidade é diretamente proporcional a acurácia da energia de gap

fundamental e inversamente proporcional a acurácia de espectros vibracionais.

Uma extensão desse trabalho pode ser trabalhar parâmetros fixos dos funcionais híbridos utilizados. Por exemplo, o parâmetro de correção de longo alcance parametrizado em CAM-B3LYP é um parâmetro geral, que não considera o sistema molecular em estudo e pode influenciar alguns cálculos. Ainda, fazer uma análise mais intensa sobre o problema da banda gap para DFT; estender o número de diferentes metodologias aplicadas e indicar quais de fato fornecem melhores estimativas para diversas propriedades que podem ser calculadas; analisar modelos que possam melhorar as estimativas sobre as intensidades obtidas nos espectros calculados. Além disso, aprofundar o estudo sobre a primeira hiperpolarizabilidade total e as convenções utilizadas em seu cálculo antes da comparação direta com dados experimentais. Nenhuma destas propostas foram encontradas na literatura para oNF e, em grande parte dos estudos moleculares realizados até hoje.

Referências

- ABKOWICZ-BIENKO, A. J.; LATAJKA, Z.; BIENKO, D. C.; MICHALSKA, D. Theoretical infrared spectrum and revised assignment for para-nitrophenol. density functional theory studies. **Chemical Physics**, v. 250, p. 123–129, 1999.
- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 89–104, 2005.
- ANDO, R. A. **Espectroscopia vibracional, raman ressonante e eletrônica de nitroderivados em sistemas conjugados**. 2005. 144 f. Dissertação (Instituto de química) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics**. 4th. ed. New York: Oxford University Press, 2005.
- BARONE, V.; COSSI, M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, p. 1995–2001, 1998.
- BIELICKA-DASZKIEWICZ, K.; DEBICKA, M.; VOELKEL, A. Comparison of three derivatization ways in the separation of phenol and hydroquinone from water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1052, p. 233–236, 2004.
- BORISENKO, K. B.; BOCK, C. W.; HARGITTAL, I. Intramolecular hydrogen bonding and molecular geometry of 2 nitrophenol from a joint gas phase electron diffraction and ab initio molecular orbital investigation. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 5, p. 1442–1448, 1994.
- BREDOW, T.; GERSON, A. R. Effect of exchange and correlation on bulk properties of mgo, nio, and coo. **Physical review B**, v. 61, p. 5194, 2000.
- BUEMI, G. Ab initio dft study of the rotation barriers and competitive hydrogen bond energies (in gas phase and water solution) of 2 nitroresorcinol, 4,6 dinitroresorcinol and 2 nitrophenol in their neutral and deprotonated conformations. **Chemical Physics**, v. 282, p. 181–195, 2002.
- BURKE, K. Perspective on density functional theory. **arXiv:1201.3679v1[physics.chem - ph]**, 2012.
- BURSI, R.; LANKHORST, M.; FEIL, D. Uncoupled hartree-fock calculations of the polarizability and hyperpolarizabilities of nitrophenols. **Journal of Computational Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 545–562, 1995.

CHEN, E. C. M.; CHEN, E. S. D. **THE ELECTRON CAPTURE DETECTOR AND THE STUDY OF REACTIONS WITH THERMAL ELECTRONS**. 1st. ed. New Jersey: A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, 2004.

CHEN, P. C.; CHIEH, Y. C. Internal rotation and charge transfer study of 2-nitrophenol. **Chemical Physics Letters**, v. 372, p. 147–155, 2003.

CHEN, P. C.; LO, W.; TZENG, S. C. Molecular structures of mononitrophenols and their thermal decomposition tautomers. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 428, p. 257–266, 1998.

CHENG, L. T.; TAM, W.; STEVENSON, S. H.; MEREDITH, G. R.; RIKKEN, G.; MARDER, S. Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. methods and results on benzene and stilbene derivatives. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 26, p. 10631–10643, 1991.

COSSI, M.; REGA, N.; SCALMANI, G.; BARONE, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the c-pcm solvation model. **Journal of Computational Chemistry**, v. 24, p. 669–681, 2003.

DIXIT, V.; YADAV, R. Experimental ir and raman spectroscopy and dft methods based material characterization and data analysis of 2 nitrophenol. **Biochem Pharmacol**, v. 4, 2015.

ERNST, H. A.; WOLF, T. J. A.; SCHALK, O.; GONZÁLEZ-GARCÍA, N.; BOGUSLAVSKIY, A. E.; STOLOW, A.; OLZMANN, M.; UNTERREINER, A. N. Ultrafast dynamics ortho nitrophenol: An experimental and theoretical study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, p. 9225–9235, 2015.

ERSOZ, A.; DENIZLI, A.; SENER, I.; ATILIR, A.; DILTEMIZ, S.; SAY, R. Removal of phenolic compounds with nitrophenol-imprinted polymer based on $\pi - \pi$ and hydrogen-bonding interactions. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 173–179, 2004.

FABER, C.; BOULANGER, P.; ATTACCALITE, C.; DUCHEMIN, I. Excited states properties of organic molecules: from density functional theory to the gw and betheâsalpeter greenâs function formalisms. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 372, p. 20130271, 2016.

FLORES, F.; MARTÍNEZ, E. A. and J. I.; PIECZYRAK, B.; ORTEGA, J. On the organic energy gap problem. **JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER**, v. 25, p. 094007, 2013.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI,

J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSLOWSKI, J.; FOX, D. J. Gaussian 09 revision d.01. **Gaussian Inc. Wallingford CT**, 2009.

GIANTOMASSI, M.; STANKOVSKI, M.; SHALTAF, R.; GRUNING, M.; BRUNEVAL, F.; RINKE, P.; RIGNANESE, G. M. Electronic properties of interfaces and defects from many body perturbation theory: Recent developments and applications. **PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS B**, v. 248, p. 275–289, 2011.

GORDON, M. H.; POPLE, J. A. Mp2 energy evaluation by direct methods. **Chemical Physics Letters**, v. 153, p. 503–506, 1988.

GUTHMULLER, J. Assessment of td-dft and cc2 methods for the calculation of resonance raman intensities: Application to o-nitrophenol. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 7, p. 1082–1089, 2011.

HEINEKING, N.; DREIZLER, H. Nitrogen quadrupole coupling constants of nitrobenzene and o-nitrophenol. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 97, n. 5, p. 663–666, 1993.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864–B871, 1964.

IWASAKI, F.; KAWANO, Y. The crystal and molecular structure of o-nitrophenol. **Acta Crystallographica Section B**, v. 34, p. 1286–1290, 1978.

KANIS, D. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. quantum chemical aspects. **Chemical Reviews**, v. 94, p. 195–242, 1994.

KOBAYASHI, T.; NAGAKURA, S. Photoelectron spectra of nitrophenols and nitroanisoles. **J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.**, v. 6, p. 421–427, 1975.

KOHN, W.; SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.

KOVÁCS, A.; IZVEKOV, V.; KERESZTURY, G.; PONGOR, G. Vibrational analysis of 2-nitrophenol. a joint ft-ir, ft-raman and scaled quantum mechanical study. **Chemical Physics**, v. 238, p. 231–243, 1998.

LEAVELL, S.; JR, R. F. C. Microwave spectrum of 2-nitrophenol: Structure of the hydrogen bond. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 45, p. 428–442, 1973.

LIU, S.; DYKSTRA, C. Multipole polarizabilities and hyperpolarizabilities of ahn and a2hn molecules from derivative hartree-fock theory. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 1749–1754, 1987.

- MCMAHON, T. B.; KEBARLE, P. Intrinsic acidities of substituted phenols and benzoic acids determined by gas phase proton transfer equilibria. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 99, p. 2222–2230, 1977.
- MILLER, T. M.; BEDERSON, B. Electric-dipole polarizability measurements. **Advances in Atomic and Molecular Physics**, v. 25, p. 37–60, 1988.
- MOHAMED, F. S.; KHATER, W. A.; MOSTAFA, M. R. Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, p. 47–52, 2006.
- MOLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many electron systems. **PHYSICAL REVIEW**, v. 46, p. 618–622, 1934.
- MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional da densidade. **Química Nova**, v. 18, p. 44–55, 1995.
- MUSCAT, J.; WANDER, A.; HARRISON, N. M. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 342, p. 397–401, 2001.
- NAGAYA, M.; KUDOH, S.; NAKATA, M. Infrared spectrum and structure of the aci-nitro form of 2 nitrophenol in a low temperature argon matrix. **Chemical Physics Letters**, v. 427, p. 67–71, 2006.
- PASCHOAL, D.; COSTA, M. F.; JUNQUEIRA, G. M. A.; SANTOS, H. F. D. Gaussian basis sets for abinitio calculation of nlo properties of polyatomic molecules. **Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering**, v. 10, p. 225–242, 2010.
- PASCHOAL, D.; SANTOS, H. F. D. Computational protocol to predict hyperpolarizabilities of large p conjugated organic pushpull molecules. **Organic Electronics**, v. 28, p. 111–117, 2016.
- SADLEJ, A. Medium-size polarized basis-sets for high-level correlated calculations of molecular electric properties. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 53, p. 1995–2016, 1988.
- SADLEJ, A. Medium-size polarized basis-sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties .2. 2nd-row atoms - si through cl. **Theoretica Chimica Acta**, v. 79, p. 123–140, 1991.
- SADLEJ, A. Medium-size polarized basis-sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties .4. 3rd-row atoms - ge through br. **Theoretica Chimica Acta**, v. 81, p. 45–63, 1991.
- SADLEJ, A. Medium-size polarized basis-sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties .5. 4th-row atoms - sn through i. **Theoretica Chimica Acta**, v. 81, p. 339–354, 1992.
- SADLEJ, A. J.; URBAN, M. Medium-size polarized basis-sets for high-level-correlated calculations of molecular electric properties .3. alkali (li, na, k, rb) and alkaline-earth (be, mg, ca, sr) atoms. **Theochem-Journal of Molecular Structure**, v. 80, p. 147–171, 1991.

- SCHREIBER, V.; KOLL, A.; KULBIDA, A.; MAJERZ, I. Ir matrix isolation and mndo/pm3 studies of ortho-substituted phenols with intramolecular h-bonds. **Journal of Molecular Structure**, v. 348, p. 365–368, 1995.
- SEKINO, H.; BARTLETT, R. Molecular hyperpolarizabilities. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 3022–3037, 1993.
- SHAM, L. J.; SCHLUTER, M. Density-functional theory of the energy gap. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 51, p. 1888–1891, 1983.
- SPACKMAN, M. A. Accurate prediction of static dipole polarizabilities with moderately sized basis sets. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 7594–7603, 1989.
- SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRAL, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, p. 14–24, 2006.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **MODERN QUANTUM CHEMISTRY Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. 1st. ed. New York: DOVER PUBLICATIONS, 1996.
- THOMAS, M.; LATORRE, F.; MARQUETAND, P. Resonance raman spectra of ortho-nitrophenol calculated by real-time time-dependent density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 044101, 2013.
- TRAN, F.; BLAHA, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 102, p. 226401, 2009.
- URDANETA, J.; BERMÚDEZ, Y.; ARRIETA, F.; ROSALES, M.; CUBILLÁN, N.; HERNÁNDEZ, J.; CASTELLANO, O.; SOSCÚN, H. Theoretical study in gas phase of linear and nonlinear optical properties of the ortho, meta and para nitrophenol isomers. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 126, p. 27–37, 2010.
- WANG, Y.; WANG, H.; ZHANG, S.; PEI, K.; ZHENG, X.; PHILLIPS, D. L. Resonance raman intensity analysis of the excited state proton transfer dynamics of 2-nitrophenol in the charge-transfer band absorption. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 214506, 2006.
- WARD, J. F.; MILLER, C. K. Measurements of non-linear optical polarizabilities for 12 small molecules. **Physical Review A**, v. 19, p. 826–833, 1979.
- WILLETTS, A.; RICE, J. E.; BURLAND, D. M. Problems in the comparison of theoretical and experimental hyperpolarizabilities. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, p. 7590–7599, 1992.
- YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange correlation functional using the coulomb-attenuating method (camb3lyp). **Chemical Physics Letters**, v. 393, p. 51–57, 2004.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). **Chemical Physics Letters**, v. 393, p. 51–57, 2004.

YOUNG, D. C. **Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems**. 1st. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06 class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, p. 215–241, 2007.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four m06 class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, p. 215–241, 2008.

Apêndice A - oNF em fase gasosa

A figura A.1 apresenta a diferença absoluta nos comprimentos de ligação (em angstrom) e a diferença absoluta angular (grau) entre os valores experimentais e os calculados utilizando o método DFT/B3LYP associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Neste gráfico observa-se que todos os modelos apresentaram uma diferença absoluta de no máximo 0,030 angstrom. Esse máximo se deve principalmente à ligação O9-N8 seguida da ligação O7-C1 com as maiores diferenças comparadas às experimentais. No anel aromático e na ligação H12-C3, as diferenças com as medidas experimentais não ultrapassam 0,010 angstrom. As menores variações são observadas nas ligações C4-C3 e C6-C5.

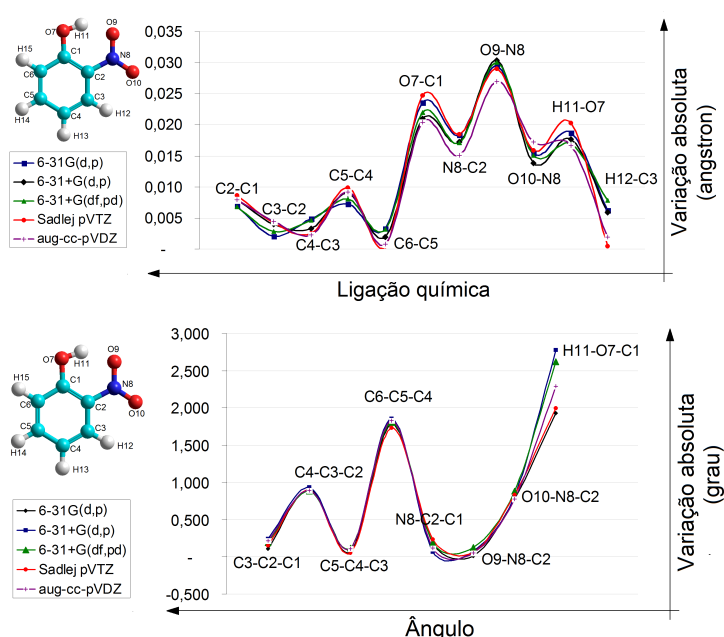


FIGURA A.1 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - B3LYP.

As maiores variações entre as bases é observada nas ligações C6-C5 e H12-C3. Em C6-C5 a base 6-31G(d,p) representa uma variação maior que a base 6-31+G(df,pd), porém muito próximas. A base que apresentou menor variação foi a Sadlej pVTZ. Na ligação H12-C3 ocorre uma inversão, isto é, a base 6-31+G(df,pd) representa uma variação maior que a observada com a utilização de 6-31G(d,p). Nas demais ligações, pode-se dizer que

a mudança de base tem pouco efeito nos resultados obtidos em relação ao experimental.

Já a diferença absoluta angular observada não ultrapassa 2,78 graus. Esse limitante é devido ao ângulo H11-O7-C1 utilizando a base 6-31+G(d,p). Também utilizando as bases 6-31+G(df,pd) e aug-cc-pVDZ, as variações ficam acima de 2 graus para H11-O7-C1. Já nos demais ângulos a diferença não ultrapassa 2 graus. As melhores estimativas são obtidas para os ângulos C5-C4-C3 e O9-N8-C2 com uma variação menor que 0,13 grau. Além disso, para C3-C2-C1 e N8-C2-C1 a variação é menor que 0,25 grau.

A maior diferença entre as bases é observada no ângulo O9-N8-C2 para as bases 6-31+G(df,pd) e 6-31+G(d,p). A menor variação é observada para 6-31G(d,p) para o ângulo O9-N8-C2. A segunda maior diferença ocorre na ligação N8-C2-C1 para as bases Sadlej pVTZ e 6-31+G(df,pd). Portanto, considerando todas as observações anteriores pode-se dizer que o melhor modelo químico é B3LYP/6-31G(d,p) para o cálculo dos comprimentos de ligação e ângulos apresentados.

O figura A.2 apresenta a diferença absoluta nos comprimentos de ligação (em angstrom) e a diferença absoluta angular (grau) entre os valores experimentais e os calculados utilizando o método M06-2X associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Nesta figura observa-se que todos os modelos apresentaram uma diferença absoluta de no máximo 0,030 angstrom, exceto para a ligação O10-N8 calculada utilizando a base aug-cc-pVDZ. A segunda maior diferença é observada em O7-C1 com uma variação de 0,027 angstrom. No anel aromático, as diferenças não ultrapassam 0,08 angstrom. As menores variações são observados em C2-C1 e C3-C2.

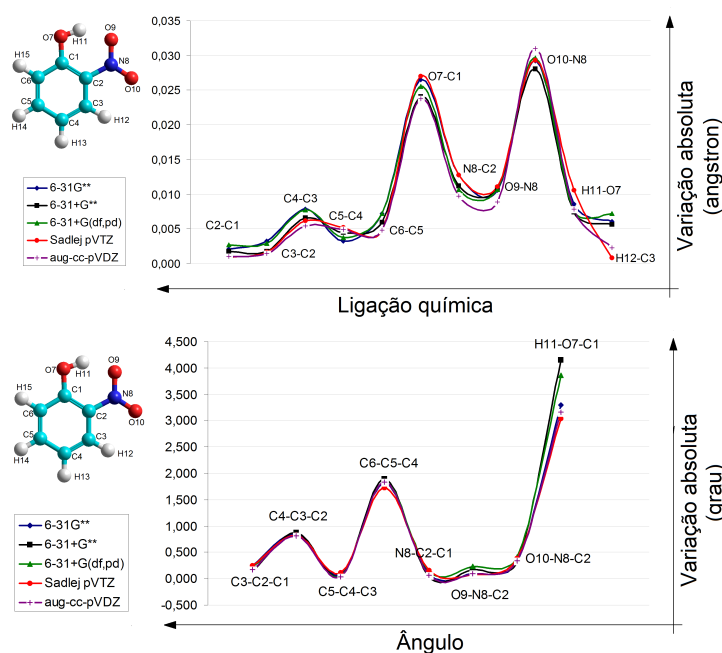


FIGURA A.2 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - M06-2X.

As maiores variações entre as bases é observada nas ligações C2-C1 e H12-C3. Em

C2-C1 a base 6-31+G(df,pd) apresenta uma variação maior que a base 6-31G(d,p). A base que apresentou menor variação foi a Sadlej pVTZ para C2-C1 e H12-C3. Na ligação H12-C3, a base 6-31+G(df,pd) tem maior variação que a base 6-31G(d,p). Nas demais ligações, pode-se dizer que a mudança de base tem pouco efeito nos resultados obtidos em relação ao experimental, como em B3LYP.

As maiores diferenças observadas para a variação absoluta angular variam entre 3,04 e 4,14 graus para o ângulo H11-O7-C1. Os demais ângulos diferem do experimental em menos de 2 graus. As melhores estimativas são obtidas para os ângulos C3-C2-C1, C5-C4-C3, N8-C2-C1 e O9-N8-C2, todos apresentam um diferença com o experimental menor que 0,25 grau.

A maior diferença entre as bases é observada no ângulo N8-C2-C1 quando as bases Sadlej pVTZ e 6-31+G(df,pd) são utilizadas. A menor variação é observada para 6-31+G(d,p) em N8-C2-C1. Tem-se que a base Sadlej pVTZ também apresenta a maior variação no ângulo C5-C4-C3, além disso a base 6-31G(d,p) apresenta uma variação maior que a obtida por aug-cc-pVDZ ou 6-31+G(d,p) para o mesmo ângulo. Uma inversão é observada em O9-N8-C2 onde a base 6-31+G(df,pd) representa uma diferença maior que Sadlej pVTZ quando utilizada.

O gráfico de linha A.3 apresenta a diferença absoluta dos comprimentos de ligação (angstrom) e a diferença absoluta dos ângulos (graus) entre os valores experimentais e calculados mantendo fixa a base 6-31+G(df,pd) e variando os métodos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2. Nota-se que nos comprimentos de ligação onde o método B3LYP apresenta melhores resultados, exceto nas ligações N8-C2 e H12-C3, os métodos CAM-B3LYP e M06-2X resultam no contrário. Já o método MP2 apesar de mostrar-se como melhor opção, devido a obtenção de dados com maior proximidade em relação aos dados experimentais, ainda a ligação H12-C3 é a pior representação entre todas produzidas na utilização dos demais métodos.

As variações que se destacam ocorrem nas ligações C2-C1, C5-C4 onde B3LYP apresenta a maior variação que os outros métodos. Também se destacam as variações observadas nas ligações C4-C3 e C6-C5 obtidas com o método CAM-B3LYP.

Pode-se notar que o método MP2 fornece a maior variação em relação ao dado experimental para o ângulo C6-C5-C4, aproximadamente 2,36 graus. No entanto, MP2 fornece a melhor representação em C4-C3-C2 com uma diferença de 0,53 grau em relação ao experimental. Nota-se que a maior diferença total é fornecida pelo método M06-2X para o ângulo H11-O7-C1, aproximadamente 3,86 graus. Exceto para MP2, os valores fornecidos pelos métodos foram por volta de 0,11 grau de diferença em relação ao experimental para o ângulo C5-C4-C3. A diferença encontrada no cálculo do ângulo N8-C2-C1 não ultrapassa 0,26 grau e para O9-N8-C2, todos os métodos apresentaram valores abaixo de

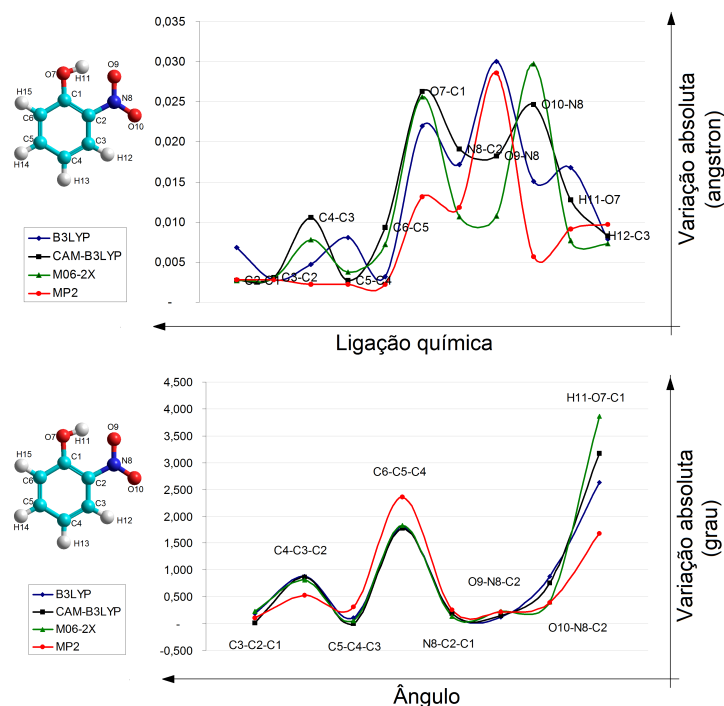


FIGURA A.3 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - 6-31+G(df, pd).

0,22 grau. Também, para o ângulo C3-C2-C1 a diferença obtida foi de 0,23 grau, sendo o método M06-2X responsável pelo limitante superior da variação.

Destacam-se as diferenças, entre um método e outro, a variação observada no ângulo C5-C4-C3 em que o método MP2 apresenta uma variação expressiva contra a apresentada por CAM-B3LYP e, a variação observada no ângulo C3-C2-C1 tem-se que o funcional M06-2X resulta em uma diferença maior que CAM-B3LYP. Apesar de CAM-B3LYP ter apresentado menores variações nos ângulos citados anteriormente, no geral, pode-se afirmar que B3LYP fornece os melhores resultados. Isto é, B3LYP apresenta a menor variação com relação aos dados experimentais, considerando ligações e ângulos calculados.

O gráfico de linha A.4 apresenta a diferença absoluta dos comprimentos de ligação (angstrom) e a diferença absoluta dos ângulos (graus) entre os valores experimentais e calculados mantendo fixa a base Sadlej pVTZ e variando os métodos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2. Novamente nota-se que nos comprimentos de ligação onde o método B3LYP apresenta melhores resultados, exceto na ligação N8-C2, os métodos CAM-B3LYP e M06-2X resultam no contrário. Já o método M06-2X apesar de mostrar-se como melhor opção, devido a obtenção de dados com maior proximidade em relação aos dados experimentais, ainda a ligação O10-N8 tem a pior estimativa entre todos produzidos na utilização dos demais métodos.

Destacam-se duas ligações, a saber C2-C1 e C6-C5, pois nestas ligações ocorrem as maiores variações entre os métodos. Principalmente, nota-se que o funcional B3LYP representa a maior variação entre os métodos enquanto CAM-B3LYP a menor. Porém, na

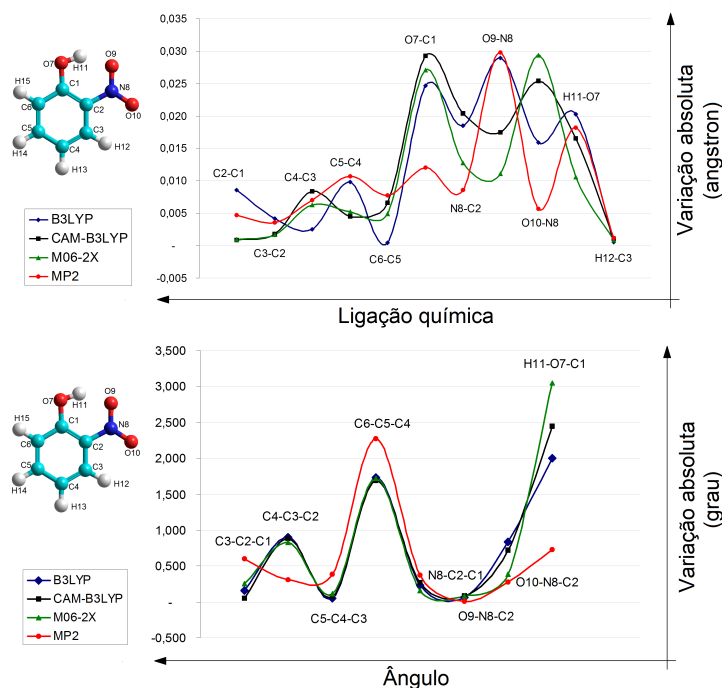


FIGURA A.4 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - Sadlej pVTZ.

ligação C6-C5, B3LYP resulta em um valor muito próximo do experimental ao contrário de MP2.

Pode-se notar que o método MP2 fornece a maior variação em relação ao dado experimental e os outros métodos para o ângulo C6-C5-C4 e C3-C2-C1, aproximadamente 2,27 graus e 0,6 grau, respectivamente. No entanto, MP2 fornece a melhor representação em C4-C3-C2 com uma diferença de 0,3 grau em relação ao experimental e, 0,7 grau para o ângulo O10-N8-C2. Nota-se que a maior diferença total é fornecida pelo método M06-2X para o ângulo H11-O7-C1, aproximadamente 3 graus. Exceto para MP2, os valores fornecidos pelos métodos foram por volta de 0,11 grau de diferença em relação ao experimental para o ângulo C5-C4-C3. A diferença encontrada no cálculo do ângulo N8-C2-C1 não ultrapassa 0,37 grau e para O9-N8-C2, todos os métodos apresentaram valores abaixo de 0,08 grau. Também, para o ângulo C3-C2-C1 a diferença obtida foi de 0,6 grau, sendo o método MP2 responsável pelo limitante superior da variação.

Nos ângulos C3-C2-C1, C5-C4-C3 e O9-N8-C2 o método MP2 apresenta as maiores diferenças para os dois primeiros ângulos citados e, a menor diferença para o terceiro. O funcional CAM-B3LYP também representa muito bem o ângulo C3-C2-C1 e, para o ângulo C5-C4-C3, o funcional B3LYP se destaca.

Já o gráfico de linha A.5 apresenta a diferença absoluta dos comprimentos de ligação (angstrom) e a diferença absoluta dos ângulos (graus) entre os valores experimentais e calculados mantendo fixa a base aug-cc-pVDZ e variando os métodos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2. Nota-se que nos comprimentos de ligação onde o método B3LYP

apresenta melhores resultados, exceto na ligação N8-C2, os métodos CAM-B3LYP e M06-2X resultam no contrário também para a base aug-cc-pVDZ. O método MP2 apresentou bons resultados nas ligações O7-C1, N8-C2 e O10-N8. Assim, no geral, o método MP2 apresenta a menor variação com relação aos dados experimentais, considerando ligações e ângulos calculados.

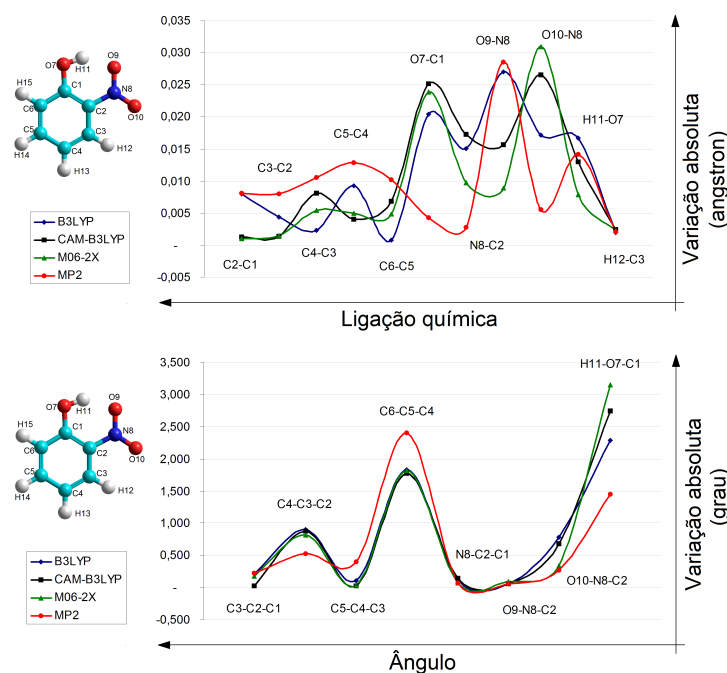


FIGURA A.5 – Variação absoluta dos comprimentos de ligação e angular - aug-cc-pVDZ.

Pode-se notar que o método MP2 fornece a maior variação em relação ao dado experimental para o ângulo C6-C5-C4, aproximadamente 2,4 graus. No entanto, MP2 fornece a melhor representação em C4-C3-C2 com uma diferença de 0,5 grau em relação ao experimental. Nota-se que a maior diferença total é fornecida pelo método M06-2X para o ângulo H11-O7-C1, aproximadamente 3,1 graus. Exceto para MP2, os valores fornecidos pelos métodos foram por volta de 0,11 grau de diferença em relação ao experimental para o ângulo C5-C4-C3. A diferença encontrada no cálculo do ângulo N8-C2-C1 não ultrapassa 0,14 grau e para O9-N8-C2, todos os métodos apresentaram valores abaixo de 0,09 grau. Também, para o ângulo C3-C2-C1 a diferença obtida foi de 0,22 grau, sendo o método MP2 responsável pelo limitante superior da variação.

Apesar de CAM-B3LYP ter apresentado poucas variações, no geral, pode-se afirmar que MP2 fornece os melhores resultados. Isto é, MP2 apresenta a menor variação com relação aos dados experimentais, considerando ligações e ângulos calculados.

As frequências vibracionais harmônicas são apresentadas nas tabelas A.1 e A.2. Nesta tabela os fatores de escala não foram considerados. Os métodos estudados foram B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2 associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Como já tratado anteriormente, o critério de discussão dos resultados se baseia no número de frequências que diferem do experimental em 20 cm^{-1} . Isto é, os métodos que apresentam o menor e o maior número de frequências com diferença maior que 20 cm^{-1} são discutidos com maior diligência. Neste caso, destaca-se o método B3LYP que forneceu, em geral, o menor número de frequências com diferença maior que 20 cm^{-1} . Em segundo lugar está o método MP2 associado às bases Sadlej pVTZ ou aug-cc-pVDZ. Os métodos que apresentaram maior variação foram M06-2X e CAM-B3LYP associado às bases Sadlej pVTZ ou aug-cc-pVDZ. No entanto, com a utilização dos fatores de escala, disponíveis para alguns dos métodos estudados, percebe-se uma maior proximidade dos valores calculados com os dados experimentais e, isto faz com que o número de frequências com diferença maior que 20 cm^{-1} diminua e a classificação da utilidade do método melhore. É o caso do modelo químico CAM-B3LYP/6-31G(d,p) que sem o fator de escala apresentou 27 frequências com diferença maior que 20 cm^{-1} e, após a utilização do fator de escala esse número passa a ser 8. Assim, o estudo admitindo-se os fatores de escala mostra-se relevante.

TABELA A.1 – Frequências vibracionais em cm^{-1} (calculadas com os métodos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2).

Modelo químico	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
B3LYP/6-31G(d,p)	88	149	254	291	382	434	440	538	555	571	684	697	749	780	791	836	875	880	975	998
B3LYP/6-31+G(d,p)	85	148	250	286	378	432	436	537	552	569	681	690	737	779	785	832	874	878	979	1001
B3LYP/6-31+G(df,pd)	85	148	250	286	376	431	435	537	550	567	679	690	732	786	793	831	876	878	988	1009
B3LYP/Sadlej pVTZ	89	152	256	292	382	439	444	551	553	568	681	721	777	807	832	835	886	927	1047	1049
B3LYP/aug-cc-pVDZ	85	150	252	290	380	436	438	542	549	568	680	714	763	793	814	832	875	884	979	1007
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	86	152	258	296	388	441	443	547	563	579	694	711	765	768	805	855	893	896	1001	1023
CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)	82	151	254	292	384	439	439	547	560	577	691	705	748	766	799	851	892	893	1003	1026
CAM-B3LYP/6-31+G(df,pd)	82	151	254	291	382	438	439	547	558	575	689	705	746	780	802	849	892	896	1013	1035
CAM-B3LYP/Sadlej pVTZ	87	155	260	298	388	442	451	560	561	576	691	733	793	813	836	853	901	945	1063	1070
CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ	83	153	256	295	386	439	445	552	557	575	690	728	778	794	821	849	891	903	1002	1032
M06-2X/6-31G(d,p)	81	149	256	286	377	436	437	542	559	574	690	704	738	766	804	856	891	898	994	1015
M06-2X/6-31+G(d,p)	77	147	251	285	376	430	434	541	558	572	686	687	721	755	795	853	888	895	996	1016
M06-2X/6-31+G(df,pd)	77	148	251	272	369	430	433	542	554	568	684	687	731	757	799	851	893	894	1007	1027
M06-2X/Sadlej pVTZ	81	151	257	290	379	437	445	553	558	573	697	729	767	789	829	862	912	936	1059	1063
M06-2X/aug-cc-pVDZ	81	150	255	288	378	436	440	546	555	571	687	722	768	773	821	851	898	900	996	1018
MP2/6-31G(d,p)	53	142	198	294	320	381	425	430	499	549	574	682	684	705	765	833	835	878	904	918
MP2/6-31+G(d,p)	33	137	235	290	377	395	427	489	532	548	571	635	679	691	758	828	831	876	910	920
MP2/6-31+G(df,pd)	43	140	239	288	375	402	431	497	547	570	612	669	684	712	748	817	835	879	894	898
MP2/Sadlej pVTZ	60	143	242	298	383	407	433	461	543	553	565	671	726	752	780	821	848	867	921	955
MP2/aug-cc-pVDZ	62	145	249	289	374	426	426	514	540	562	612	669	728	738	778	819	849	864	925	939

TABELA A.2 – Frequências vibracionais em cm^{-1} (calculadas com os métodos B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X e MP2).

Modelo químico	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
B3LYP/6-31G(d,p)	1054	1110	1166	1189	1242	1312	1337	1385	1435	1507	1529	1618	1637	1684	3196	3216	3224	3245	3407
B3LYP/6-31+G(d,p)	1050	1105	1162	1186	1233	1296	1323	1377	1420	1493	1517	1593	1626	1669	3196	3215	3221	3241	3431
B3LYP/6-31+G(df,pd)	1048	1103	1158	1182	1229	1290	1320	1371	1414	1487	1510	1583	1619	1661	3185	3205	3212	3232	3410
B3LYP/Sadlej pVTZ	1108	1139	1156	1177	1232	1295	1328	1373	1429	1488	1509	1589	1631	1670	3170	3195	3201	3223	3388
B3LYP/aug-cc-pVDZ	1047	1098	1154	1176	1230	1288	1323	1367	1423	1486	1505	1586	1626	1664	3187	3206	3212	3234	3414
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	1070	1126	1177	1200	1255	1332	1370	1404	1456	1533	1559	1673	1676	1733	3222	3242	3249	3268	3495
CAM-B3LYP/6-31+G(d,p)	1066	1121	1173	1197	1245	1318	1354	1396	1440	1521	1546	1649	1666	1715	3221	3240	3246	3264	3524
CAM-B3LYP/6-31+G(df,pd)	1064	1119	1170	1194	1241	1313	1348	1389	1433	1514	1539	1638	1658	1706	3209	3230	3236	3255	3496
CAM-B3LYP/Sadlej pVTZ	1122	1159	1165	1189	1246	1322	1357	1395	1445	1516	1539	1645	1669	1716	3194	3220	3225	3246	3467
CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ	1062	1114	1164	1187	1243	1310	1354	1389	1440	1514	1534	1641	1665	1708	3211	3231	3236	3256	3493
M06-2X/6-31G(d,p)	1070	1120	1171	1194	1242	1330	1362	1406	1466	1527	1558	1676	1693	1753	3211	3239	3247	3253	3580
M06-2X/6-31+G(d,p)	1068	1117	1167	1193	1233	1319	1349	1399	1453	1517	1547	1665	1678	1732	3210	3237	3245	3250	3605
M06-2X/6-31+G(df,pd)	1063	1112	1161	1186	1223	1314	1339	1389	1445	1509	1539	1657	1667	1721	3197	3224	3232	3239	3566
M06-2X/Sadlej pVTZ	1119	1137	1163	1193	1241	1325	1354	1401	1452	1517	1541	1665	1680	1730	3169	3221	3227	3232	3551
M06-2X/aug-cc-pVDZ	1064	1111	1157	1184	1235	1315	1352	1399	1453	1512	1536	1666	1674	1725	3199	3228	3239	3242	3564
MP2/6-31G(d,p)	1073	1119	1184	1208	1260	1327	1387	1416	1492	1535	1547	1668	1693	1768	3267	3285	3291	3310	3619
MP2/6-31+G(d,p)	1068	1114	1178	1203	1250	1309	1367	1398	1488	1522	1535	1656	1679	1740	3262	3279	3285	3301	3609
MP2/6-31+G(df,pd)	1066	1115	1173	1191	1248	1319	1368	1401	1489	1520	1531	1657	1678	1742	3253	3271	3277	3292	3578
MP2/Sadlej pVTZ	1045	1088	1154	1169	1233	1302	1368	1386	1495	1501	1512	1642	1657	1727	3177	3212	3220	3243	3468
MP2/aug-cc-pVDZ	1047	1091	1153	1168	1229	1286	1352	1382	1483	1493	1500	1634	1649	1719	3215	3232	3239	3254	3508

Todos os espectros apresentados a seguir são comparados com o espectro experimental obtido por (ANDO, 2005) na fase sólida.

A figura A.6 apresenta os espectros IR e Raman calculados com o método CAM-B3LYP associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Nota-se, pela figura A.6, que o modelo químico CAM-B3LYP/6-31G(d,p) produz um espectro diferenciado, principalmente no final da faixa de absorção ($1570\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$). As demais bases apresentaram espectros com leve deslocamento à direita com relação àquele obtido por meio da base 6-31G(d,p). Além disso, observa-se que as maiores diferenças se encontram na faixa $660\text{-}920\text{ cm}^{-1}$, onde ocorrem uniões de picos e mudanças nas intensidades. Os resultados obtidos na utilização das bases 6-31+G(d,p) e aug-cc-pVDZ são similares, no entanto nota-se que o espectro obtido por aug-cc-pVDZ está levemente mais deslocado para a esquerda no início da faixa de absorção.

A figura A.7 apresenta os espectros IR e Raman calculados com o método M06-2X associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Em comparação com o experimental, a maioria dos picos tiveram um deslocamento à esquerda, porém deve-se lembrar que os dados experimentais foram obtidos de oNF na fase sólida, diferentemente dos espectros calculados de oNF em fase gasosa. Porém, os espectros são similares como era de se esperar. No caso dos espectros calculados com os métodos CAM-B3LYP e M06-2X, características análogas podem ser observadas, em relação às mudanças de base, àquelas encontradas nos espectros IR e Raman calculados com o método B3LYP associado à base 6-31G(d,p). Devido aos deslocamentos, na faixa de $920\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ não é observado picos nos espectros Raman calculados com os métodos CAM-B3LYP e M06-2X. Apesar de bastante discretos, picos de absorção na mesma faixa de $920\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ nos espectros de IR obtidos pela utilização dos métodos CAM-B3LYP e M06-2X já podem ser observados.

O efeito método mantendo fixas as bases 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ é apresentado nas seguintes figuras: A.8 a A.10.

Pode-se notar na figura A.8 uma aproximação dos picos no intervalo de frequência $660\text{ a }790\text{ cm}^{-1}$ para os métodos DFT. Como o método MP2 mostrou a característica de deslocar o espectro para a direita, nesse mesmo intervalo há uma concentração maior de picos de absorção. Isso se repete para frequências maiores também.

O que foi discutido até então pode ser reforçado observando as figuras A.9 e A.10.

Os desvios devem ser atribuídos aos diferentes conjuntos de modelos químicos que levam em consideração diferentes características da molécula. As diferenças observadas com os funcionais são maiores que com as mudanças de base. Portanto, considerando toda a discussão anterior, é visto que há menores desvios devido às diferenças de base e,

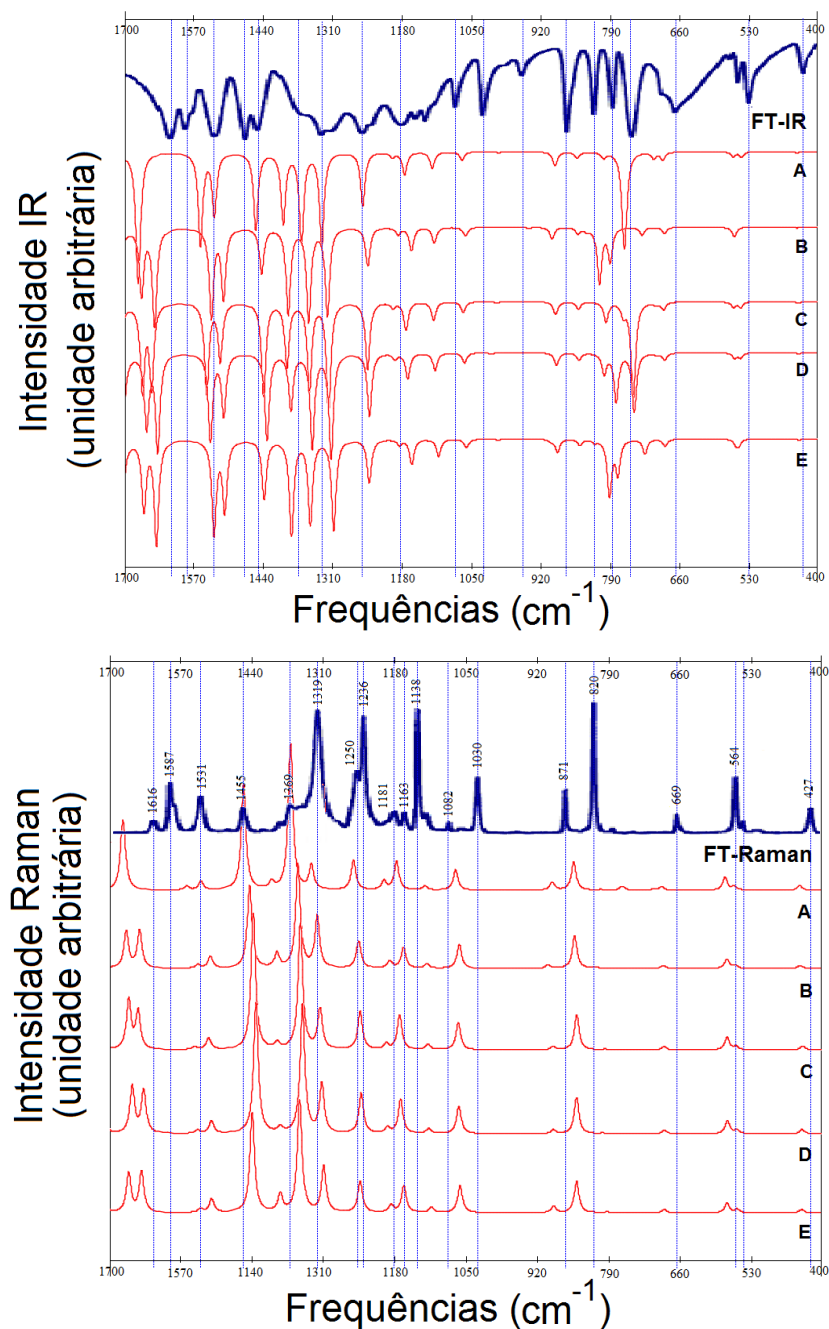


FIGURA A.6 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - CAM-B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) Sadlej pVTZ, (C) 6-31+G(d,p), (D) 6-31+G(df,pd) e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

a escolha do funcional fornece maior influência no que diz respeito ao cálculo de espectros IR e Raman.

A figura A.11 apresenta espectros UV-Vis de oNF em fase gasosa calculados mantendo fixas as bases 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ, respectivamente.

Na primeira figura pode-se notar dois picos evidentes com uma separação entre eles de aproximadamente 40 nm, exceto para o espectro calculado com o método MP2. Os

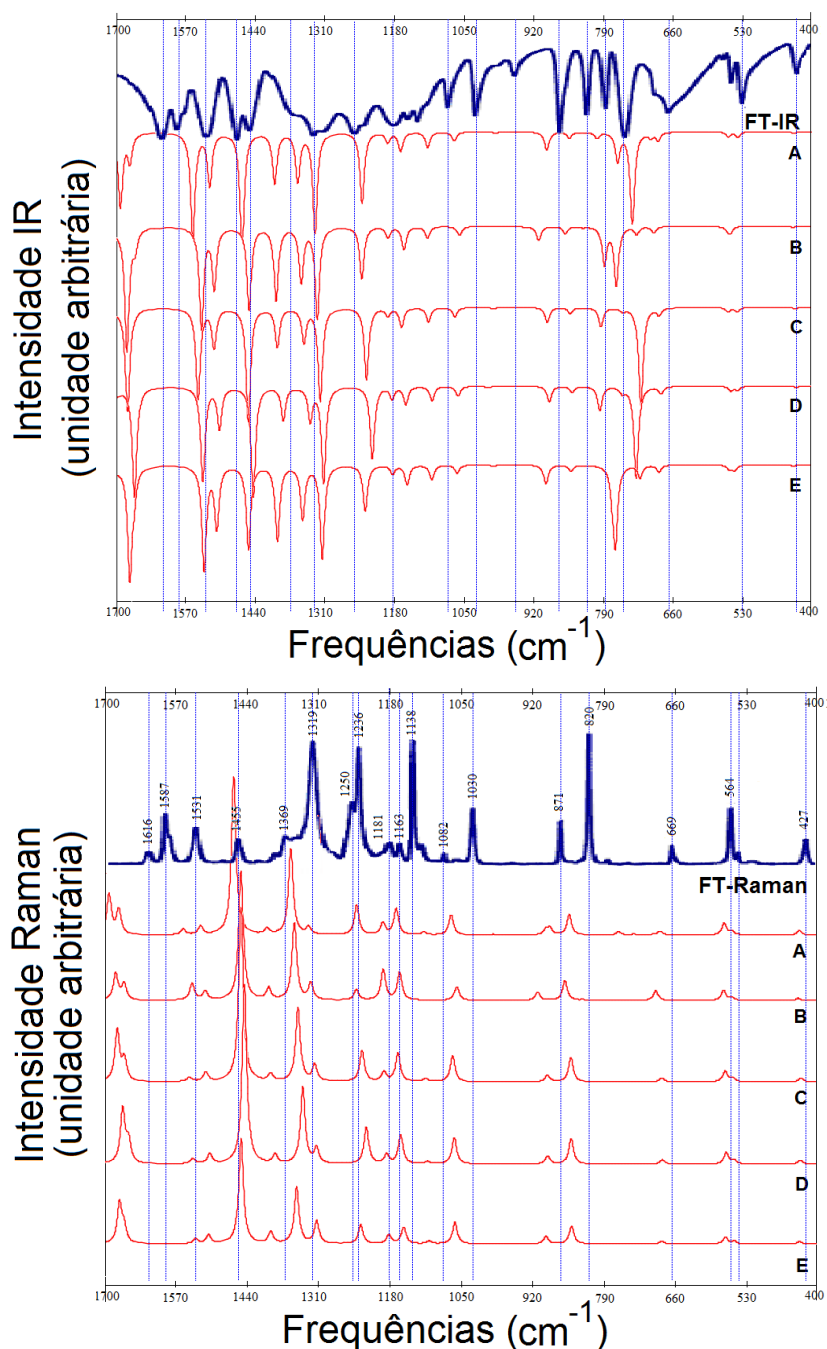


FIGURA A.7 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) Sadlej pVTZ, (C) 6-31+G(d,p), (D) 6-31+G(df,pd) e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

resultados serão comparados considerando primeiro o espectro eletrônico (UV-Vis) do oNF em meio aquoso ácido experimental, presente na figura e, em seguida, uma comparação usando o espectro de oNF em fase gasosa apresentado no artigo de (ERNST *et al.*, 2015). Todos os métodos apresentaram um intervalo de absorção menor em relação ao espectro de oNF em meio aquoso ácido. Também, há um deslocamento à esquerda, nesta ordem B3LYP<CAM-B3LYP<M06-2X<MP2. Observa-se que o método B3LYP apresentou um espectro mais próximo do experimental de (ANDO, 2005) e com maior espaçamento entre

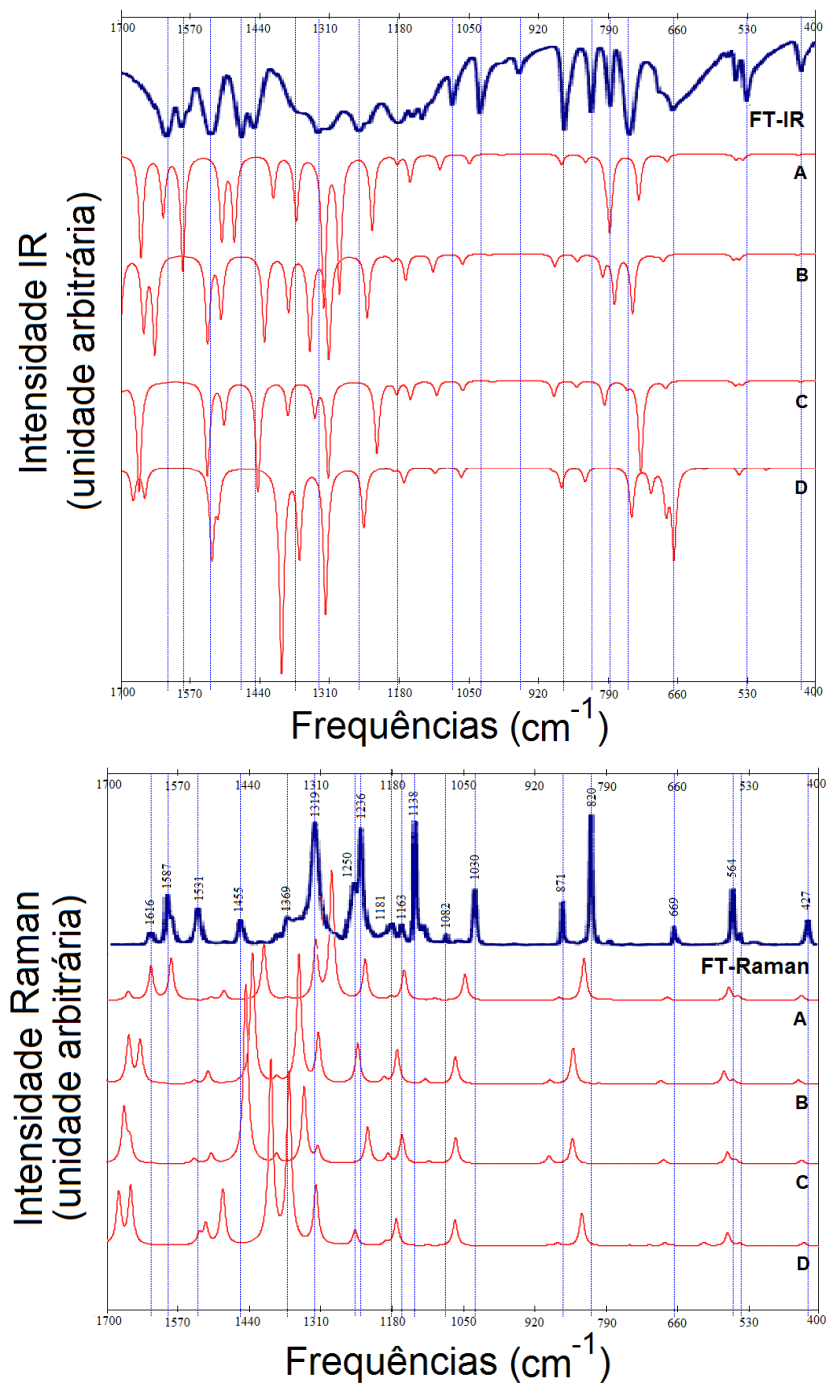


FIGURA A.8 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(df,pd): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

os picos que os demais. Além disso, o método MP2 apresentou uma inversão de intensidade do primeiro para o segundo pico. Comparando com o espectro de absorção de oNF em fase gasosa, calculado por (ERNST *et al.*, 2015), onde os picos de absorção se encontram em aproximadamente 210, 260 e 330 nm, ainda tem-se o método B3LYP como a melhor opção. Porém, somente para B3LYP nota-se um deslocamento para a direita dos picos em 270 e 350 nm (aproximadamente) em relação ao experimental em fase gasosa, os outros

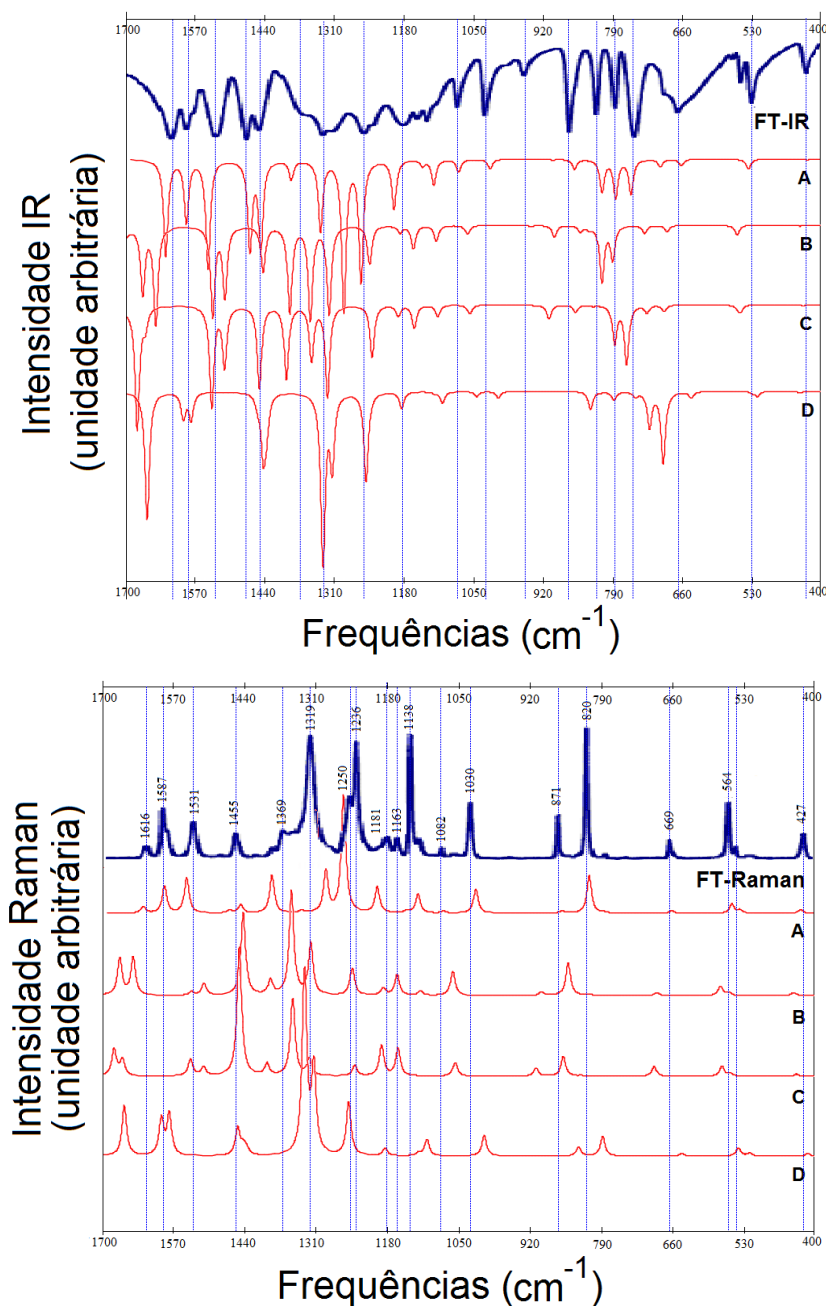


FIGURA A.9 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - Sadlej pVTZ: (A) B3LYP (0,972), (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2 (0,962); FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

métodos apresentam espectros com deslocamentos para a esquerda. O efeito método é bastante intenso principalmente quando o método MP2 é utilizado. No entanto, isto se deve ao fato de se calcular a absorção utilizando puramente o método HF, disponível para o cálculo. Além das diferenças observadas nas posições dos picos de absorção, nota-se uma diminuição nas intensidades conforme os potenciais de troca e correlação nas metodologias se expandem.

O efeito método observado nas duas figuras seguintes é análogo. Nota-se apenas um

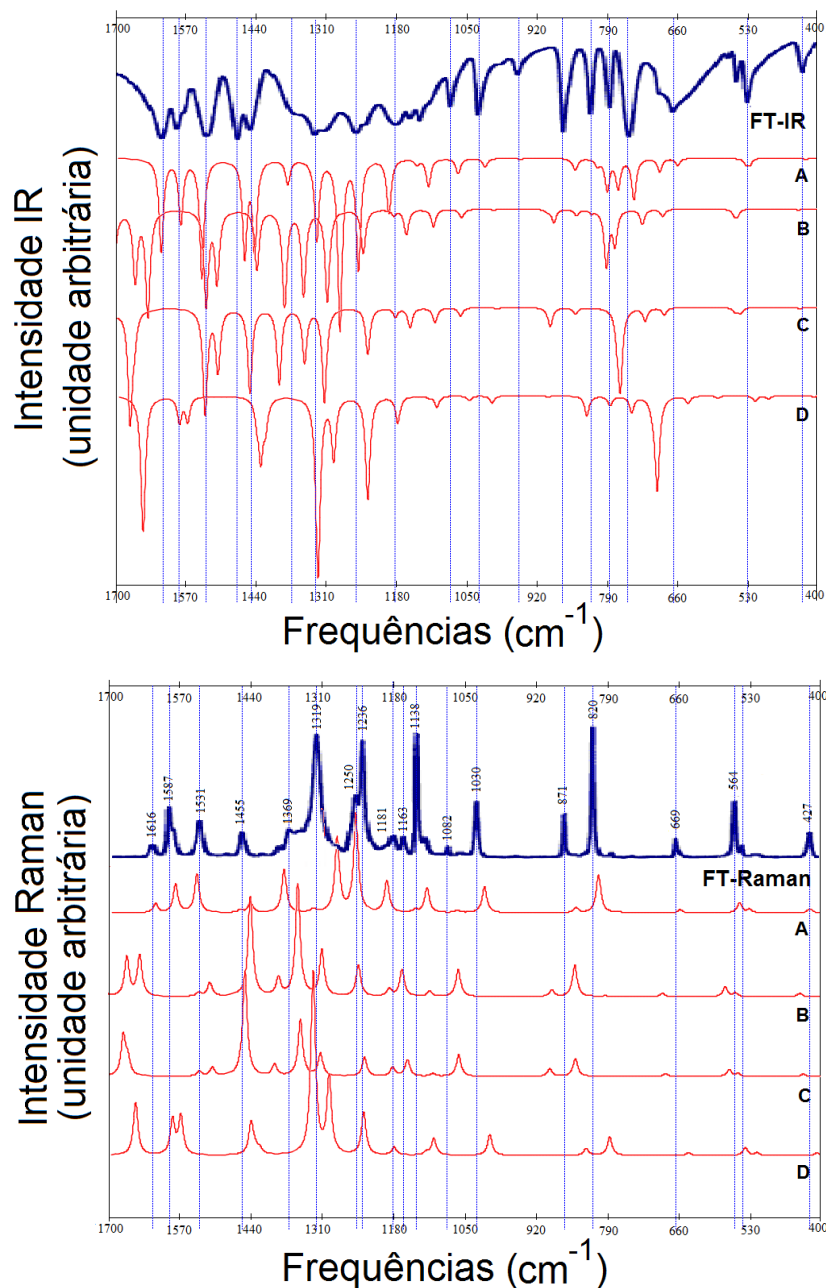


FIGURA A.10 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - aug-cc-pVDZ: (A) B3LYP (0,97), (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2 (0,959); FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

leve deslocamento dos espectros para a direita. Consequentemente, quando B3LYP é utilizado, o primeiro pico fica mais visível na figura e, percebe-se uma aproximação ainda maior dos resultados obtidos em relação ao obtido por (ANDO, 2005). No entanto, o pico próximo a 351 nm calculado, e o experimental em meio aquoso ácido, apresentam um deslocamento mais intenso à direita em relação ao experimental de oNF em fase gasosa obtido por (ERNST *et al.*, 2015).

A figura A.12 mostra o espectro eletrônico (UV-Vis) de oNF em meio aquoso ácido,

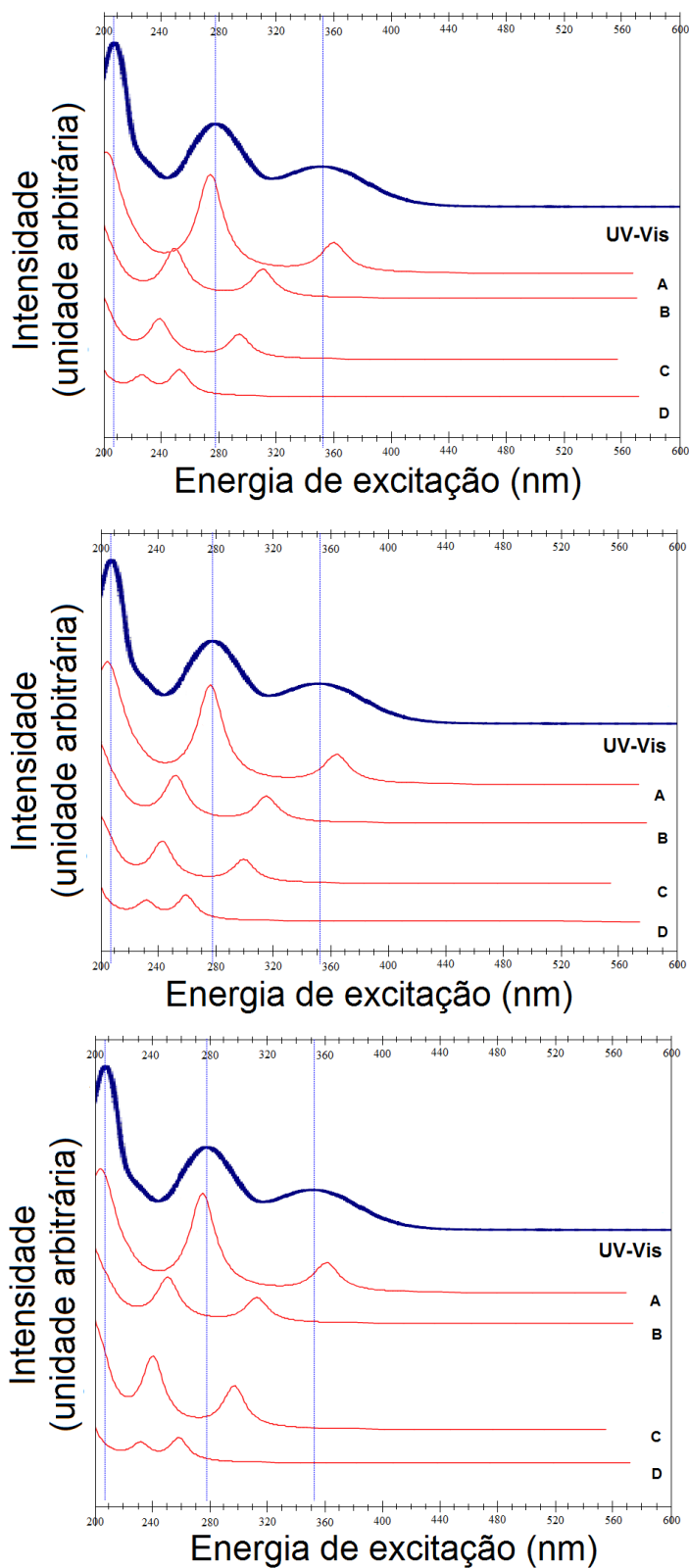


FIGURA A.11 – Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

(ANDO, 2005), e espectros (UV-Vis) calculados com o método CAM-B3LYP e o método M06-2X associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Estas figuras mostram os efeitos causados nos espectros devido à mudança de base.

Ao fixar o método CAM-B3LYP e variar as bases, observa-se que o pico próximo a 210 nm, não aparece em nenhum dos espectros calculados, como mostra a figura A.12. Além disso, observa-se que as bases não alteram significativamente os espectros de UV-Vis. A maior diferença está na utilização da base 6-31G(d,p) que tem maior deslocamento para a esquerda que os espectros produzidos usando as demais bases.

Pode-se confirmar que a mudança de base não influencia fortemente os resultados. Portanto, os maiores desvios devem ser atribuídos aos diferentes métodos que levam em consideração diferentes características da molécula em sua implementação. É visto que a escolha do método exerce maior influência sobre os resultados que a mudança nas bases adotadas.

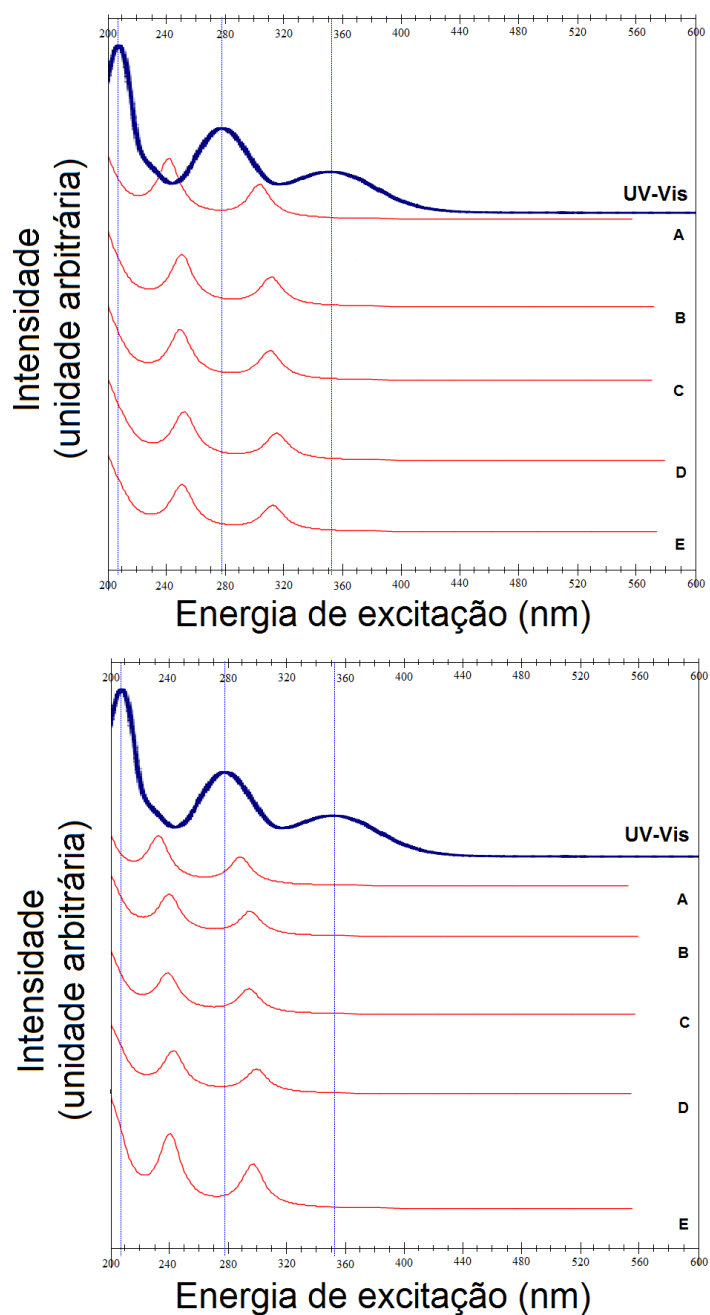


FIGURA A.12 – Efeito base sobre os espectros UV-Vis - CAM-B3LYP e M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

Apêndice B - oNF em solução aquosa

Como antes os espectros apresentados a seguir são comparados com o espectro experimental obtido por (ANDO, 2005) na fase sólida.

A figura B.1 apresenta os espectros IR e Raman calculados com o método CAM-B3LYP associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Pela figura B.1, nota-se que o modelo químico CAM-B3LYP/A produz um espectro diferente dos demais, principalmente no final da faixa de absorção ($1570-1700\text{ cm}^{-1}$). Se considerado fator de escala, tem-se que o espectro se deslocaria para a direita e melhoraria sua proximidade com o espectro experimental. As demais bases apresentaram espectros com leve deslocamento à direita com relação àquele obtido por meio da base A=6-31G(d,p). Além disso, observa-se que as maiores diferenças se encontram na faixa $660-920\text{ cm}^{-1}$, onde ocorrem uniões de picos e mudanças nas intensidades. Em geral, os espectros calculados estão deslocados para a esquerda com relação ao experimental e, em geral, o efeito base exerce pouca influência sobre os resultados.

A figura B.2 apresenta os espectros IR e Raman calculados com o método M06-2X associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Em comparação com o experimental, a maior parte dos picos tiveram um deslocamento à esquerda, porém deve-se considerar que os dados experimentais são obtidos de oNF na fase sólida, diferentemente dos espectros calculados de oNF em solução aquosa. Todavia, os espectros são similares como precisaria ser por se tratar da mesma molécula. Características análogas podem ser percebidas no caso dos espectros calculados com os métodos CAM-B3LYP e M06-2X em relação às mudanças de base, referente àquelas encontradas nos espectros IR e Raman calculados com o método B3LYP, ver no capítulo 3 (Análise em solução aquosa). Na extensão de $920-1050\text{ cm}^{-1}$ pode-se observar picos com intensidades reduzidas, nos espectros IR e nos espectros Raman calculados com os métodos CAM-B3LYP e M06-2X em solução aquosa. Esta observação não foi possível em fase gasosa.

Com a reotimização da estrutura em solução aquosa geralmente ocorre um deslocamento para a direita e algumas mudanças nas intensidades, porém sutis. Estas alterações são ainda mais discretas no caso dos espectros Raman. Os espectros que mais sofrem mo-

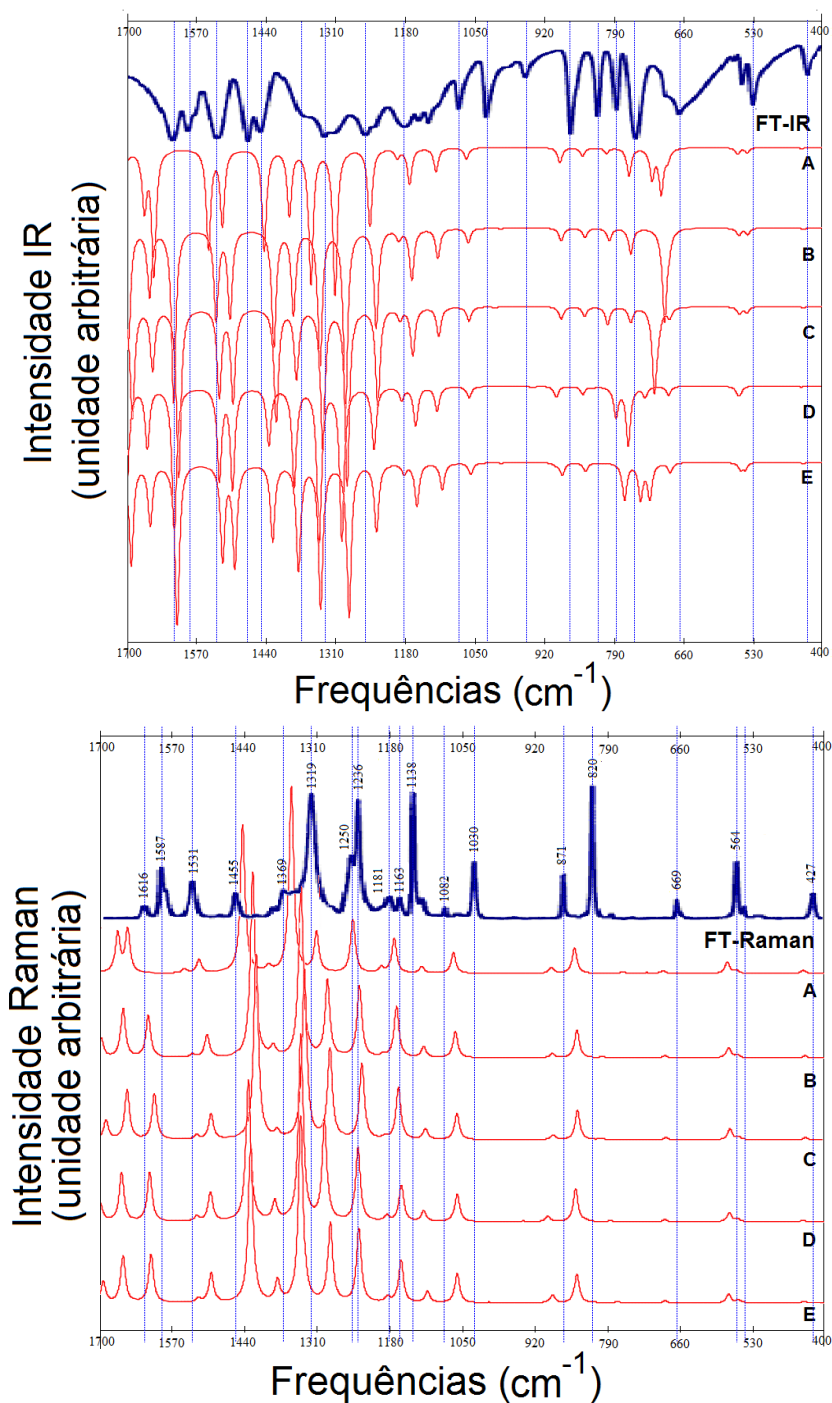


FIGURA B.1 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - CAM-B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

dificações são os obtidos pela utilização da base 6-31G(d,p), onde além dos deslocamentos, ocorre também uma separação ou união de picos no final da faixa de frequências.

O efeito método mantendo fixas as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ é apresentado nas seguintes figuras: B.3, B.4 e B.5 sobre os espectros IR e os espectros Raman.

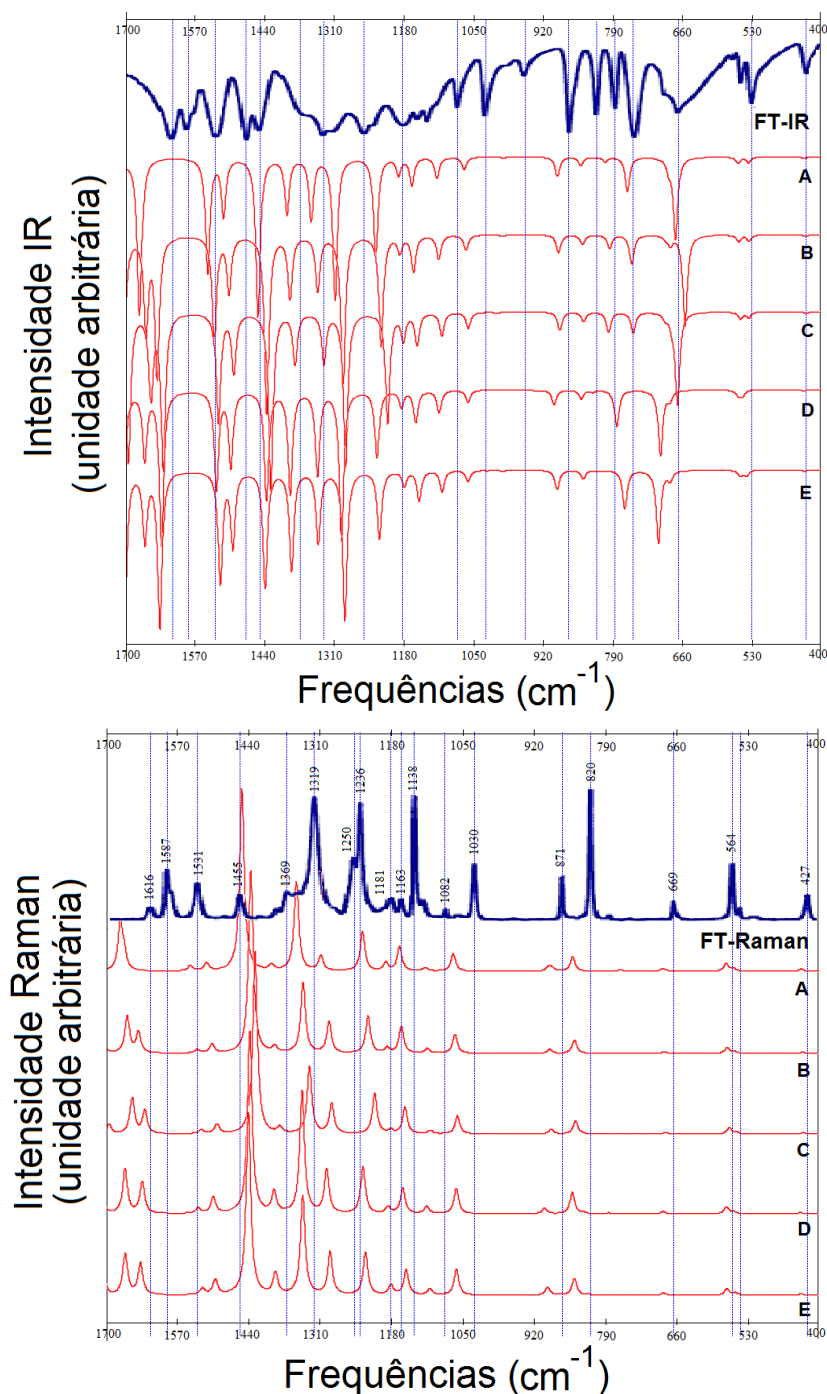


FIGURA B.2 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

Nota-se, no caso da base 6-31G(d,p) que o método B3LYP resulta em espectros que estão em maior concordância com o experimental. Comparando com os espectros obtidos por meio dos outros métodos, nota-se um deslocamento para esquerda em RegF. Também na região final, nos casos C e D, estes diferem nas intensidades e distâncias entre os picos. Em geral, os espectros obtidos diferem tanto nas intensidades quanto entre localização de

picos. Isto mostra que o efeito método exerce maior influência sobre os resultados.

Pode-se dizer que com a reotimização da estrutura os métodos da DFT variam mais que o método MP2. Geralmente ocorre um deslocamento para a direita em alguns picos.

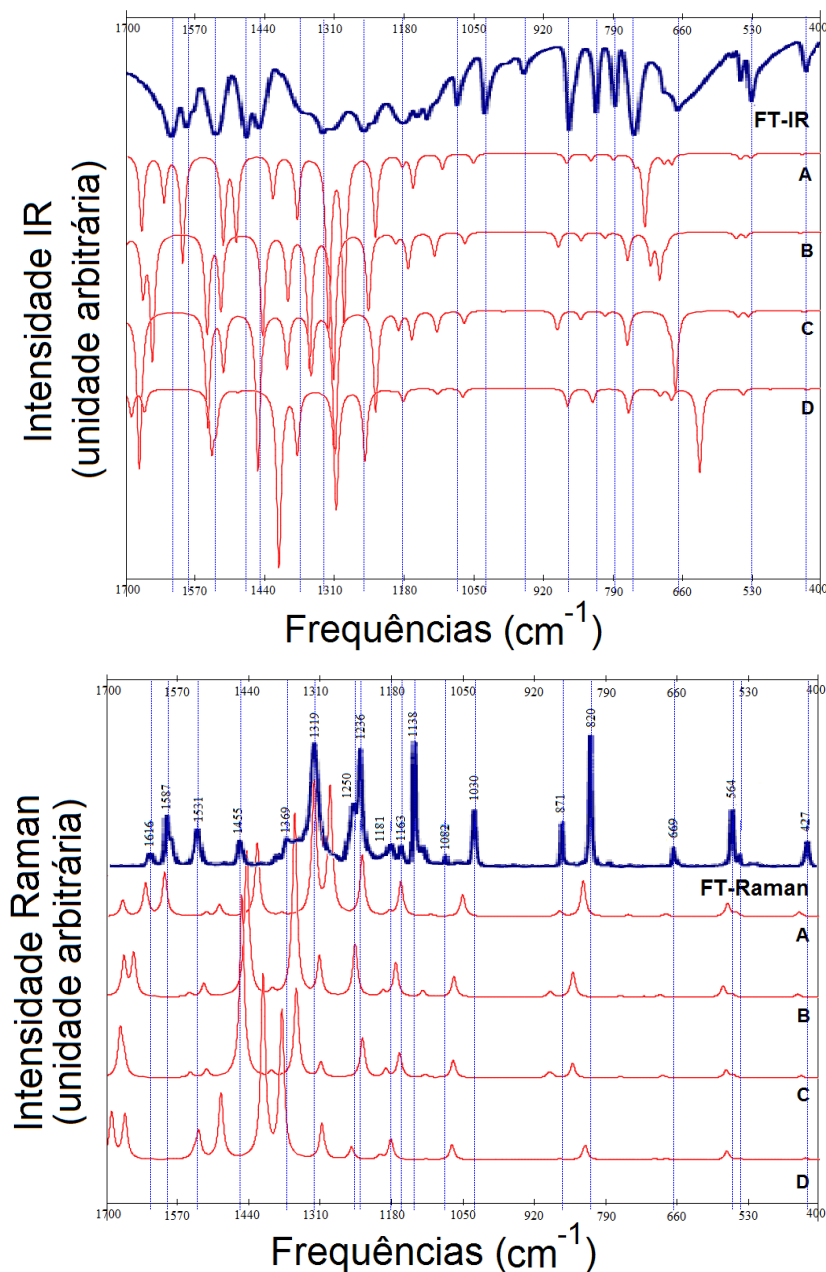


FIGURA B.3 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

O que foi discutido até então pode ser reforçado observando a figura B.5.

Os desvios devem ser atribuídos aos diferentes conjuntos de modelos químicos que levam em consideração diferentes características da molécula. As diferenças observadas com as metodologias são maiores que com as mudanças de base. Portanto, considerando

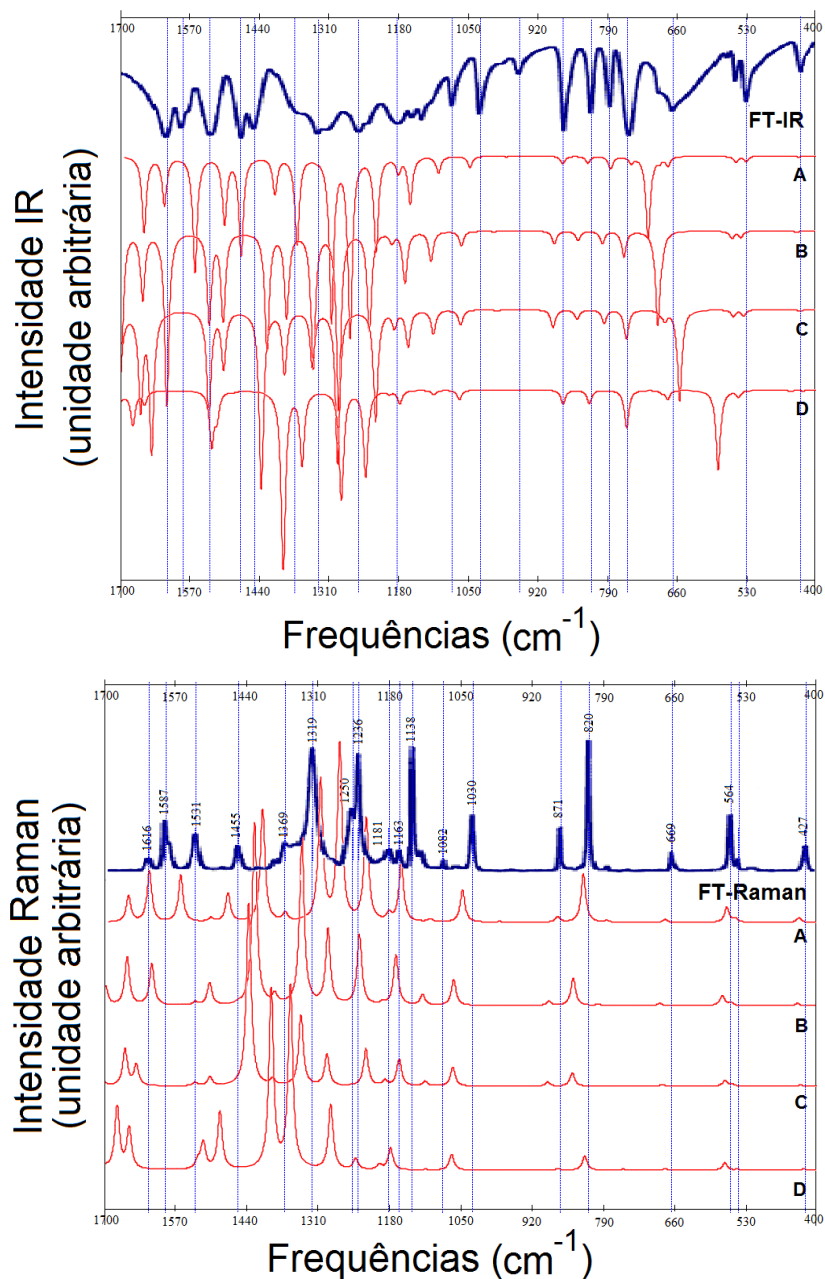


FIGURA B.4 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

toda a discussão anterior, é visto que há menores desvios devido ao efeito base e, o efeito método exerce maior influência no que diz respeito ao cálculo de espectros IR e Raman.

A figura B.6 mostra o espectro eletrônico (UV-Vis) de oNF em meio aquoso ácido, (ANDO, 2005), e espectros (UV-Vis) calculados com o método CAM-B3LYP e o método M06-2X associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Estas figuras mostram os efeitos causados nos espectros devido à mudança de base.

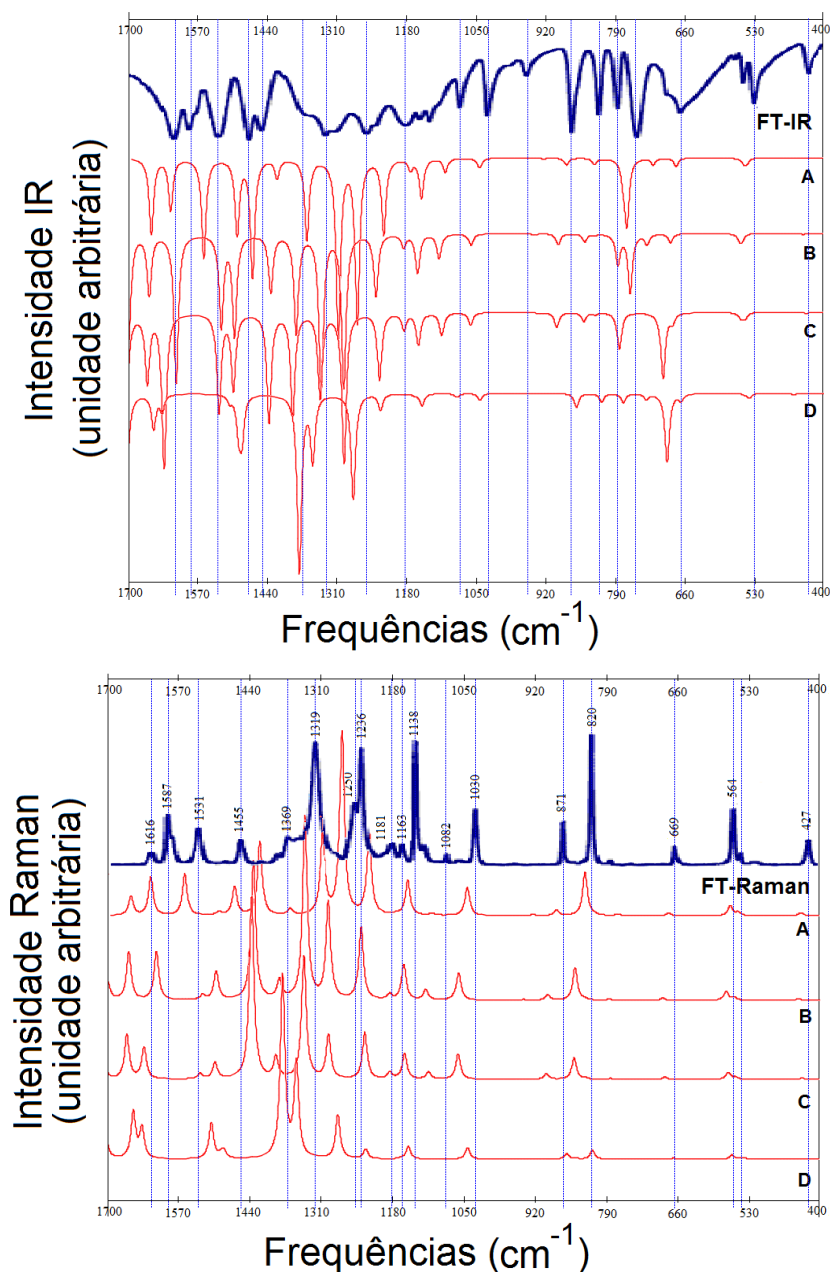


FIGURA B.5 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

Ao fixar o método CAM-B3LYP e variar as bases, observa-se que com respeito ao experimental de (ANDO, 2005), o caso E mostra-se como a melhor estimativa, como mostra a figura B.6. No entanto, comparando com o espectro experimental em solução aquosa obtido por (ERNST *et al.*, 2015), onde apenas dois picos aparecem nesse intervalo de frequência (em aproximadamente 280 e 350 nm), tem-se que o espectro produzido por 6-31G(d,p) não é uma das melhores estimativas. Além disso, observa-se que no geral, as bases não alteram significativamente os espectros de UV-Vis. A maior diferença está na utilização da base 6-31G(d,p) que tem maior deslocamento para a esquerda que os espectros produzidos

usando as demais bases. O mesmo pode ser observado quando M06-2X é fixado.

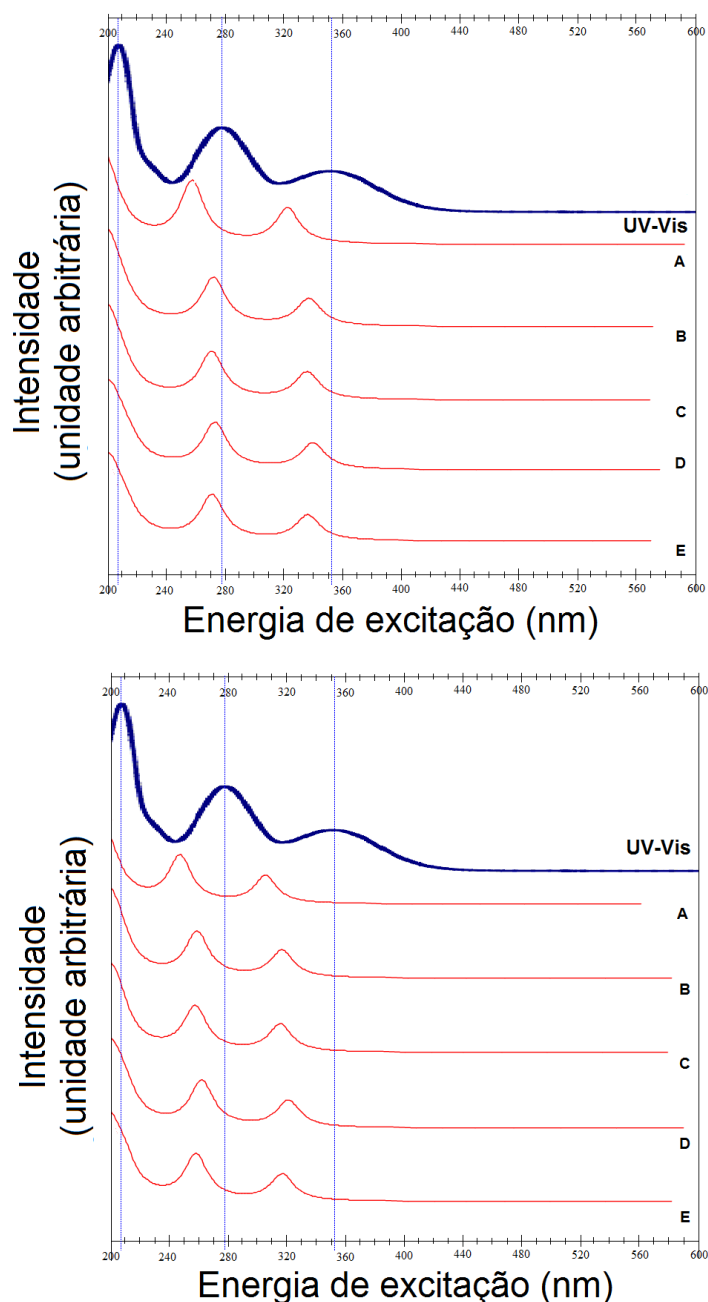


FIGURA B.6 – Efeito base sobre os espectros UV-Vis - CAM-B3LYP e M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

A figura, B.7 apresenta espectros UV-Vis de espectros calculados mantendo fixas as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ, respectivamente.

Pode-se notar dois picos evidentes quando a base 6-31G(d,p) é utilizada. Os resultados são comparados considerando primeiro o espectro eletrônico (UV-Vis) do oNF em meio aquoso ácido experimental, presente na figura e, em seguida, uma comparação usando o espectro de oNF em solução aquosa apresentado no artigo de (ERNST *et al.*, 2015). To-

dos os métodos apresentaram um intervalo de absorção menor em relação ao espectro de oNF em meio aquoso ácido. Também, há um deslocamento à esquerda, nesta ordem B3LYP<CAM-B3LYP<M06-2X<MP2. Observa-se que o método B3LYP apresentou um espectro mais próximo do experimental de (ANDO, 2005) e com maior espaçamento entre os picos que os demais. Além disso, o método MP2 apresentou uma inversão de intensidade do primeiro para o segundo pico. Comparando com o espectro de absorção de oNF em solução, calculado por (ERNST *et al.*, 2015), onde os picos de absorção se encontram em aproximadamente 280 e 350 nm, ainda tem-se o método B3LYP como a melhor opção. Porém, somente para B3LYP nota-se um deslocamento para a direita dos picos em 270 e 350 nm (aproximadamente) em relação ao experimental, os outros métodos apresentam espectros com deslocamentos para a esquerda. O efeito método é bastante intenso principalmente quando o método MP2 é utilizado. No entanto, isto se deve ao fato de se calcular a absorção utilizando puramente o método HF, disponível para o cálculo. Além das diferenças observadas nas posições dos picos de absorção, nota-se uma diminuição nas intensidades conforme os potenciais de troca e correlação nas metodologias se expandem.

Consequentemente, os resultados mostram que os maiores desvios também devem ser atribuídos aos diferentes modelos químicos utilizados, assim como no caso dos espectros IR e Raman. É visto que a escolha do método exerce maior influência sobre os resultados que a mudança nas bases adotadas.

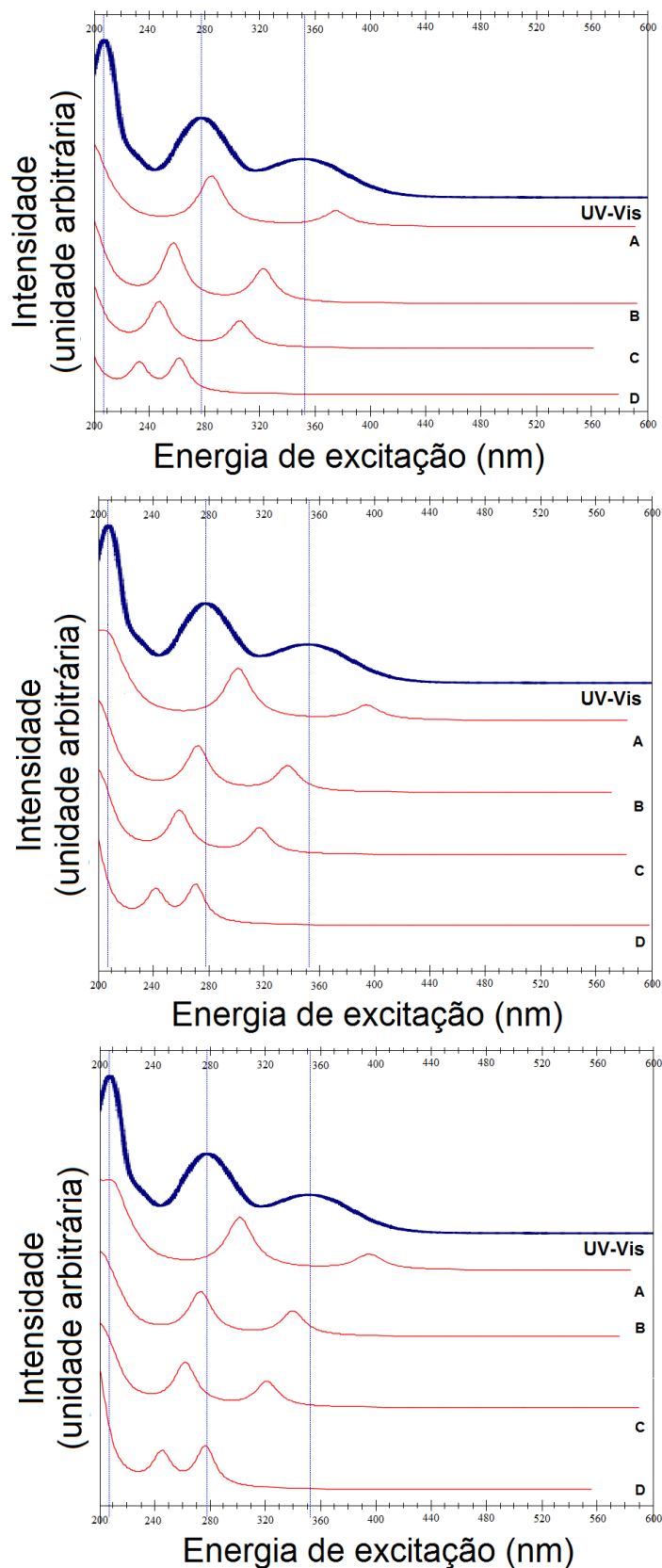


FIGURA B.7 – Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

Apêndice C - oNF em ciclo-hexano

A seguir os espectros apresentados são comparados com o espectro experimental obtido por (ANDO, 2005) na fase sólida.

A figura C.1 apresenta os espectros IR e Raman calculados com o método CAM-B3LYP associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Pode-se notar, pela figura C.1, que o modelo químico CAM-B3LYP/6-31G(d,p) produz um espectro diferenciado, principalmente no final da faixa de absorção ($1570\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$). Segue que as demais bases apresentaram espectros com leve deslocamento à direita com relação àquele obtido por meio da base 6-31G(d,p). Além disso, observa-se que as maiores diferenças são encontradas na RegI, onde ocorrem uniões de picos e mudanças nas intensidades. Normalmente, os espectros calculados estão deslocados para a esquerda com relação ao experimental utilizado, no entanto, a mudança de base exerce pouca influência sobre os resultados.

A figura C.2 apresenta os espectros IR e Raman calculados com o método M06-2X associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

A comparação feita com o espectro experimental, a maioria dos picos dispuseram de um deslocamento à esquerda, todavia deve-se recordar que os dados experimentais foram obtidos de oNF na fase sólida, diferentemente dos espectros calculados de oNF em ciclo-hexano. Porém, os espectros são similares como teria de ser. Tem-se que os espectros calculados com os métodos CAM-B3LYP e M06-2X apresentam características similares, em relação às mudanças de base, àquelas encontradas nos espectros IR e Raman calculados com o método B3LYP, ver no capítulo 3 (Análise em ciclo-hexano). Entre as frequências $920\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, como em solução aquosa, observa-se picos com intensidades reduzidas tanto nos espectros IR quanto Raman calculados com os métodos CAM-B3LYP e M06-2X em ciclo-hexano. Estes picos não são observados em fase gasosa.

Notam-se diferenças nos espectros IR e Raman após a reotimização do composto em ciclo-hexano. Geralmente ocorre um deslocamento para a direita e algumas mudanças nas intensidades, porém sutis. Estas alterações são ainda mais discretas no caso dos espectros Raman. Os espectros que mais sofrem modificações são os obtidos com a utilização da base 6-31G(d,p), onde além dos deslocamentos, ocorre também uma separação ou união

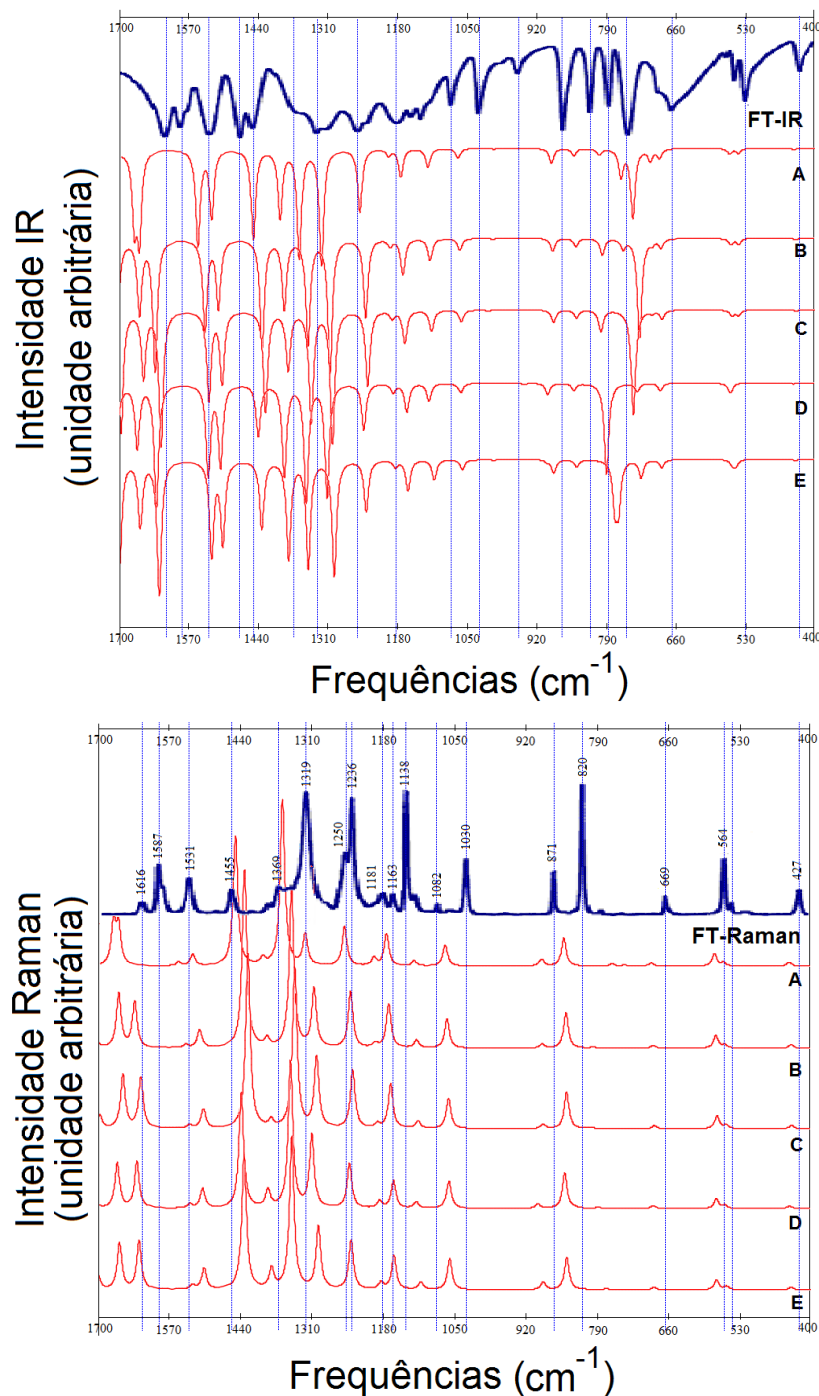


FIGURA C.1 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - CAM-B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

de picos no final da faixa de frequências.

O efeito método mantendo fixas as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ é apresentado nas seguintes figuras: C.3, C.4 e C.5 sobre os espectros IR e sobre os espectros Raman.

Tem-se que o método B3LYP resulta em espectros que estão em maior concordância

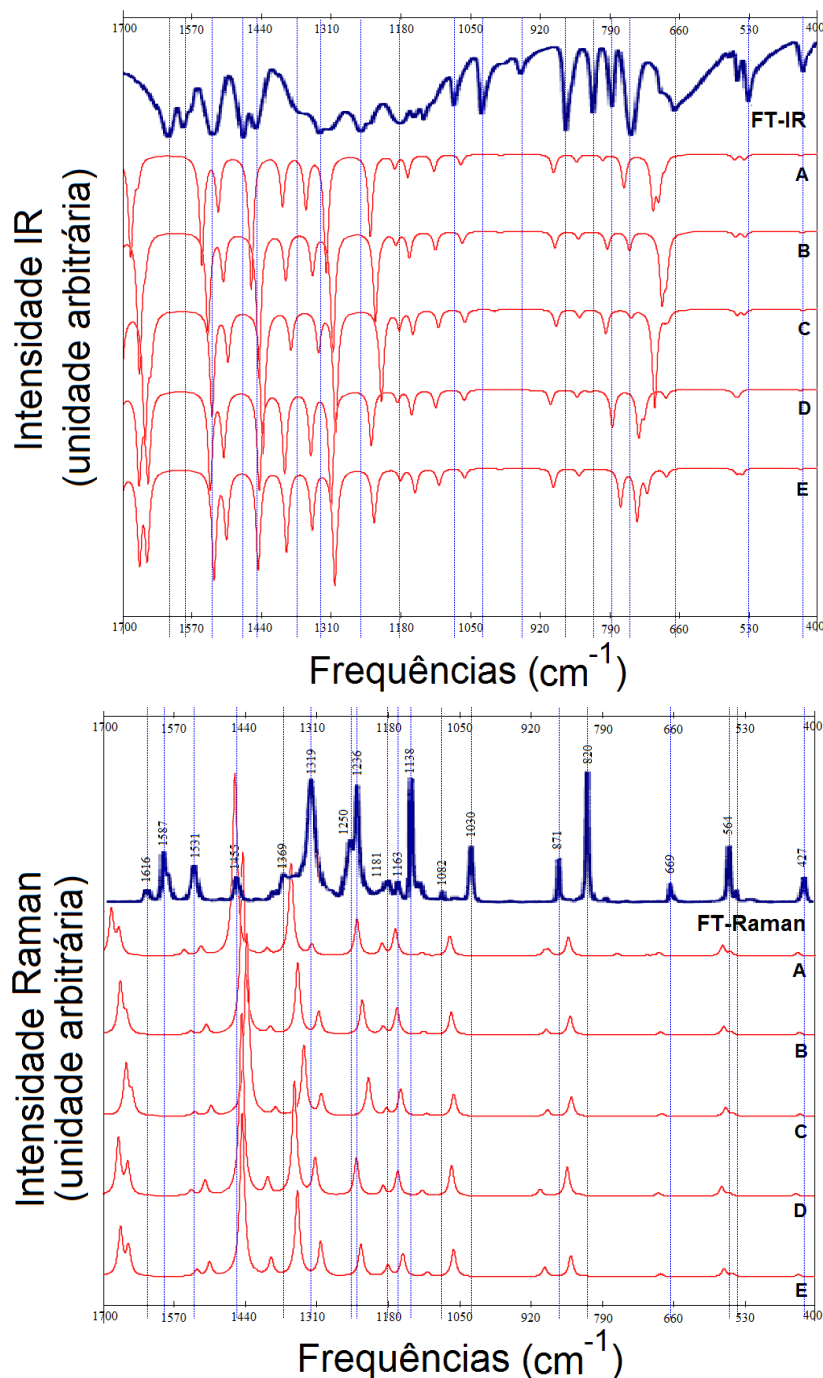


FIGURA C.2 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

com o experimental mesmo em um solvente diferente da água como foi observado antes, conforme mostra a figura C.3. Contrapondo com os espectros obtidos por B3LYP e os outros métodos, percebe-se uma translação para esquerda em RegF. Ainda na região final, nos casos M06-2X e MP2, estes diferem nas intensidades e distâncias entre os picos. Em sua maioria, os espectros obtidos diferem tanto nas intensidades quanto entre localização de picos. Logo o efeito método exerce mais influência sobre os espectros IR e Raman.

Analisando a figura C.3, pode-se dizer que com a reotimização da estrutura os métodos da DFT variam mais que o método MP2. Geralmente ocorre um deslocamento para a direita em alguns picos.

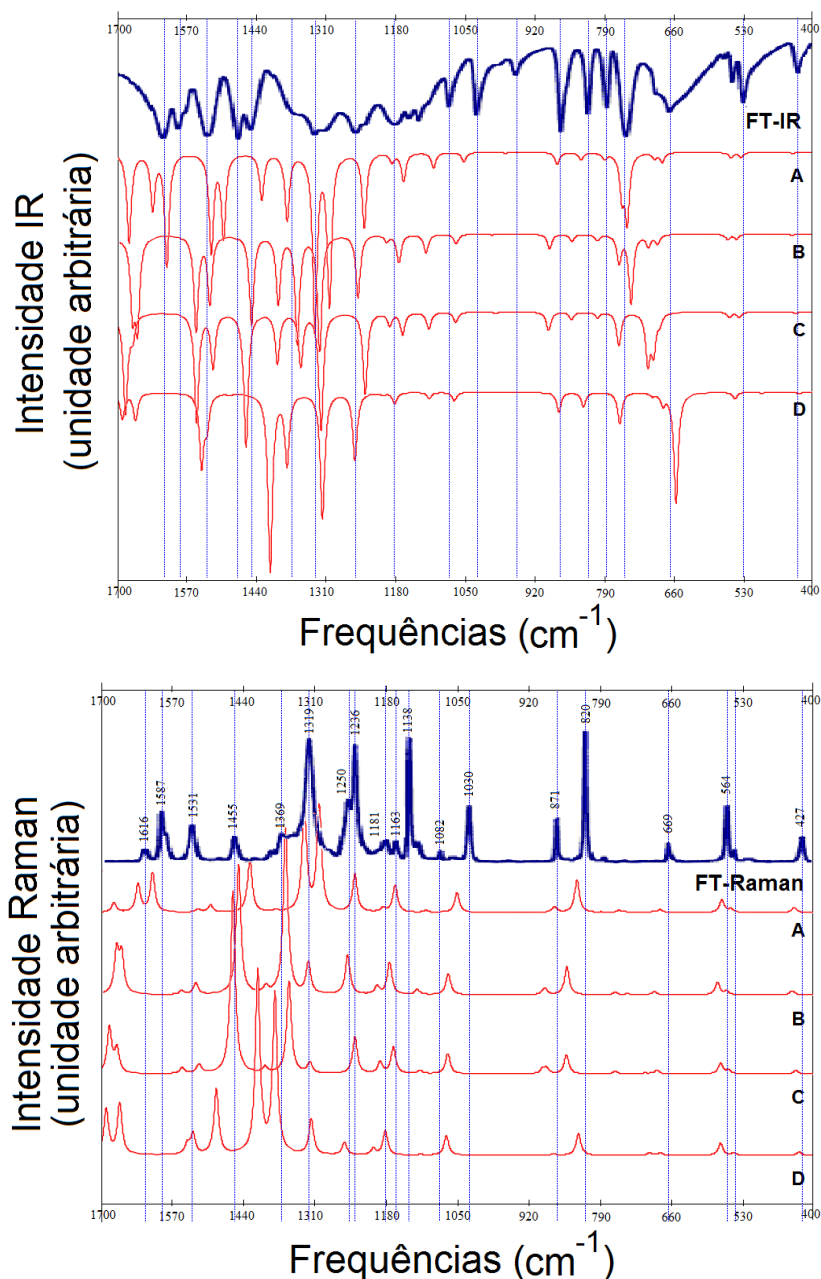


FIGURA C.3 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

O que foi discutido até então pode ser reforçado observando a figura C.5.

As discrepâncias devem ser atribuídas aos diferentes conjuntos de modelos químicos, uma vez que não ocorrem mudanças significativas na mudança de solventes. As diferenças observadas com os métodos são maiores que com as mudanças de base. Portanto, conside-

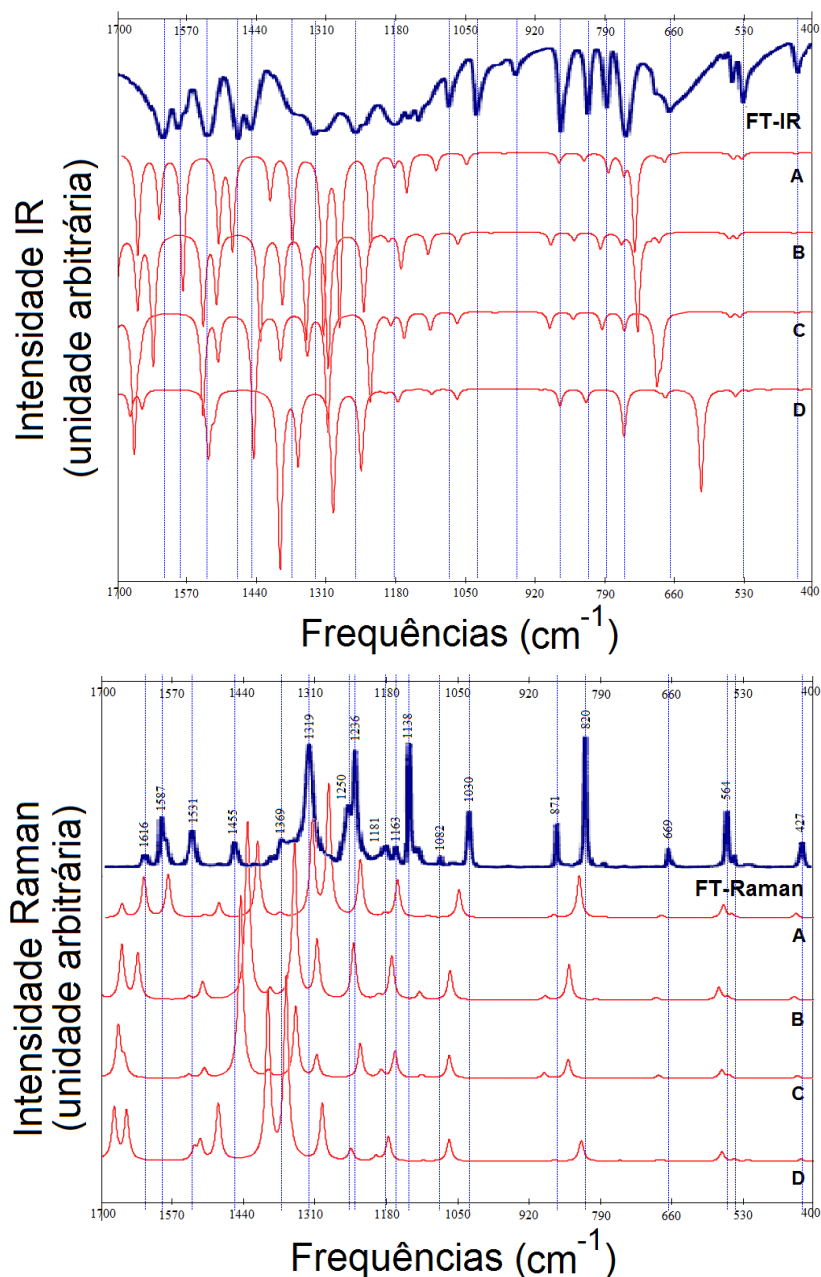


FIGURA C.4 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

rando toda a discussão feita anteriormente, menores desvios ocorrem devido às diferenças de base e, a escolha do método continua fornecer maior influência no que diz respeito ao cálculo de espectros IR e Raman.

A figura C.6 mostra o espectro eletrônico (UV-Vis) de oNF em meio aquoso ácido, (ANDO, 2005), e espectros (UV-Vis) calculados com o método CAM-B3LYP e o método M06-2X associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ em ciclo-hexano. Estas figuras mostram os efeitos causados nos espectros devido à mudança de base.

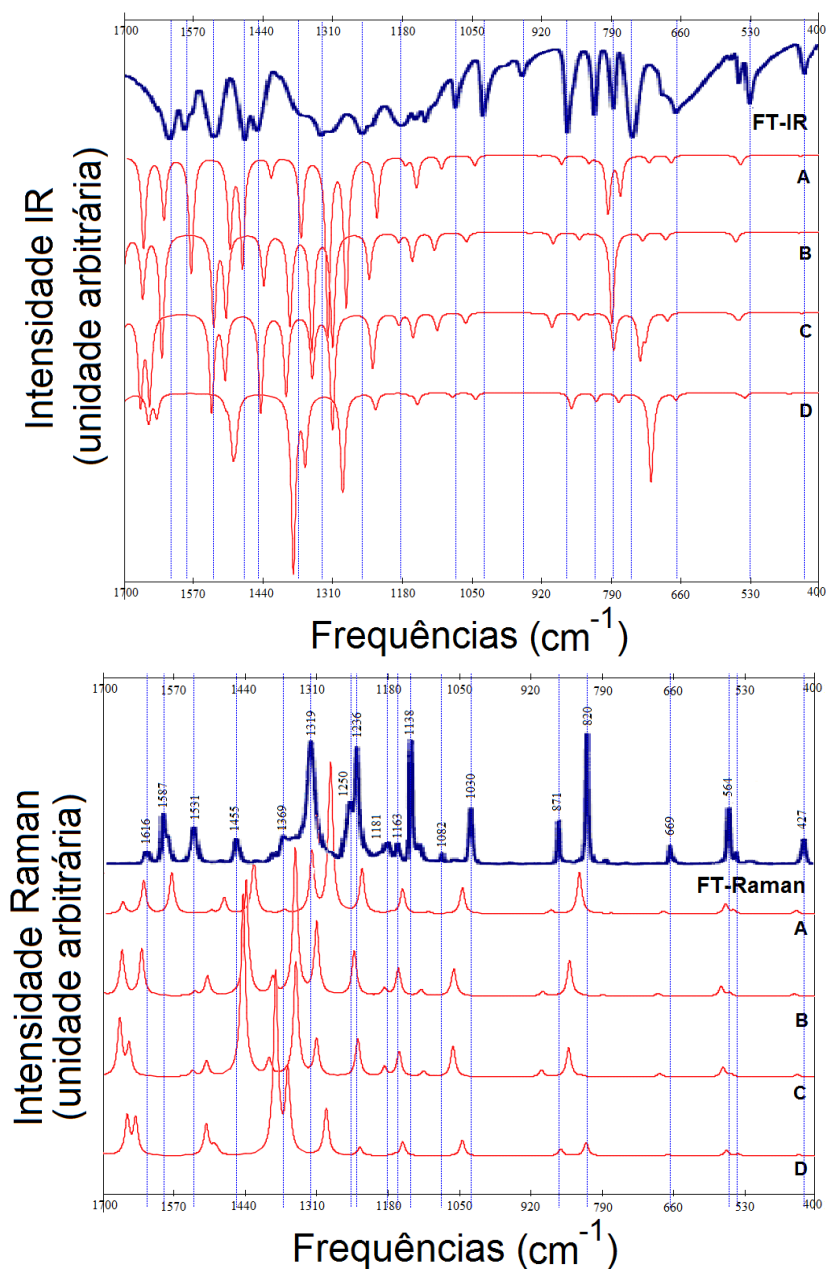


FIGURA C.5 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

Ao fixar o método CAM-B3LYP, observa-se que com respeito ao experimental de (ANDO, 2005) a melhor estimativa parece ser o caso D, como mostra a figura C.6. Apesar disso, comparando com o espectro experimental em solução de n-hexano obtido por (ERNST *et al.*, 2015), onde apenas dois picos aparecem nesse intervalo de frequência (em aproximadamente 270 e 340 nm), tem-se que o espectro produzido por A não é a melhor estimativa. Além disso, observa-se que no geral, as bases não alteram significativamente os espectros de UV-Vis. A maior diferença está na utilização da base 6-31G(d,p) que tem maior deslocamento para a esquerda que os espectros produzidos usando as demais bases.

O mesmo pode ser observado quando M06-2X é fixado.

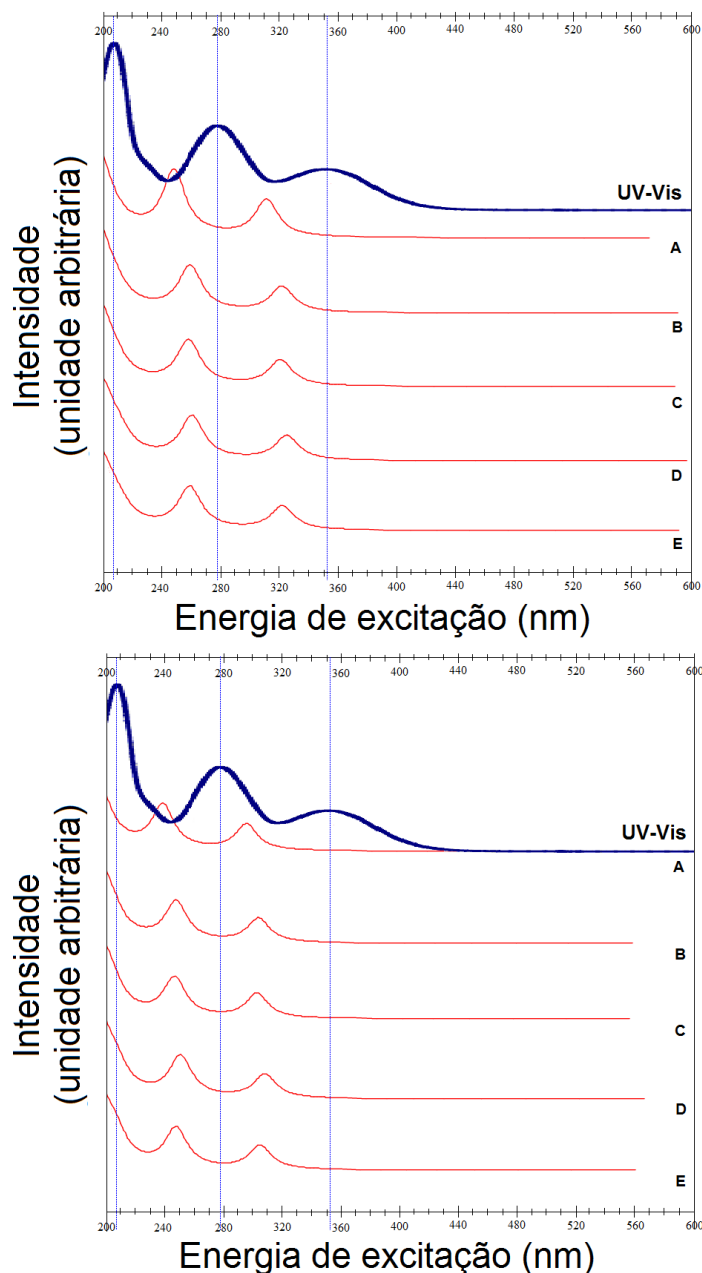


FIGURA C.6 – Efeito base sobre os espectros UV-Vis - CAM-B3LYP e M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

A figura, C.7 apresenta espectros UV-Vis de espectros calculados mantendo fixas as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ em ciclo-hexano.

Os resultados são comparados considerando primeiro o espectro eletrônico (UV-Vis) do oNF em meio aquoso ácido experimental, presente na figura e, em seguida, uma comparação usando o espectro de oNF em n-hexano apresentado no artigo de (ERNST *et al.*, 2015). Todos os métodos apresentaram um intervalo de absorção menor em relação ao espectro de oNF em meio aquoso ácido. Na figura C.7 pode-se notar dois picos evidentes.

Também, há um deslocamento à esquerda, nesta ordem B3LYP < CAM-B3LYP < M06-2X < MP2. Observa-se que o método B3LYP apresentou um espectro mais próximo do experimental de (ANDO, 2005) e com maior espaçamento entre os picos que os demais. Além disso, o método MP2 apresentou uma inversão de intensidade do primeiro para o segundo pico. Comparando com o espectro de absorção de oNF em solução, calculado por (ERNST *et al.*, 2015), onde os picos de absorção se encontram em aproximadamente 270 e 340 nm, ainda tem-se o método B3LYP como a melhor opção. Porém, somente para B3LYP nota-se um deslocamento para a direita dos picos em 270 e 340 nm (aproximadamente) em relação ao experimental, os outros métodos apresentam espectros com deslocamentos para a esquerda. O efeito método é bastante intenso principalmente quando o método MP2 é utilizado. No entanto, isto se deve ao fato de se calcular a absorção utilizando puramente o método HF, disponível para o cálculo. Além das diferenças observadas nas posições dos picos de absorção, nota-se uma diminuição nas intensidades conforme os potenciais de troca e correlação nas metodologias se expandem. Quando as bases 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ estão fixas o método CAM-B3LYP é que se destaca, no sentido de fornecer melhores estimativas ao experimental de (ERNST *et al.*, 2015).

Logo, os resultados mostram que os maiores desvios também devem ser atribuídos aos diferentes modelos químicos utilizados, assim como no caso dos espectros IR e Raman. É visto que a escolha do método exerce maior influência sobre os resultados que a mudança nas bases e solventes água e ciclo-hexano adotados.

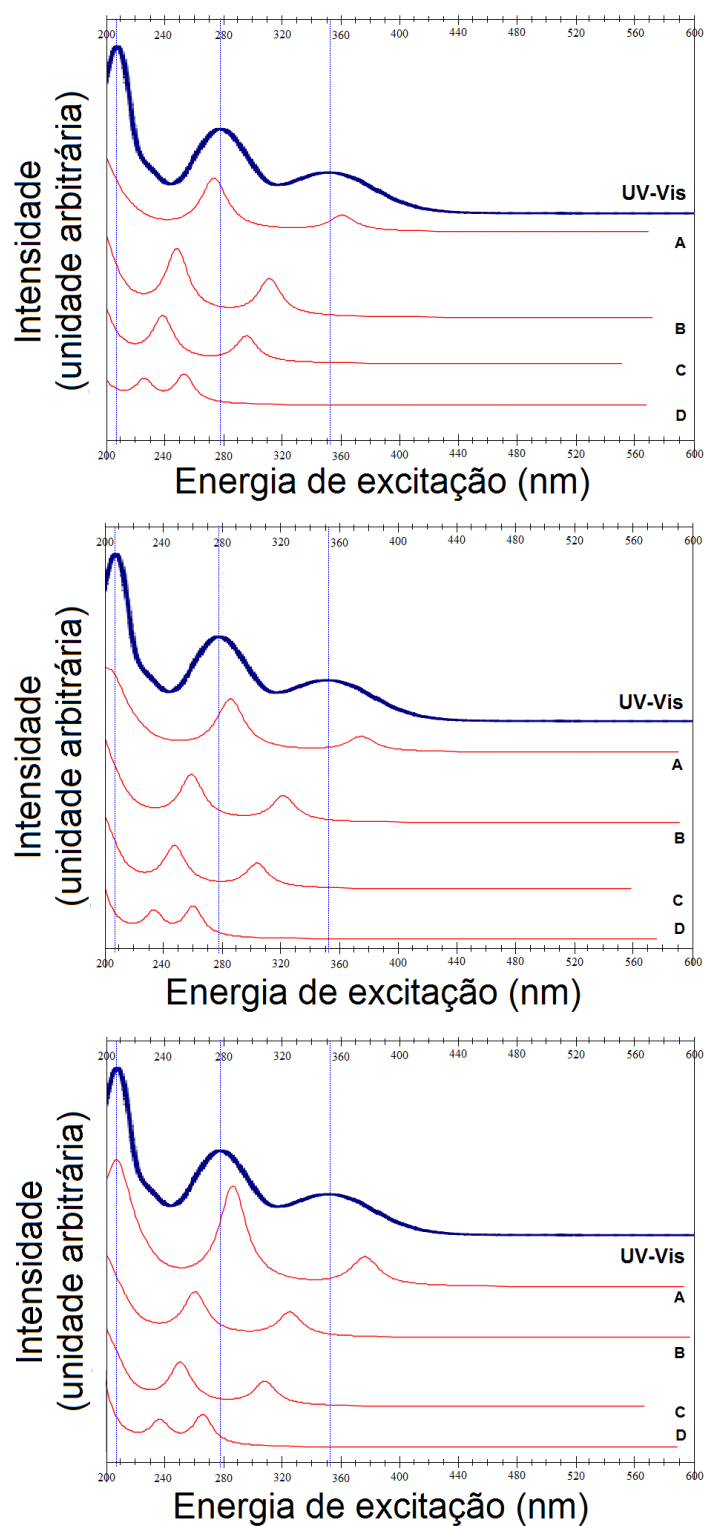


FIGURA C.7 – Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

Apêndice D - oNF em clorofórmio

Os espectros apresentados são comparados com o espectro experimental obtido por (ANDO, 2005) na fase sólida.

A figura D.1 apresenta os espectros IR e Raman calculados com o método CAM-B3LYP associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Tem-se que o modelo químico CAM-B3LYP/A, também para clorofórmio, produz um espectro diferenciado no final da faixa de absorção ($1570-1700\text{ cm}^{-1}$), como pode ser observado pela figura D.1. Com relação à base 6-31G(d,p), as demais bases produziram espectros com leve deslocamento à direita. Além disso, observa-se que as maiores diferenças pertencem ainda a RegI, onde ocorrem uniões de picos e mudanças nas intensidades. Na fase gasosa, como em solução aquosa e ciclo-hexano, os espectros calculados estão deslocados para a esquerda com relação ao experimental também em clorofórmio e, o efeito base continua a exercer pouca influência sobre os resultados.

A figura D.2 apresenta os espectros IR e Raman calculados com o método M06-2X associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Comparando com o espectro experimental, a maior parte dos picos tiveram um deslocamento à esquerda, contudo não se pode esquecer que os dados experimentais foram obtidos de oNF na fase sólida, diferentemente dos espectros calculados de oNF em clorofórmio. Porém, os espectros são similares como deveria ser. No caso dos espectros calculados com os métodos CAM-B3LYP e M06-2X, características análogas podem ser observadas, em relação às mudanças de base, àquelas encontradas nos espectros IR e Raman calculados com o método B3LYP, ver no capítulo 3 (Análise em clorofórmio). Na faixa de $920-1050\text{ cm}^{-1}$ pode-se observar picos com intensidades bastante baixas, quase imperceptíveis, tanto nos espectros IR quanto Raman calculados com os métodos CAM-B3LYP e M06-2X em clorofórmio. Esta observação, como não foi possível em fase gasosa.

Examinando os espectros exibidos nas figuras D.1 e D.2 após a reotimização da estrutura, geralmente ocorre um deslocamento para a direita e algumas mudanças nas intensidades, separação ou união de picos, porém sutis. Por esse motivo, apenas os espectros obtidos após a reotimização são apresentados. Estas alterações são ainda mais discretas no caso dos espectros Raman. Observa-se que a utilização da base 6-31G(d,p) gera

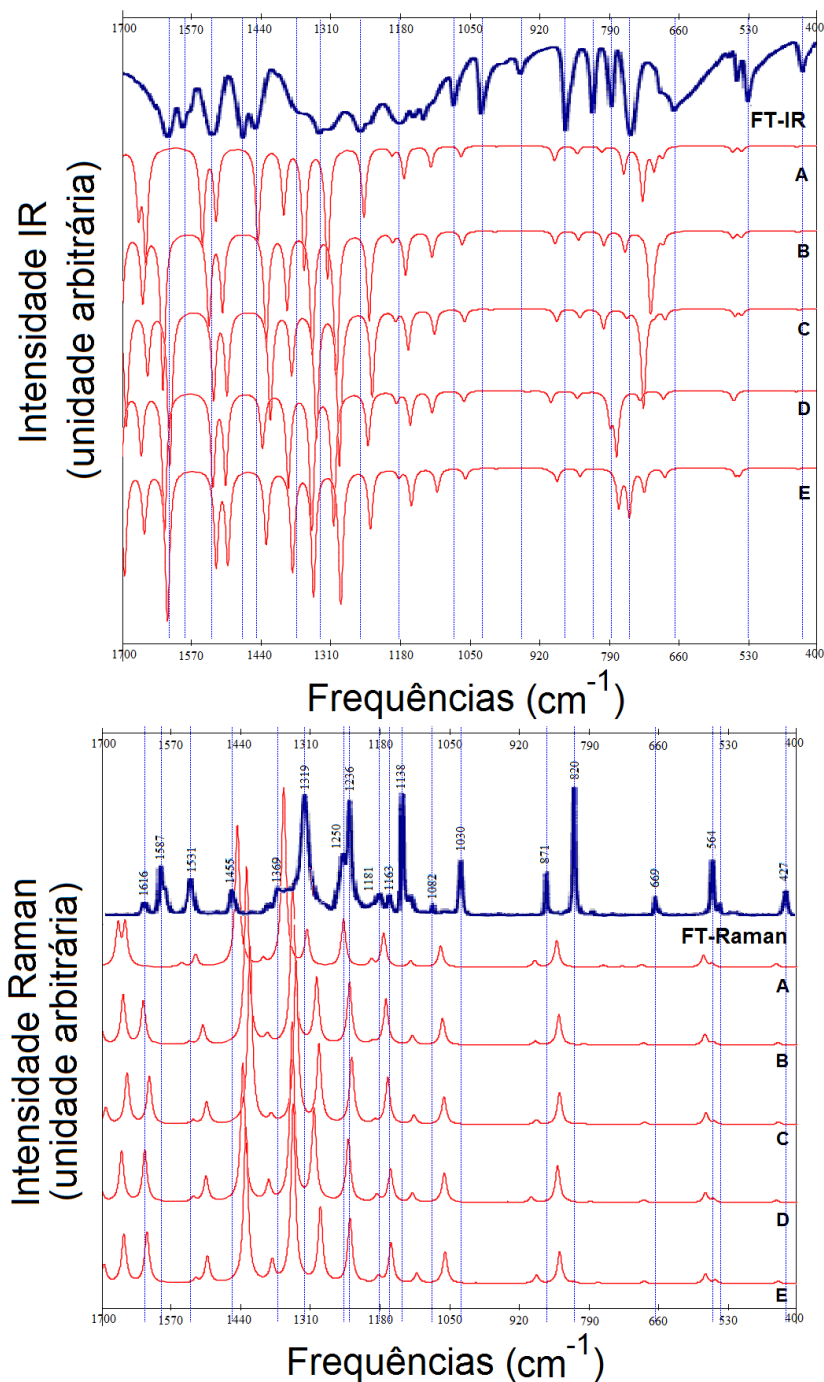


FIGURA D.1 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - CAM-B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

não só deslocamentos, mas também, ocorre uma separação de picos no final da faixa de frequências, ou união, como ocorre na figura D.2.

O efeito método mantendo fixas as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ é apresentado nas seguintes figuras: D.3, D.4 e D.5 sobre os espectros IR e os espectros Raman.

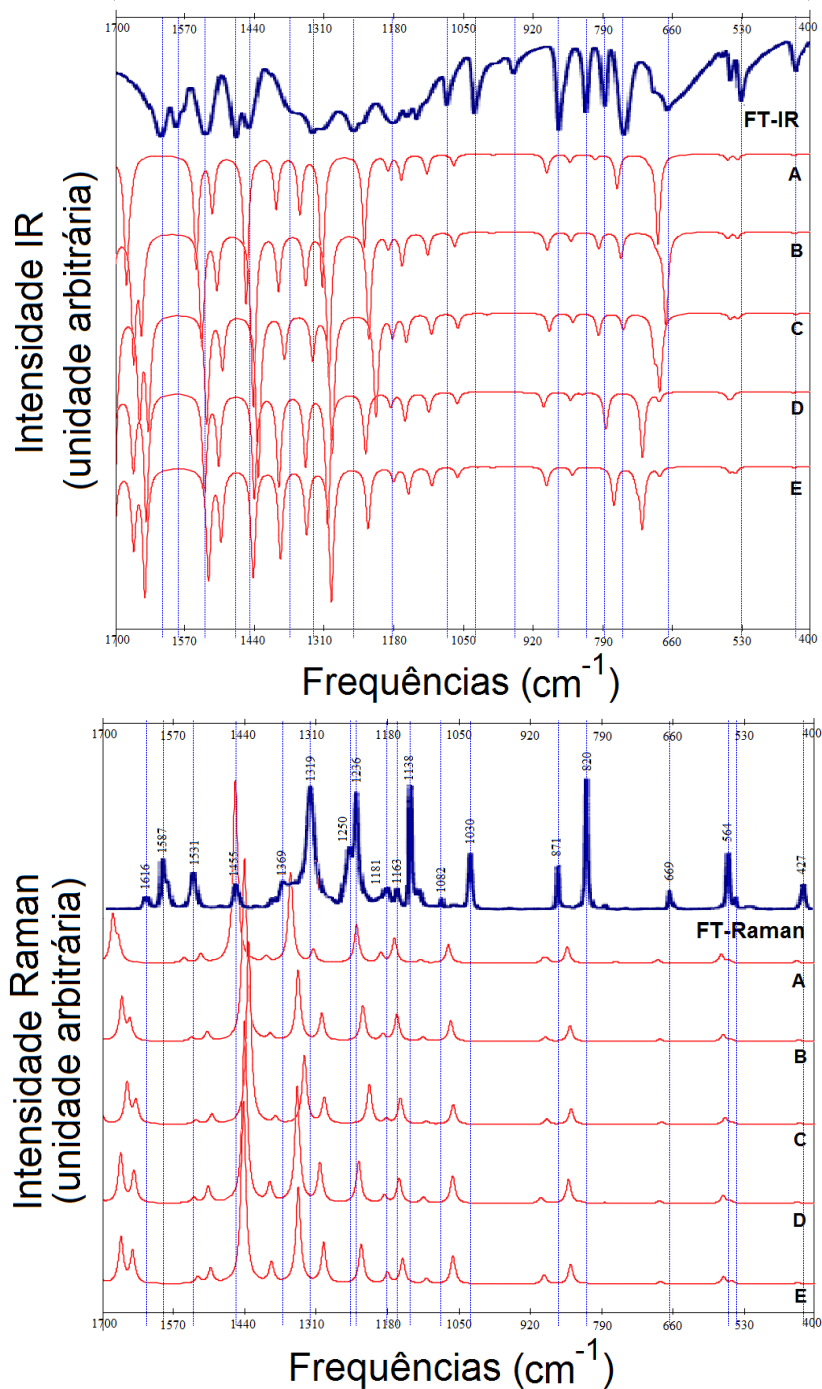


FIGURA D.2 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

Verifica-se que o método B3LYP resulta em espectros que estão em maior concordância com o experimental, como pode ser observado na figura D.3. Conferindo com os espectros obtidos pelos outros métodos, o deslocamento para esquerda em RegF permanece quando o solvente clorofórmio é utilizado. Do mesmo modo, na região final, nos casos C e D, estes diferem nas intensidades e distâncias entre os picos. Normalmente, os espectros obtidos

diferem tanto nas intensidades quanto entre localização de picos. Assim, o efeito método exerce maior influência sobre os resultados.

Analisando a figura D.3 pode-se dizer que com a reotimização da estrutura os métodos da DFT variam mais que o método MP2. Geralmente ocorre um deslocamento para a direita em alguns picos.

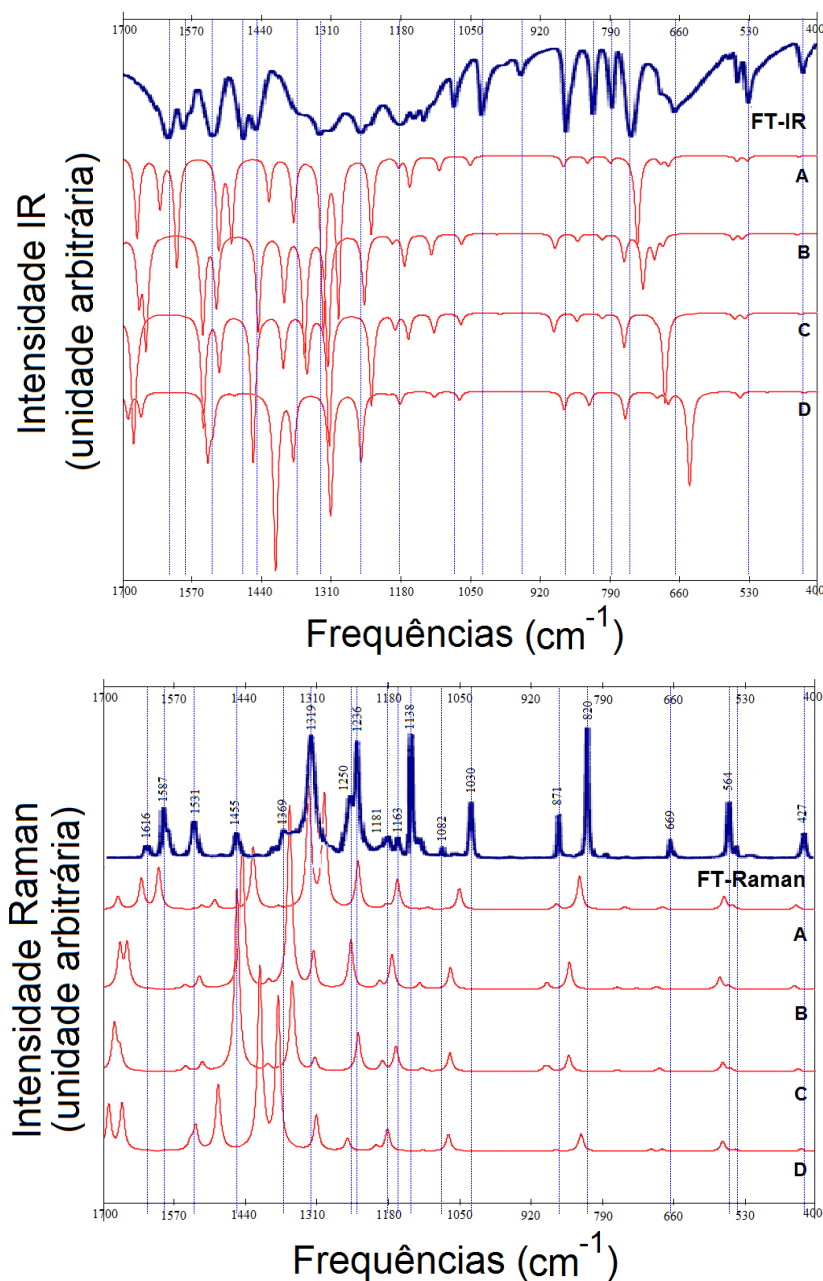


FIGURA D.3 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

O que foi discutido até então pode ser reforçado observando a figura D.5.

As disparidades atribuídas aos diferentes conjuntos de modelos químicos conduz a

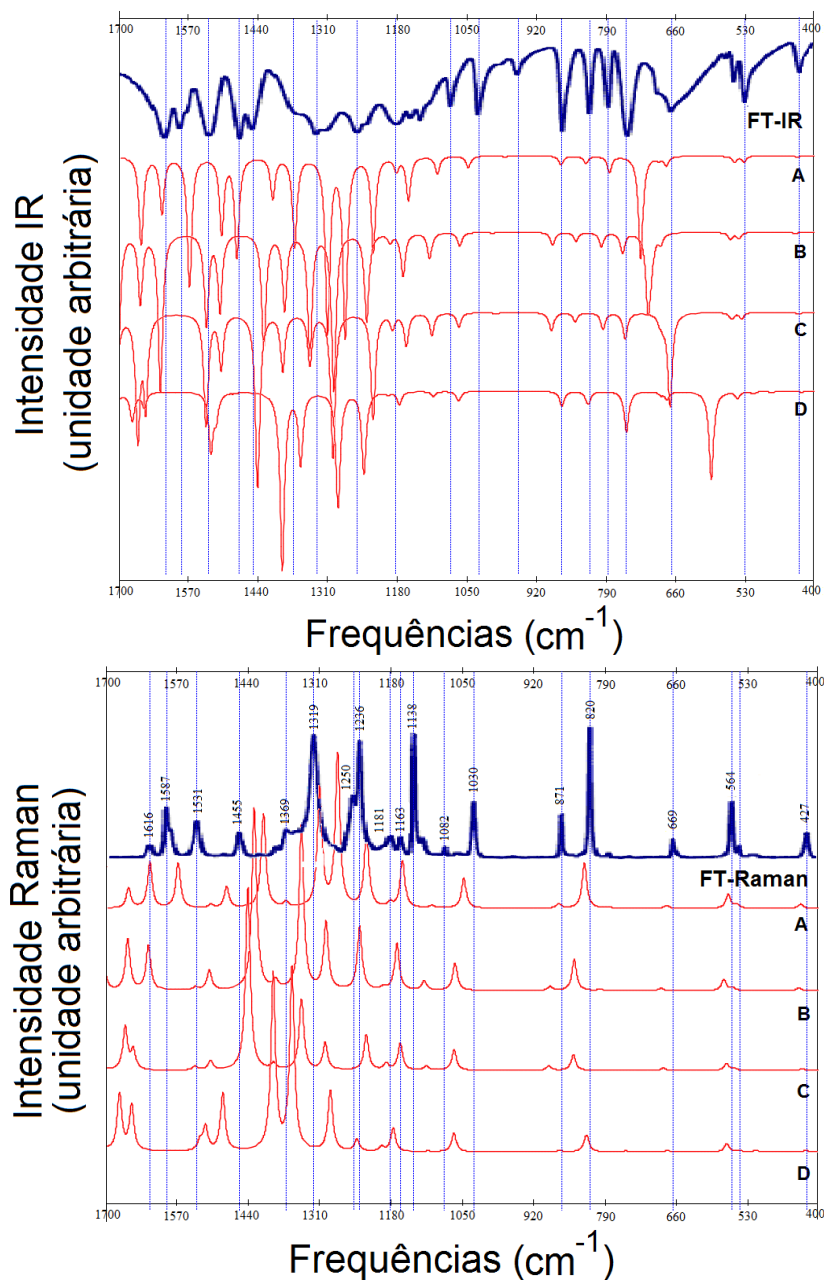


FIGURA D.4 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31+G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

análise das diferenças observadas com os métodos e as bases separadamente. Nota-se mais uma vez que as maiores mudanças nos espectros são devidas ao efeito método que o efeito base. Portanto, é visto que há menores desvios devido às diferenças de base e, a escolha do método fornece maior influência no que diz respeito ao cálculo de espectros IR e Raman.

A figura D.6 mostra o espectro eletrônico (UV-Vis) de oNF em meio aquoso ácido, (ANDO, 2005), e espectros (UV-Vis) calculados com o método CAM-B3LYP e o método

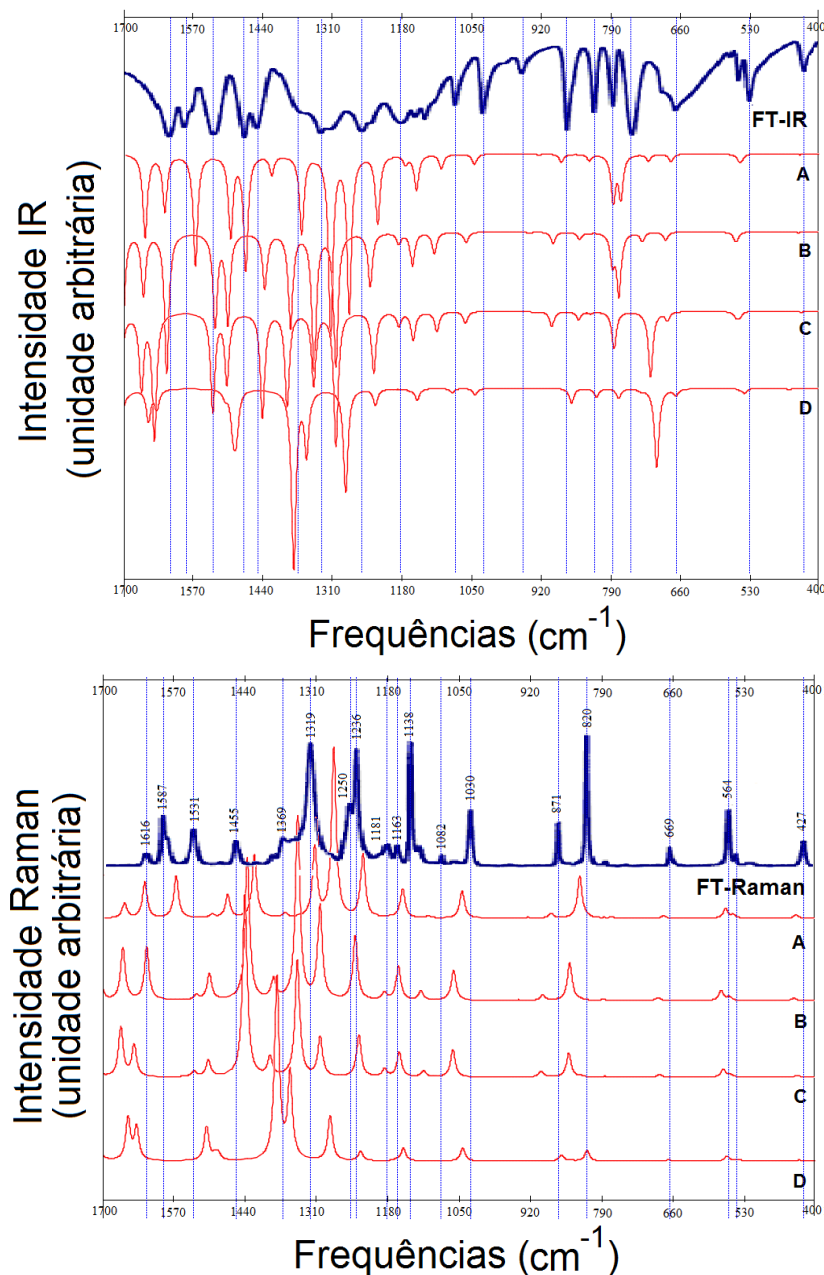


FIGURA D.5 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

M06-2X associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ em clorofórmio. Estas figuras mostram os efeitos causados nos espectros devido à mudança de base.

Ao fixar o método CAM-B3LYP e variar as bases, observa-se que com respeito ao experimental de (ANDO, 2005) a pior estimativa é o caso A, como mostra a figura D.6. Entretanto, comparando com o espectro experimental em clorofórmio obtido por (ERNST *et al.*, 2015), onde dois picos aparecem em 280 e 350 nm e o início de um terceiro pico por volta de 220 nm, tem-se que somente o espectro produzido por 6-31G(d,p) também

não é uma boa estimativa. Ademais, observa-se que no geral, bases mais extendidas não alteram significativamente os espectros de UV-Vis, apenas o deslocam levemente para a direita em relação à base mais simples. A maior diferença está na utilização da base A que tem maior deslocamento para a esquerda que os espectros produzidos usando as demais bases. Analogamente para o funcional M06-2X quando fixado.

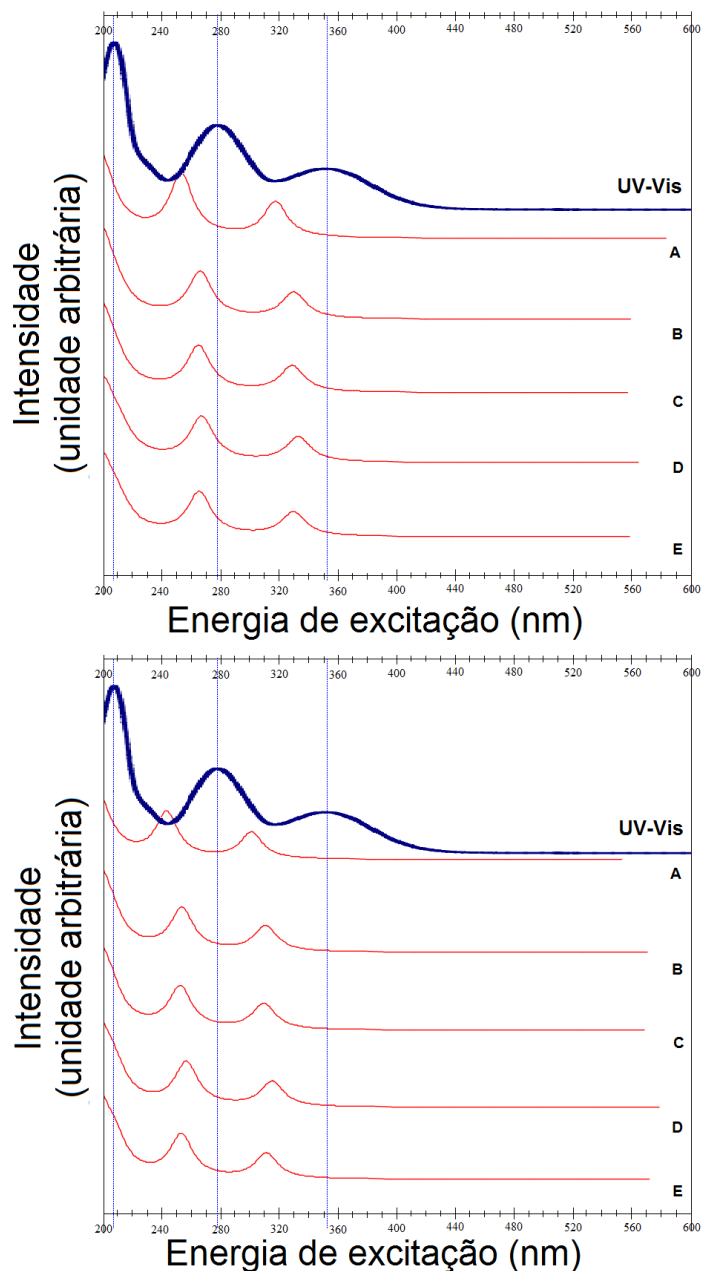


FIGURA D.6 – Efeito base sobre os espectros UV-Vis - CAM-B3LYP e M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

A figura, D.7 apresenta espectros UV-Vis de espectros calculados mantendo fixas as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ.

Os resultados são comparados considerando primeiro o espectro eletrônico (UV-Vis)

do oNF em meio aquoso ácido experimental, presente na figura e, em seguida, uma comparação usando o espectro de oNF em clorofórmio apresentado no artigo de (ERNST *et al.*, 2015). Na primeira figura, em geral os métodos apresentaram um intervalo de absorção menor em relação ao espectro de oNF em meio aquoso ácido. Também, há um deslocamento à esquerda, nesta ordem B3LYP<CAM-B3LYP<M06-2X<MP2. Observa-se que o método B3LYP apresentou um espectro mais próximo do experimental de (ANDO, 2005) e com maior espaçamento entre os picos que os demais. Além disso, o método MP2 apresentou uma inversão de intensidade do primeiro para o segundo pico. Comparando com o espectro de absorção de oNF em solução, calculado por (ERNST *et al.*, 2015), onde os picos de absorção se encontram em aproximadamente 220, 280 e 350 nm, ainda tem-se o método B3LYP como a melhor opção. Porém, somente para B3LYP nota-se um deslocamento para a direita dos picos em 280 e 350 nm (aproximadamente) em relação ao experimental, os outros métodos apresentam espectros com deslocamentos para a esquerda. O efeito método é bastante intenso principalmente quando o método MP2 é utilizado. No entanto, isto se deve ao fato de se calcular a absorção utilizando puramente o método HF, disponível para o cálculo. Além das diferenças observadas nas posições dos picos de absorção, nota-se uma diminuição nas intensidades conforme os potenciais de troca e correlação nas metodologias se expandem.

Assim, os espectros UV-Vis calculados em clorofórmio mostram que os maiores desvios devem ser atribuídos aos diferentes modelos químicos utilizados, assim como antes. Além disso, a escolha do método exerce maior influência sobre os resultados que a mudança nas bases e solventes água, ciclo-hexano e clorofórmio adotados.

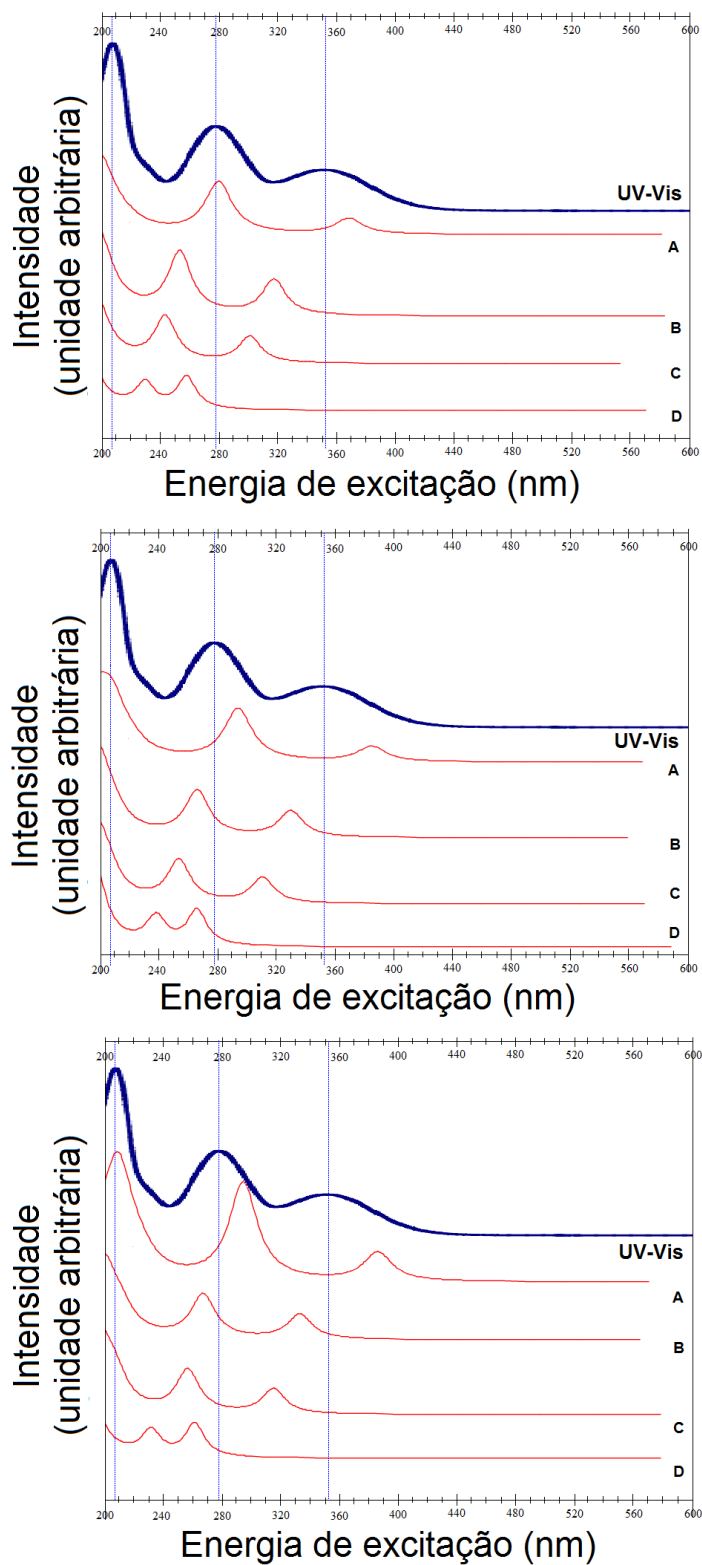


FIGURA D.7 – Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

Apêndice E - oNF em tetracloreto de carbono

Todos os espectros apresentados a seguir são comparados com o espectro experimental obtido por (ANDO, 2005) na fase sólida.

A figura E.1 apresenta os espectros IR e Raman calculados com o método CAM-B3LYP associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

Analisando a figura E.1, segue que o modelo químico CAM-B3LYP/A, como nos outros solventes e na fase gasosa, exibe um espectro singular, principalmente no final da faixa de absorção ($1570-1700\text{ cm}^{-1}$). As bases com funções difusas e de polarização apresentaram espectros com leve deslocamento à direita com relação àquele obtido por meio da base A. Além disso, observa-se que as maiores diferenças se concentram no início do espectro, de 660 a 920 cm^{-1} , onde ocorrem uniões de picos e mudanças nas intensidades. Em geral, como visto anteriormente, os espectros calculados em tetracloreto de carbono estão transladados para a esquerda com relação ao experimental e, a mudança de base não exerce forte influência sobre os resultados.

A figura E.2 apresentam os espectros IR e Raman calculados com o método M06-2X associado às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ.

A conferência dos espectros calculados com o experimental, mostra que a maioria dos picos tiveram um deslocamento à esquerda, no entanto deve-se lembrar que os dados experimentais foram obtidos de oNF na fase sólida, diferentemente dos espectros calculados de oNF em tetracloreto de carbono. Porém, os espectros são similares como deveria de ser. Nos espectros calculados com os métodos CAM-B3LYP e M06-2X, características similares podem ser notadas, em relação às mudanças de base, àquelas encontradas nos espectros IR e Raman calculados com o método B3LYP, ver no capítulo 3 (Análise em tetracloreto de carbono). Pode-se observar, entre as frequências 920 e 1050 cm^{-1} , picos com intensidades bastante baixas, nos espectros IR e nos espectros Raman calculados com os métodos CAM-B3LYP e M06-2X em tetracloreto de carbono.

Observando as figuras E.1 e E.2, diferenças são notadas nos espectros IR e Raman com

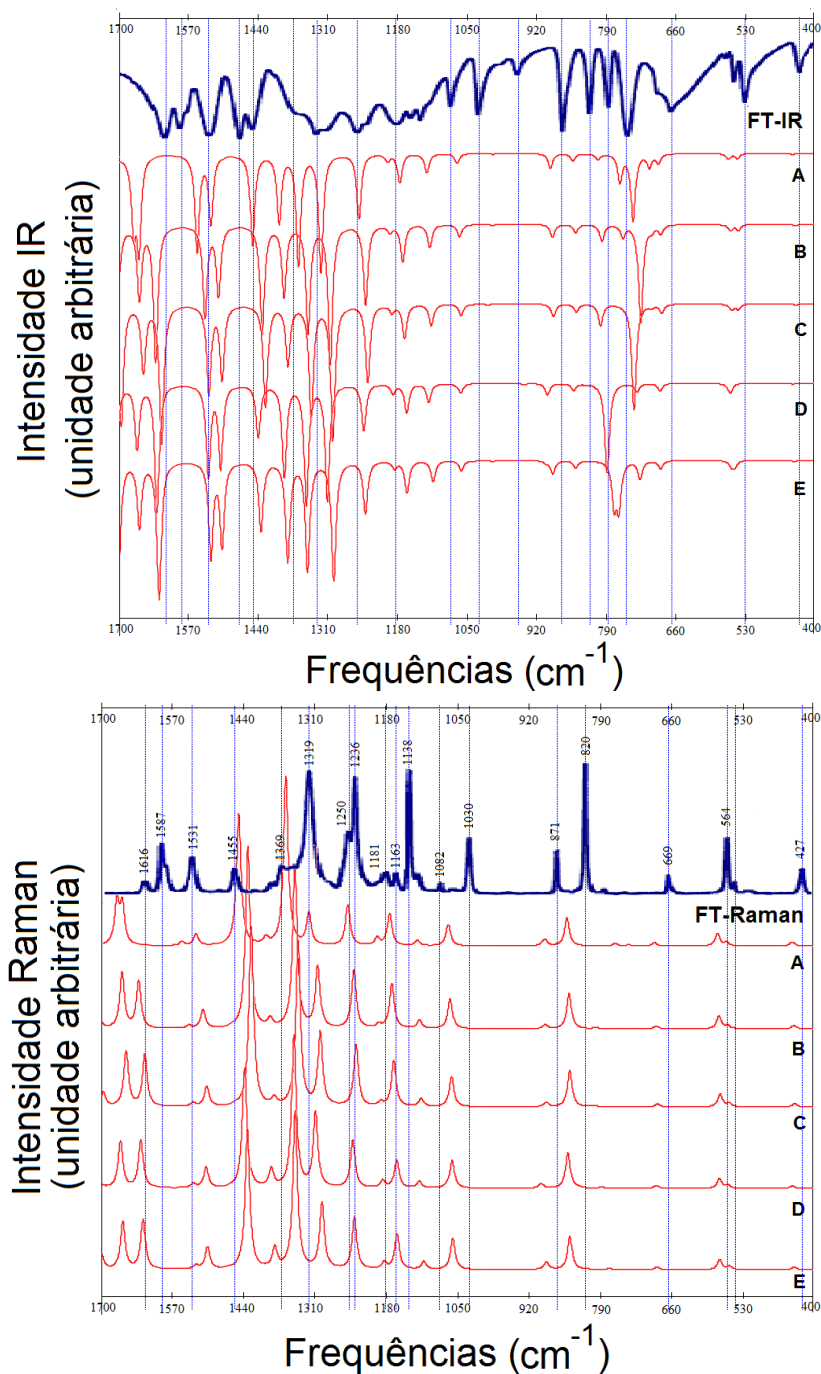


FIGURA E.1 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - CAM-B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

a reotimização de oNF em tetracloreto de carbono. Geralmente ocorre um deslocamento para a direita e algumas mudanças nas intensidades, porém sutis. Estas alterações são ainda mais discretas no caso dos espectros Raman. Os espectros que continuam a sofrer maiores mudanças após a reotimização são os obtidos pela utilização da base A, onde além dos deslocamentos, ocorre também uma separação ou união de picos no final do intervalo de frequências.

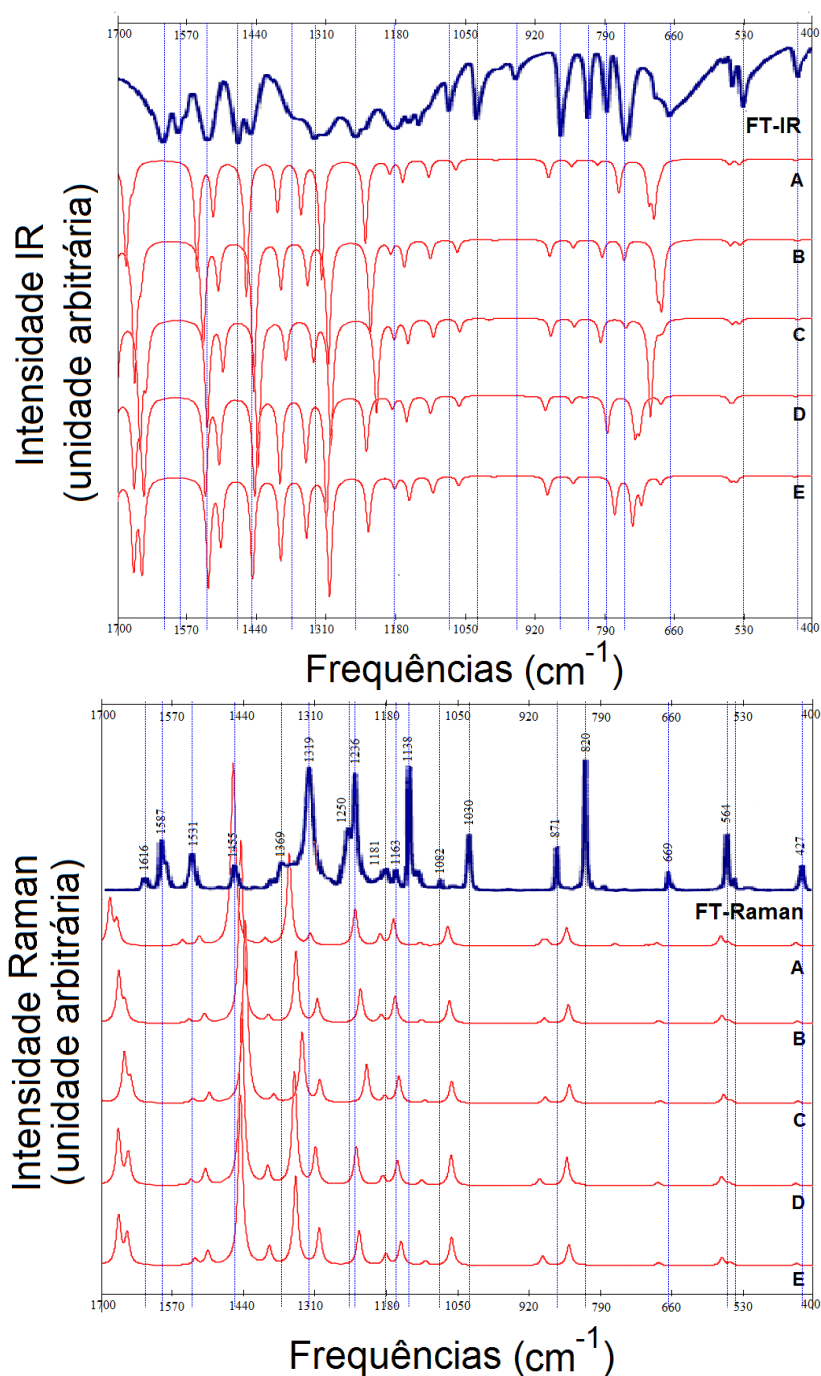


FIGURA E.2 – Efeito base sobre os espectros IR e Raman - M06-2X: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

O efeito método mantendo fixas as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ é apresentado nas seguintes figuras: E.3, E.4 e E.5 sobre os espectros IR e Raman.

Constata-se que o método B3LYP resulta em espectros que estão em maior concordância com o experimental em todos os solventes estudados e em fase gasosa, como mostra a figura E.3. Verificando os espectros obtidos por B3LYP e os outros métodos, de fato o deslocamento para esquerda em RegF ocorre na presença de todos os solventes estuda-

dos. Além disso, em RegF para M06-2X e MP2, os espectros diferem nas intensidades e distâncias entre os picos. Geralmente, os espectros obtidos diferem tanto nas intensidades quanto entre localização de picos. Portanto, o efeito método exerce mais influência sobre os espectros IR e Raman.

Analisando a figura E.3, pode-se dizer que com a reotimização da estrutura os métodos da DFT variam mais que o método MP2. Geralmente ocorre um deslocamento para a direita em alguns picos.

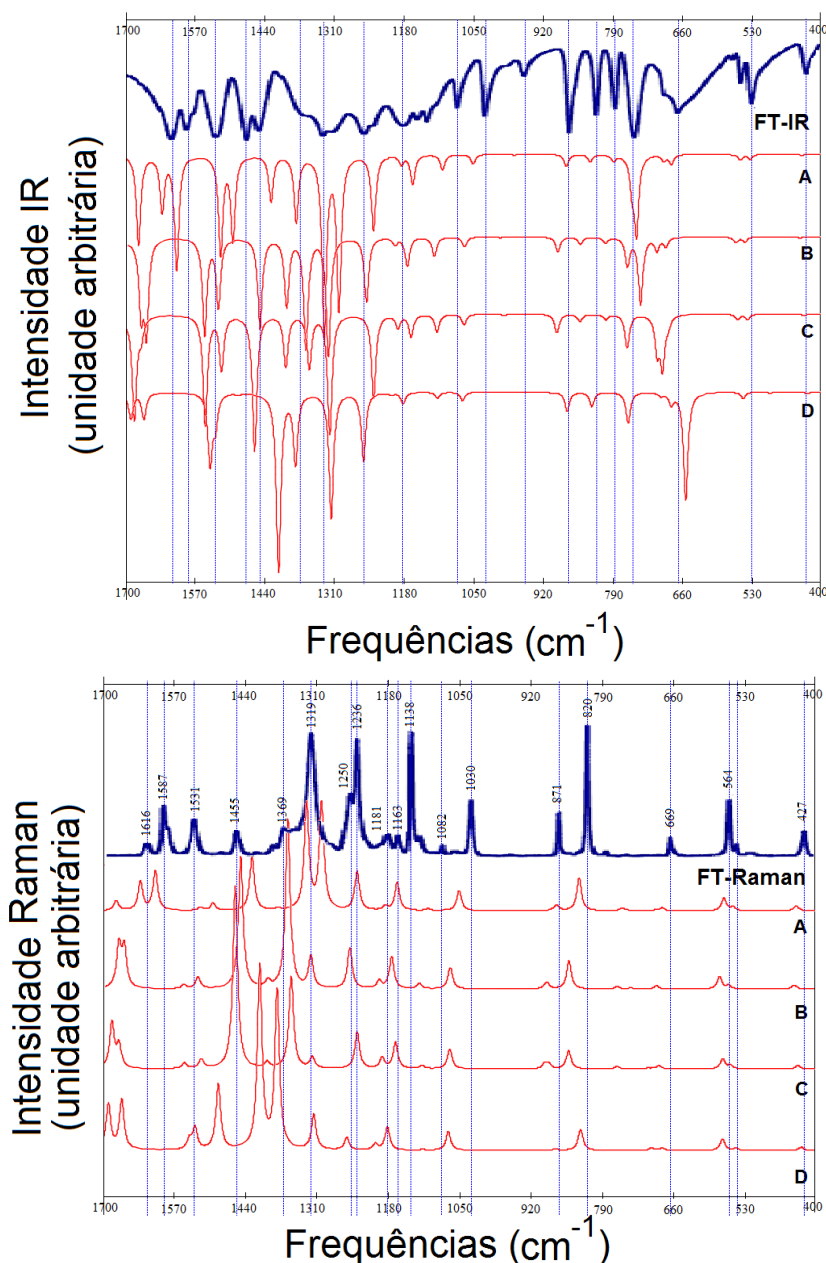


FIGURA E.3 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - 6-31G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

O que foi discutido até então pode ser reforçado observando a figura E.5.

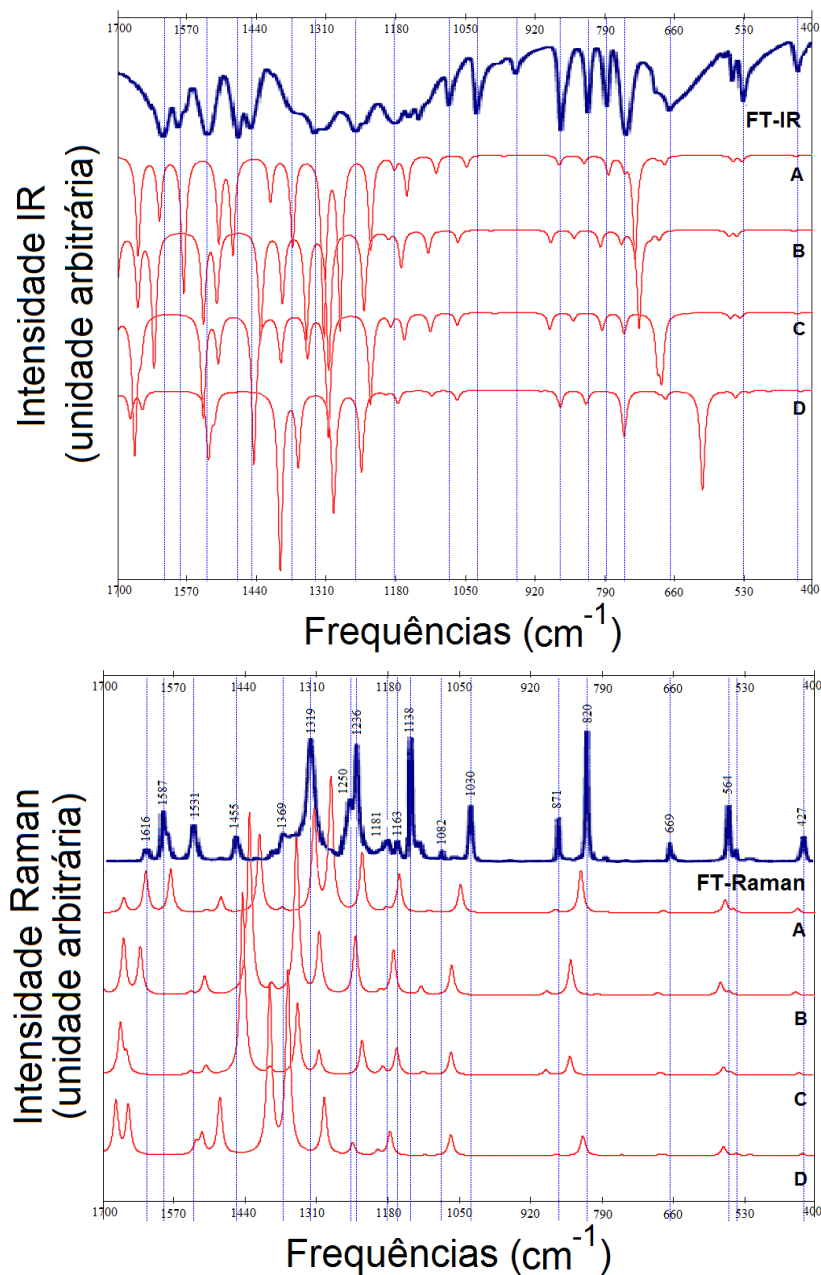


FIGURA E.4 – Efeito método sobre os espectros IR - 6-31+G(d,p): (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

Considerando toda a discussão anterior, as divergências podem ser atribuídas aos diferentes conjuntos de modelos químicos, pois as principais diferenças são observadas com as mudanças de métodos e de base, mais que a diferença entre os solventes. Ainda é visto que há menores desvios devido às diferenças de base, assim como o efeito solvente, que aos diferentes métodos. O efeito método realiza maior influência sobre os resultados, no que diz respeito ao cálculo de espectros IR e Raman.

A figura E.6 mostra o espectro eletrônico (UV-Vis) de oNF em meio aquoso ácido, (ANDO, 2005), e espectros (UV-Vis) calculados com o método CAM-B3LYP e o método

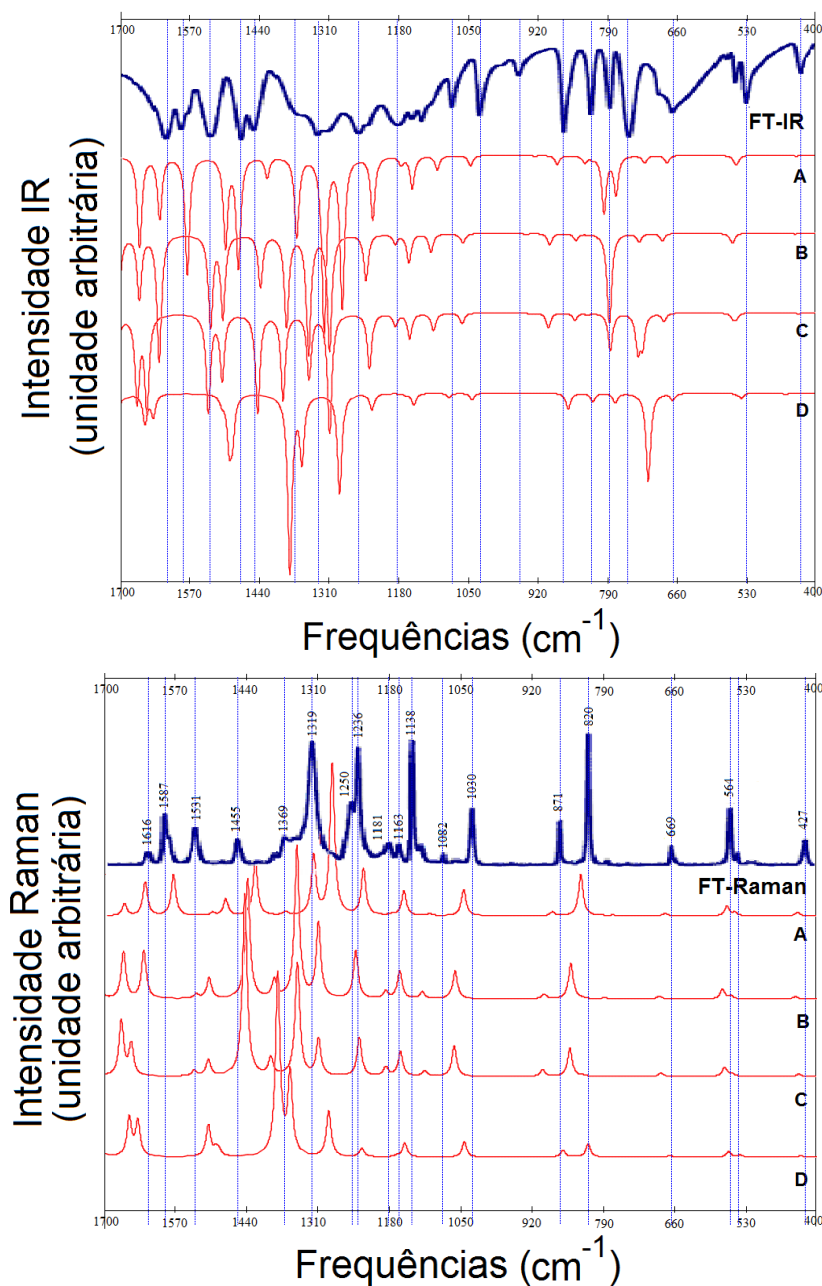


FIGURA E.5 – Efeito método sobre os espectros IR e Raman - Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; FT-IR e FT-Raman na região de 400 a 1700 cm^{-1} de oNF em estado sólido, (ANDO, 2005).

M06-2X associados às bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31+G(df,pd), Sadlej pVTZ e aug-cc-pVDZ. Estas figuras mostram os efeitos causados nos espectros devido à mudança de base.

Fixando o método CAM-B3LYP, observa-se que com respeito ao experimental de (ANDO, 2005) as estimativas não foram boas, como mostra a figura E.6. No entanto, comparando com o espectro experimental na fase gasosa obtido por (ERNST *et al.*, 2015), tem-se que somente o espectro produzido por 6-31G(d,p) não é uma boa estimativa. Além

disso, observa-se que no geral, as bases não alteram significativamente os espectros de UV-Vis. A maior diferença está na utilização da base 6-31G(d,p) que tem maior deslocamento para a esquerda que os espectros produzidos usando as demais bases. O mesmo pode ser observado quando M06-2X é fixado. Quando M06-2X é utilizado os espectros se deslocam levemente para a esquerda em relação ao obtido por CAM-B3LYP e, nota-se que, o caso A não é uma boa estimativa para nenhum dos resultados experimentais em comparação.

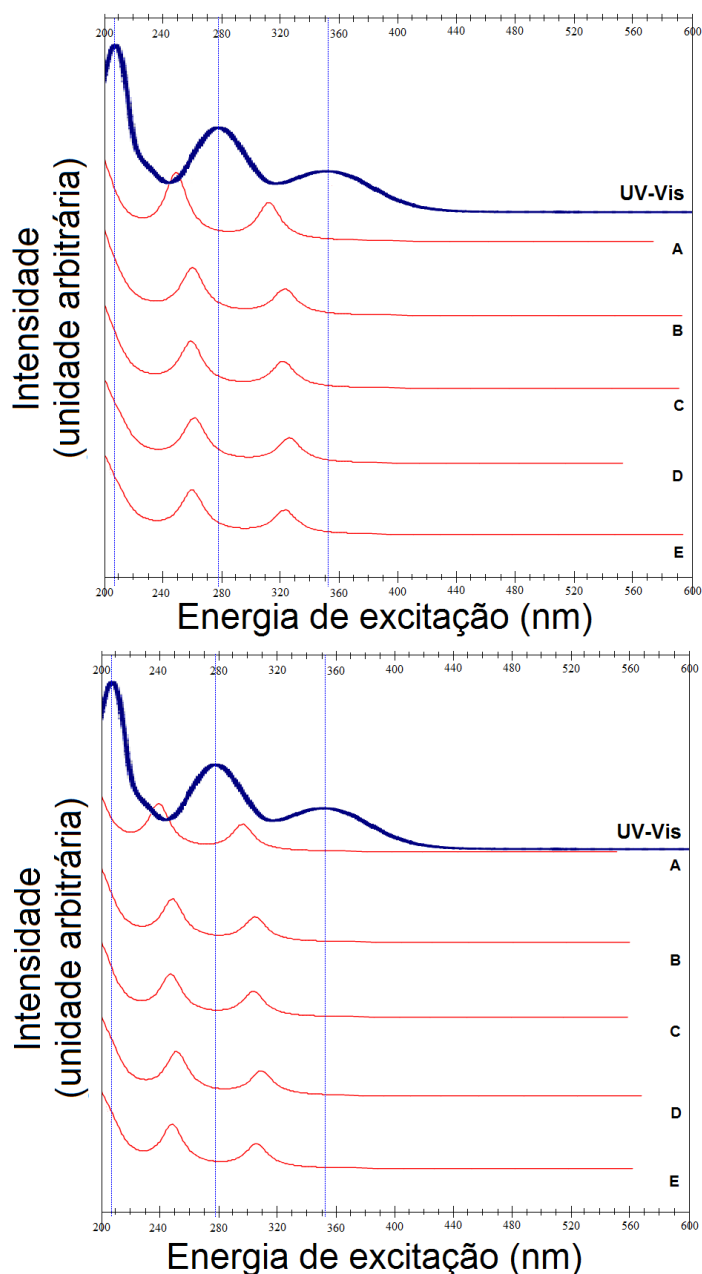


FIGURA E.6 – Efeito base sobre os espectros UV-Vis - CAM-B3LYP: (A) 6-31G(d,p), (B) 6-31+G(d,p), (C) 6-31+G(df,pd) e (D) Sadlej pVTZ e (E) aug-cc-pVDZ; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).

A figura, E.7 apresenta espectros UV-Vis de espectros calculados mantendo fixas as bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ.

Na primeira imagem da figura E.7 pode-se notar dois picos evidentes. Os resultados são comparados considerando primeiro o espectro eletrônico (UV-Vis) do oNF em meio aquoso ácido experimental, presente na figura e, em seguida, uma comparação usando o espectro de oNF em fase gasosa apresentado no artigo de (ERNST *et al.*, 2015). Em geral os métodos apresentaram um intervalo de absorção menor em relação ao espectro de oNF em meio aquoso ácido. Também, há um deslocamento à esquerda, nesta ordem B3LYP < CAM-B3LYP < M06-2X < MP2. Observa-se que o método B3LYP apresentou um espectro mais próximo do experimental de (ANDO, 2005) e com maior espaçamento entre os picos que os demais. Além disso, o método MP2 apresentou uma inversão de intensidade do primeiro para o segundo pico. Comparando com o espectro de absorção de oNF na fase gasosa, calculado por (ERNST *et al.*, 2015), onde os picos de absorção se encontram em aproximadamente 210, 260 e 330 nm, tem-se o método CAM-B3LYP como a melhor opção. Porém, somente para B3LYP nota-se um deslocamento para a direita dos picos em 260 e 330 nm (aproximadamente) em relação ao experimental, os outros métodos apresentam espectros com deslocamentos para a esquerda. O efeito método é bastante intenso principalmente quando o método MP2 é utilizado. No entanto, isto se deve ao fato de se calcular a absorção utilizando puramente o método HF, disponível para o cálculo. Além das diferenças observadas nas posições dos picos de absorção, nota-se uma diminuição nas intensidades conforme os potenciais de troca e correlação nas metodologias se expandem.

Portanto, os resultados mostram que os maiores desvios também devem ser atribuídos aos diferentes modelos químicos utilizados, assim como no caso dos espectros IR e Raman. É verificado que a escolha do método exerce maior influência sobre os resultados que a mudança nas bases e todos os solventes adotados.

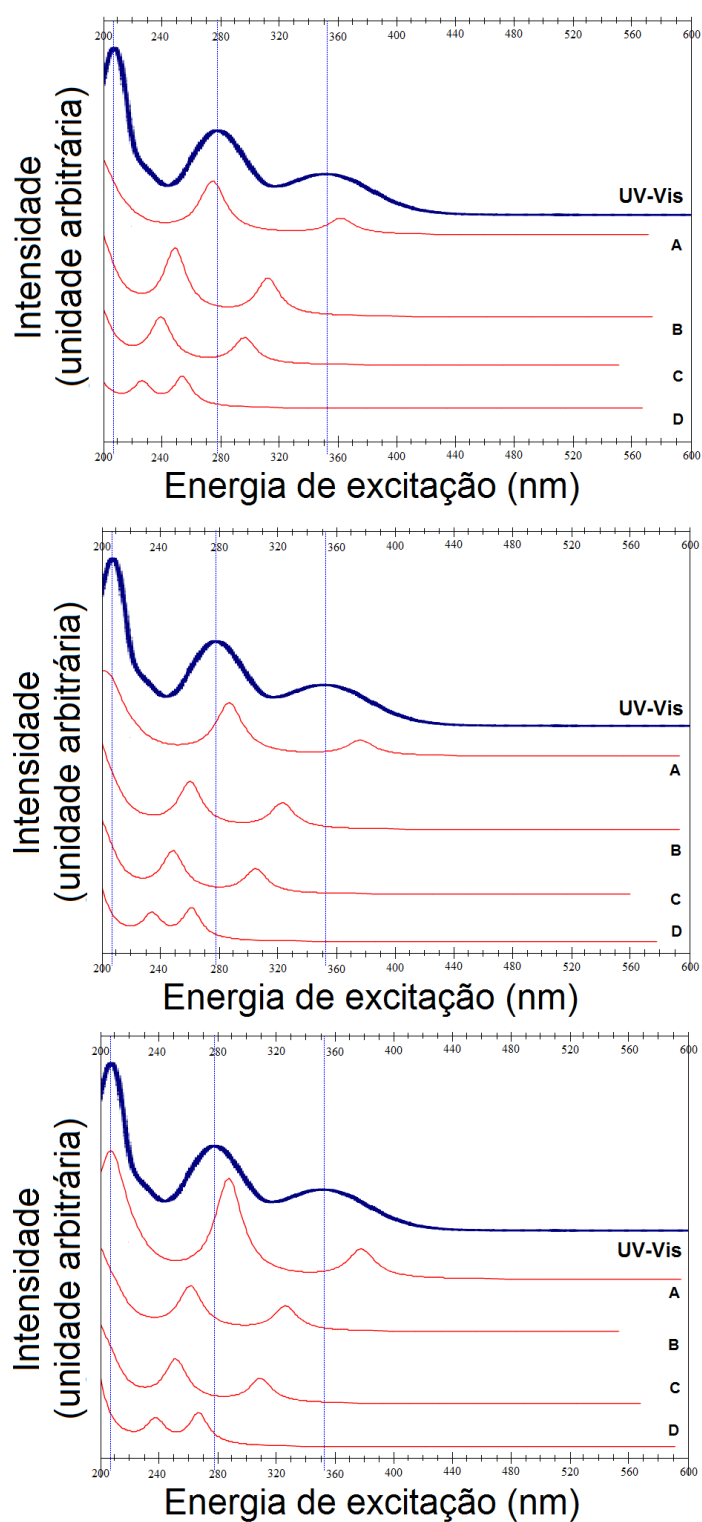


FIGURA E.7 – Efeito método sobre os espectros UV-Vis - 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p) e Sadlej pVTZ: (A) B3LYP, (B) CAM-B3LYP, (C) M06-2X e (D) MP2; UV-Vis em meio aquoso ácido na região de 200 a 600 nm, (ANDO, 2005).