



**VARIAÇÃO DOS PERFIS SIGMAS GERADOS PELA METODOLOGIA
COSMO COM O NÍVEL DO CÁLCULO QUÂNTICO DE BASE**

DANIEL DE CASTRO ARAUJO VALENTE

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ORIENTADORES:

FREDERICO WANDERLEY TAVARES

THIAGO MESSIAS CARDOZO

RIO DE JANEIRO

2015

FOLHA DE ROSTO

DANIEL DE CASTRO ARAUJO VALENTE

VARIAÇÃO DOS PERFIS SIGMAS GERADOS PELA METODOLOGIA COSMO COM O NÍVEL DO CÁLCULO QUÂNTICO DE BASE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau em engenharia química.

Aprovado por:

Márcio José Estillac de Mello Cardoso, D. Sc.

Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior, Mestre.

Charles Rubber de Almeida Abreu, D. Sc.

Orientadores:

Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.

Thiago Messias Cardozo, D. Sc.

Rio de Janeiro, Brasil

2015

Dedico este trabalho aos meus pais Gabriel e Adriana, que nunca mediram esforços para me proporcionar o acesso ao saber e à educação, a minha irmã Lívia, pela paciência nos meus vários momentos de ausência e, principalmente, por todo amor e carinho doados por todos e sem restrição.

Agradecimentos

A minha família, que sempre me apoiou, e esteve lá tanto em meus momentos de dúvida e medo, quanto nos de conquista. A minha família, que sempre desejou meu bem e meu sucesso. O que mais poderia alguém desejar do que ser amado?

A Deus, por ter tornado tudo possível com sua obra-prima, o Universo (talvez plural). A Deus, por ter nos dado o livre-arbítrio, de modo que possamos ser independentes, e ter nossos próprios ideais. A Deus, por nunca ter cobrado nada em retorno, ainda que Seu nome seja usado para justificar os objetivos mais mesquinhos.

Aos professores Frederico Waderley Tavares, D.Sc. UFRJ, e Thiago Messias Cardozo, D.Sc. UFRJ, pela sugestão do tema deste trabalho e pelo apoio e dedicação durante todo o seu desenvolvimento.

A todos os amigos e familiares por celebrarem cada conquista e apoiarem em cada dificuldade encontrada, ainda que com algo tão pequeno quanto uma carona ou um bolo. Em especial, a Felipe Fantuzzi, administrador do cluster do laboratórios do UFRJ, e ao professor Charles Abreu, D.Sc., administrador do cluster do laboratório ATOMS, UFRJ. Ambos sempre dispostos a responder minhas dúvidas. Ao professor Marco Antônio Chaer Nascimento, Ph. D., por permitir o uso dos recursos computacionais de seu laboratório, para a realização dos cálculos necessários para o presente trabalho.

Agradeço também a Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior, Mestre, a Márcio José Estillac de Mello Cardoso, D. Sc., e a Charles Rubber de Almeida Abreu, D. Sc., membros da banca examinadora por terem lido, analisado e criticado este trabalho no intuito de contribuir para o progresso e o desenvolvimento científico.

A minha irmã, que mesmo sem saber foi sempre uma grande motivação para mim.

A Direção e a todos os professores da UFRJ, que permitiram que a minha graduação fosse possível.

A todos os professores ao longo de minha vida, desde o primário, pois, por menor que tenha sido o seu tempo comigo, contribuíram para meu crescimento intelectual.

Agradeço aos meus avós paternos Gabriel (*in memoriam*) e Maria (*in memoriam*), e aos meus avós maternos Augusto (*in memoriam*) e Maria Luzia por todo carinho e amizade. Que Deus os receba.

A todos, o meu mais sincero obrigado.

Resumo do trabalho de conclusão de curso submetido à Escola de Química / UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de engenharia química.

VARIAÇÃO DOS PERFIS SIGMAS GERADOS PELA METODOLOGIA COSMO COM O NÍVEL DO CÁLCULO QUÂNTICO DE BASE

Daniel de Castro Araujo Valente

18 de Maio de 2015

Orientadores:

Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.

Thiago Messias Cardozo, D. Sc.

O perfil sigma de uma molécula, resultado do método quântico COSMO, é o único dado de entrada utilizado pelo método COSMO-SAC. Este método tem por objetivo o cálculo de propriedades termodinâmicas de misturas de líquidos, propriedades essas fundamentais para a engenharia química. Dessa forma, é necessário investigar como o perfil sigma de uma molécula varia com o nível do cálculo COSMO. O presente trabalho tem por objetivo analisar tal variação para a água. O método utilizado para resolver o problema quântico é o DFT, e o nível é alterado pelo uso de diversas bases e alguns funcionais de natureza bastante diversa.

Palavras chave: COSMO, Quântica, DFT, Propriedades termodinâmicas.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 MODELO COSMO	10
2.1 O problema quântico básico	10
2.2 O problema eletrostático	11
2.3 O método COSMO	13
2.4 Definição de cavidade	15
2.5 Condutor ao dielétrico	17
2.6 “Outlying charge”	17
2.7 Resultados do método COSMO	18
3 MODELO COSMO-SAC	20
4 MÉTODO DFT	26
4.1 Teoria fundamental	26
4.2 O sistema Kohn-Sham	28
4.3 Funcionais de troca e correlação utilizados	32
4.3.1 <i>Série M11</i>	33
4.3.2 <i>Série M06</i>	35
4.3.3 <i>B3LYP</i>	35
4.3.4 <i>BP86</i>	36
4.3.5 <i>VWN</i>	37
4.4 Bases utilizadas	37
4.4.1 <i>Família PCn</i>	39
4.4.2 <i>Família CCn</i>	40
4.4.3 <i>6-31G, 6-31G' e 6-31G''</i>	41
5 DESCRIÇÃO DAS SIMULAÇÕES	43
5.1 Lista de cálculos	43
5.2 Parâmetros utilizados	43
5.3 Descrição das bases	44
5.4 Esquemas de comparação	45

6 RESULTADOS	52
6.1 Variação com a base	52
6.2 Variação com o funcional	54
6.3 Apresentação gráfica	56
7 CONCLUSÃO	65
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

A termodinâmica clássica constitui um dos pilares da engenharia química. O cálculo de propriedades termodinâmicas, seguindo tal lógica, é de fundamental importância para a análise e projeto de unidades de processamento. Para descrever misturas de fluidos, modelos baseados em coeficientes de atividade cumprem papel relevante no uso da termodinâmica na engenharia química (KONTOGEOGRIS; FOLAS, 2010).

Procedimentos para os cálculos de tais propriedades, dada sua importância, floresceram ao longo dos anos. Correlações empíricas, ajustadas com base em experimentos, são apenas um exemplo das estratégias utilizadas no cálculo de propriedades de líquidos. Dentre tais procedimentos, pode-se citar os utilizados para o cálculo de coeficientes de atividade: Margules, Van Laar, NRTL, etc.

Com o desenvolvimento de computadores de alta capacidade a um baixo custo, modelos mais sofisticados passaram a ser empregados, baseados na natureza molecular da matéria. UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1986) e outros modelos de contribuição de grupos (KEHIAIAN, 1983) são exemplos. Tais modelos costumam gerar resultados muito precisos nas situações para as quais foram ajustados. Há, no entanto, dois problemas associados a tais modelos.

Primeiro, o poder preditivo de tais métodos é um tanto limitado. Uma molécula só pode ser inserida no cálculo se todos os seus grupos funcionais foram devidamente parametrizados. Caso contrário, o cálculo ignorará interações importantes, podendo levar a resultados absurdos.

Em segundo, o número de parâmetros necessários para uma ampla possibilidade de cálculos – misturas com diversos compostos – é grande. Estes são ajustados via dados experimentais, e são utilizados para descrever a interação entre cada par de grupos funcionais do modelo. Dessa forma, são requeridos muitos experimentos, e estes devem estar relacionados a propriedades variadas (pressão de vapor, coeficientes de atividade, etc), de modo a evitar viés para um tipo de propriedade. Experimentos representam custos financeiros e mão-de-obra. Para reduzir o número de parâmetros, os grupos são considerados como independentes, reduzindo a capacidade preditiva de tais modelos.

Recentemente, foram propostos novos métodos para simulação de soluções, como demonstrado em (TOMASI; PERSICO, 1994) e (TOMASI et al., 2005). O conjunto de

métodos conhecidos por “self consistent reaction field” é de particular interesse. Nesses, cada molécula é tratada separadamente, sendo inserida em uma cavidade vazia em um meio dielétrico clássico e contínuo. O comportamento deste é, pois, descrito pelas leis do eletromagnetismo clássico, sendo determinado por uma única constante: a constante dielétrica. Utilizando-se a termodinâmica estatística, é possível chegar a propriedades termodinâmicas macroscópicas, tanto de substâncias puras, quanto de misturas.

Dentre tais métodos, o abordado aqui será o COSMO: “conductor-like screening model” (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993). Neste método, o meio contínuo é tratado como condutor perfeito. Dessa forma, a constante dielétrica é infinita. Isso traz simplificações aos cálculos, devido às condições de contorno mais simples associadas ao condutor perfeito. Um resultado do COSMO, em particular, apresenta notável importância, o perfil sigma: trata-se de uma densidade de probabilidade definida pela distribuição de cargas no condutor perfeito.

O objetivo do presente trabalho é verificar o quanto varia o perfil sigma – gerado pelo COSMO – em relação ao nível do cálculo quântico. Caso seja verificado que os perfis, para uma mesma molécula, variem significativamente, deve-se testar quais níveis de cálculo obtêm resultados consistentes entre si, para cada molécula.

Especificamente, o método de cálculo quântico utilizado é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), sendo testados alguns funcionais e diversas bases. O pacote computacional utilizado para realizar os cálculos necessários foi o pacote GAMESS: “General Atomic and Molecular Electronic Structure System” (SCHMIDT et al., 1993).

2 MODELO COSMO

2.1 O problema quântico básico

Como foi mencionado, o modelo COSMO (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993) é um modelo quântico no qual a molécula é inserida em um meio cujo comportamento é o de um condutor perfeito clássico (permissividade infinita). O objetivo de tal proposição, assim como do método mais geral PCM, no qual o meio é tratado como dielétrico (TOMASI; PERSICO, 1994), é simular as modificações da densidade eletrônica da molécula quando esta é inserida em um solvente.

Nos métodos citados, assume-se que o problema quântico eletrônico possa ser expresso matematicamente por (TOMASI et al., 2005):

$$\hat{H}_{solução} = \hat{H}_{isolado} + \hat{V}_{interação} \quad (2.1.1)$$

Nesta, a interação da molécula com o meio é tratada através de um operador adicionado ao hamiltoniano daquela.

Na equação (2.1.1), está implícita a aproximação de Born-Oppenheimer (SZABO; OSTLUND, 1996), a partir daqui denominada BO. Nesta, pela massa nuclear ser muito superior à eletrônica, separam-se os dois problemas. Resolve-se, pois, o problema eletrônico para uma geometria nuclear fixa. Após, pode-se resolver o problema nuclear utilizando um potencial efetivo, o qual atua sobre os núcleos. Tal potencial é obtido resolvendo-se o problema eletrônico para diversas geometrias, e é inserido no hamiltoniano nuclear.

O primeiro termo da equação (2.1.1) corresponde ao hamiltoniano eletrônico da molécula isolada (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\hat{H}_{isolado} = \sum_i^N \left(-1/2 \hat{\nabla}_i^2 + \sum_{j>i} 1/r_{ij} - \sum_k^M Z/r_{ik} \right) \quad (2.1.2)$$

Na equação (2.1.2), i e j designam elétrons, e variam de 1 até N , sendo este o número de tais partículas, e $j > i$, de modo que o mesmo elétron não seja contado duas vezes. Analogamente, k refere-se aos núcleos atômicos da molécula. O primeiro termo da equação (2.1.2) corresponde à energia cinética de cada elétron; o segundo corresponde à repulsão de Coloumb entre os elétrons; e o último refere-se à atração de Coloumb entre cada par elétron/núcleo.

Dois comentários devem ser feitos aqui. O primeiro, elétrons possuem spin fracionário, sendo caracterizados como férmions, e são indistinguíveis entre si (COHEN-TANNOUDJI et al., 1978). Então, dentre os estados obtidos pela Equação (2.1.2), são possíveis apenas aqueles cujas funções obedecem ao princípio da antissimetria: a função de onda tem de trocar de sinal quando as coordenadas (incluindo a projeção em z do spin) de dois elétrons são permutadas. Em segundo, todas as outras nesta seção, estão escritas em unidades atômicas (SZABO; OSTLUND, 1996). Nestas, a carga e a massa eletrônicas são ajustadas como 1, assim como a constante de Planck, e a unidade de distância adotada é o Bohr (0.529177249 \AA). Dessa forma, as ordens de grandeza associadas as equações tornam-se adequadas para um cálculo computacional.

Prosseguindo, o segundo termo da equação (2.1.1) corresponde à interação com o ambiente. Pode-se perceber que tal formulação se assemelha ao método perturbativo (COHEN-TANNOUDJI et al., 1978). Entretanto, há uma diferença crucial: o efeito do ambiente não é pequeno. A aplicação do método perturbativo é, pois, inviável para o problema aqui tratado.

2.2 O problema eletrostático

No método PCM (e COSMO), o comportamento do meio é dado pelo eletromagnetismo clássico (TOMASI et al., 2005). Quando uma densidade de carga é inserida em uma cavidade de um dielétrico clássico, o campo elétrico da molécula provoca uma polarização do dielétrico. Caso as partículas estejam confinadas na cavidade em questão, de modo que não haja cargas no interior do dielétrico, então a resposta deste ao campo molecular será o surgimento de uma densidade de cargas na superfície da cavidade. Tal densidade, por sua vez, provoca uma polarização da densidade molecular, gerando um ciclo. Essas duas densidades de carga, a molecular e a superficial, interagem via forças de Coulomb, de modo que campos elétricos transientes e campos magnéticos não são tratados nos métodos citados.

Em um dielétrico qualquer, o problema quântico é acoplado ao eletrostático, mediante o ciclo de polarização. É necessário, pois, um esquema de cálculo da densidade superficial de carga, dada a densidade molecular. Tal esquema baseia-se nas condições de contorno normalmente aplicadas para os campos eletrostáticos¹. Em primeiro, a continuidade do

1 No método COSMO e no PCM não são consideradas interações eletrodinâmicas de caráter geral, como forças elétricas variantes no tempo e campos magnéticos. Para considerá-las, seria necessária a introdução do vetor

potencial elétrico na passagem pela superfície da cavidade (TOMASI et al., 2005):

$$V_{dentro}(\mathbf{r}) = V_{fora}(\mathbf{r}) \quad (2.2.1)$$

Na equação (2.2.1), ambos os potenciais são limites laterais do potencial elétrico, avaliados no ponto \mathbf{r} sobre a superfície da cavidade. Os termos “dentro” e “fora” significam, respectivamente, que tais limites foram avaliados nas partes interna e externa da cavidade.

A segunda condição refere-se à continuidade da componente normal à superfície da cavidade do vetor polarização (TOMASI et al., 2005):

$$\mathbf{P}_{n,dentro}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}_{n,fora}(\mathbf{r}) \quad (2.2.2)$$

Na equação (2.2.2): \mathbf{r} é um ponto qualquer da superfície da cavidade; o subscripto “n” indica a componente n.

O vetor polarização é o campo elétrico total que efetivamente existe no dielétrico, sendo a soma do campo elétrico externo e o campo elétrico total produzido pelas partículas que o constituem. O vetor polarização é distinto campo existente caso o meio fosse vácuo. Dentro da teoria eletrostática clássica, o vetor polarização pode ser obtido, para meios isotrópicos (TOMASI et al., 2005):

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (2.2.3)$$

Na equação (2.2.3), ϵ é a permissividade do meio contínuo. A aplicação da condição (2.2.2) para o problema em questão pode ser transformada em uma forma mais propícia para o cálculo da densidade superficial de carga:

$$4\pi\epsilon\sigma(\mathbf{r}) = (\epsilon - 1)\mathbf{n}^T(\mathbf{r}) * \mathbf{E}_{dentro}(\mathbf{r}) \quad (2.2.4)$$

Na equação (2.2.4): \mathbf{r} é um vetor posição de um ponto da superfície na cavidade; $\sigma(\mathbf{r})$ é a densidade superficial de carga no ponto \mathbf{r} ; $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ é o vetor normal à superfície no ponto \mathbf{r} ; e $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ é o campo elétrico, no ponto \mathbf{r} , calculado na parte de dentro da superfície. O campo elétrico, utilizado em (2.2.4), é o total, tendo contribuição tanto das cargas internas quanto das superficiais.

No modelo PCM, não há, a priori, nenhuma informação sobre o potencial “ V_{fora} ”. A primeira condição de contorno, equação (2.2.1), não pode ser utilizada, portanto, para se obter uma expressão útil entre as densidades de carga da cavidade ($\sigma(\mathbf{r})$) e do soluto ($\rho(\mathbf{r})$). O problema exige, então, dois ciclos iterativos, um sobre cada uma delas, com o outra fixa. Com $\sigma(\mathbf{r})$ e $\rho(\mathbf{r})$ de uma etapa, estima-se o campo elétrico “dentro”. Por (2.2.4), obtém-se um novo

potencial, e não apenas um operador de Coulomb. Por essa razão, “eletrostáticos”, e não eletrodinâmicos.

valor para $\sigma(\mathbf{r})$ e estima-se novamente o campo elétrico “dentro”. Esse procedimento é repetido até a convergência. Ao término desse ciclo, o valor de $\sigma(\mathbf{r})$ de convergência é utilizado para construção de um novo potencial efetivo ao qual os elétrons estão submetidos. Inicia-se um segundo processo iterativo, para o cálculo de $\rho(\mathbf{r})$. Com o novo valor desta, o ciclo para $\sigma(\mathbf{r})$ é reiniciado. O procedimento continua até que tanto $\sigma(\mathbf{r})$, quanto $\rho(\mathbf{r})$ tenham convergido.

2.3 O método COSMO

Na metodologia COSMO, por se tratar de um condutor perfeito, o problema torna-se mais simples. Do eletromagnetismo clássico, sabe-se que o potencial (e o campo) dentro do condutor, o “fora” na equação (2.2.1), é nulo. Então o potencial “dentro” também tem de ser. Com isso, obtém-se a densidade superficial de carga em termos das cargas contidas na cavidade (núcleos e elétrons), eliminando-se um dos ciclos iterativos.

A representação da densidade de carga em algoritmos computacionais é discreta. Por essa razão, faz-se uma repartição de toda a superfície da cavidade em seções menores. Estas serão tratadas como cargas pontuais. A integração sobre a superfície torna-se, pois, um somatório sobre pontos. Essas cargas pontuais são dadas, então, pela condição descrita no parágrafo anterior (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993):

$$\mathbf{q} = -\mathbf{A}^{-1} * \mathbf{B}^T * \mathbf{Q} \quad (2.3.1)$$

Temos que \mathbf{q} é o vetor contendo as N cargas da superfície; \mathbf{Q} é o vetor contendo as M cargas da cavidade; \mathbf{B} e \mathbf{A} são matrizes MxN e NxN, respectivamente. Tais matrizes estão associadas à interação entre as cargas, e são definidas por (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993):

$$A_{ij} = \left(\int_{S_i} \int_{S_j} \|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|^{-1} d^2r d^2r' \right) / (S_i S_j) \quad (2.3.2)$$

$$B_{ij} = \left(\int_{S_j} \|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|^{-1} d^2r \right) / (S_j) \quad (2.3.3)$$

Nas equações (2.3.2) e (2.3.3), as integrais são calculadas sobre as superfícies de segmentos, sendo S a área do respectivo segmento, e \mathbf{r} e \mathbf{r}' , vetores posição. A primeira integral é utilizada na interação entre dois segmentos superficiais. A segunda, na interação entre o segmento j e a partícula i, cuja posição é dada pelo vetor posição \mathbf{r}' . Ambas as integrais são simplificadas ao tratar-se os segmentos como cargas pontuais. Formalmente,

considera-se que eles são pequenos o suficiente para que os vetores posição associados aos segmentos nas integrais praticamente não variem. Seus valores são, então, considerados constantes, e iguais aos vetores posição dos centros de cada segmento. Então, com o integrando constante, cada integral de superfície resulta na área do respectivo segmento e, assim:

$$A_{ij} = \|\mathbf{t} - \mathbf{t}'\|^{-1} \quad (2.3.4)$$

$$B_{ij} = \|\mathbf{t} - \mathbf{r}'\|^{-1} \quad (2.3.5)$$

Na equação (2.3.4), \mathbf{t} e \mathbf{t}' os vetores posição dos centros dos segmentos i e j ; e na (2.3.5), \mathbf{t} é o vetor posição do segmento j , e \mathbf{r}' é o vetor posição da carga i .

Cabe aqui uma questão. Os núcleos das moléculas são mantidos fixos pela aproximação de BO; entretanto, os elétrons estão deslocalizados por toda a cavidade (e fora dela). Qual seria então o vetor \mathbf{r}' associado aos elétrons, e a carga conjugada? Neste caso, a matriz \mathbf{B} tem de ser alterada, para levar em conta a natureza deslocalizada da descrição do estado eletrônico através de funções de base e orbitais. A integral superficial, deve ser superposta uma integral volumétrica, cujo domínio é a cavidade (V):

$$B_{ij} = \int_V \int_{S_j} M_i \|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|^{-1} d^2 r d^3 r' / S_j \quad (2.3.6)$$

$$M_i = \{\varphi_a \varphi_b\}_i \quad (2.3.7)$$

Temos que φ representa uma função de base, e o índice i varia, então, por todos os pares possíveis de tais funções. A “carga” conjugada ao par i é dada pela entrada de índices (a,b) da matriz de densidade:

$$Q_i = P_{ab} = c_a^* c_b \quad (2.3.8)$$

Em (2.3.8), o asterisco indica conjugado complexo. Caso esteja-se trabalhando com coeficientes reais, o asterisco pode ser removido. A equação da própria definição de densidade. REVER

Classicamente, a energia potencial do sistema é dada por (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993):

$$E(\mathbf{q}) = \frac{\mathbf{Q}^T * \mathbf{C} * \mathbf{Q}}{2} + \mathbf{Q}^T * \mathbf{B} * \mathbf{q} + \frac{\mathbf{q}^T * \mathbf{A} * \mathbf{q}}{2} \quad (2.3.9)$$

$$C_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|^{-1} \quad (2.3.10)$$

Na equação (2.3.10), i e j correspondem a duas partículas, com carga, da molécula.

Na equação (2.3.9), o primeiro termo é a interação de Coulomb entre as partículas que

compõem a molécula, presente também caso a molécula estivesse no vácuo. O segundo e o terceiro termo são inseridas pela metodologia COSMO: aquele refere-se à interação entre partículas e segmentos, e este à interação entre dois segmentos da superfície.

Inserindo a equação (2.3.1) na (2.3.9), obtêm-se a energia do sistema, em termos apenas das cargas que compõem a molécula:

$$E(\mathbf{q}) = \frac{\mathbf{Q}^T * (\mathbf{C} - \mathbf{B} * \mathbf{A}^{-1} * \mathbf{B}^T) * \mathbf{Q}}{2} = \frac{\mathbf{Q}^T * (\mathbf{C} - \mathbf{D}) * \mathbf{Q}}{2} \quad (2.3.11)$$

Faz-se, então, a transição do problema clássico para o quântico. As cargas superficiais são consideradas fixas, tornando-se, então, parâmetros que variam ao longo da simulação. Os núcleos são tratados como cargas pontuais, fixas e invariantes ao longo da simulação. Os elétrons são descritos por uma função de onda (ou densidade), que deve obedecer a uma equação de Schrödinger, com um novo potencial. Os estados estacionários são dados, então, por:

$$\hat{H}_{\text{eletrônico}} \psi = E_{\text{eletrônica}} * \psi \quad (2.3.12)$$

Sendo:

$$\hat{H}_{\text{eletrônico}} = \hat{H}_{\text{eletrônico}}^{\text{vácuo}} + \hat{D} \quad (2.3.13)$$

Comparando com a equação (2.1.1), vê-se que, no método COSMO:

$$\hat{V}_{\text{interação}} = \hat{D} \quad (2.3.14)$$

Por fim, como toda a energia potencial de interação com o meio está sendo englobada no problema eletrônico, a energia total do sistema (molécula + meio) é dada por:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{eletrônica}} + E_{\text{nuclear}} \quad (2.3.15)$$

Na equação (2.3.15), o segundo termo é apenas a energia de repulsão eletrostática entre os núcleos. Note que o sistema apresenta centro de massa fixo no espaço: dentro da aproximação de BO, este é determinado exclusivamente pelos núcleos, e não há nenhum termo referente à energia cinética destes.

Utilizando-se de modelos aproximados usuais para a equação de Schrödinger, pode-se obter a densidade eletrônica: DFT (utilizado aqui); Hartree-Fock (HF); Coupled-Cluster; etc.

2.4 Definição de cavidade

Esta é uma parte crucial para a classe de métodos que engloba o COSMO e o PCM. A cavidade não pode ser muito grande, ou não representará adequadamente o espaço de que a

molécula efetivamente dispõe em um fluido, em especial no estado líquido. Em uma cavidade grande, a distância entre a molécula de soluto e as de solvente seria maior do que a real, e alterações provocadas pelo solvente seriam amortecidas. Em contrapartida, não pode ser muito pequena, fato que resultaria na exclusão de uma parcela significativa da densidade eletrônica do soluto e em uma intensificação artificial da interação entre as moléculas de soluto e as do solvente. Como se pode perceber, tais efeitos levam a uma definição “ótima” da cavidade (TOMASI; PERSICO, 1994).

A cavidade utilizada no COSMO é formada pela sobreposição de esferas, centradas nos núcleos atômicos (KLAMT; SCHÜRMANN, 1993). Os raios dessas dependem do número atômico do átomo em questão. Como não há uma definição teórica geral – pelo menos, a um custo aceitável – tal raio é obtido empiricamente pelo ajuste a dados experimentais. Para levar em conta vibrações da molécula do soluto, e o tamanho finito das moléculas do solvente, algumas esferas a mais são posicionadas entre átomos, ou no interior de moléculas cíclicas, de modo a evitar artifícios gerados pelo uso de cargas pontuais para representar o solvente.

O procedimento ocorre em algumas etapas. Primeiro, como foi mencionado, esferas são posicionadas sobre os centros atômicos e em regiões entre os núcleos. Essas esferas apresentam todas um mesmo valor para o raio ($R_{\alpha}+R_{\text{solv}}$). Essas esferas são segmentadas em pontos, cujo número total é o mesmo para todas (NPPA) e é definido no início da simulação. Esses pontos são, então projetados em uma esfera de raio R_{α} , o qual corresponde ao raio de Van der Waals de cada átomo, multiplicado por um fator de correção. Tal fator é determinado experimentalmente. A cada um desses pontos é associado um valor constante da área da esfera, definido pelo quociente da divisão da área total da superfície da esfera pelo número de pontos:

$$A_{\text{ponto}} = \frac{4\pi R_{\alpha}^2}{NPPA} \quad (2.4.1)$$

A segunda etapa consiste no descarte de pontos. Pontos que estejam no interior de esferas vizinhas corresponderiam a cargas parciais do solvente no interior da cavidade do soluto. Esses pontos introduziriam, pois, interações inexistentes e devem, portanto, ser eliminados.

Com os pontos remanescentes, formam-se os segmentos. As áreas dos segmentos são calculadas, então, somando as áreas associadas aos pontos contidos em cada um daqueles. Mediante este esquema de cálculo, pode-se controlar o tamanho dos segmentos pelo número

de pontos que cada um contém. O número de segmentos por esfera é delimitado no início da simulação (NSPA), e com este pode-se encontrar o número de pontos por segmento:

$$N_{\text{pontos/segmentos}} = \frac{NPPA}{NSPA} \quad (2.4.2)$$

O código implementado no pacote GAMESS apresenta mais um processo de eliminação. Nesta etapa, são eliminados segmentos com áreas muito pequenas, menores do que 1% do que é considerada a área padrão de um segmento.

2.5 Condutor ao dielétrico

Uma vez obtido a densidade superficial de carga no condutor, é possível obter uma estimativa para a mesma em um dielétrico mediante uma correção (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993):

$$f(\varepsilon) = (\varepsilon - 1) / (\varepsilon + x) \quad (2.5.1)$$

$$\sigma_{\text{dielétrico}}(\mathbf{r}) = f(\varepsilon) \sigma_{\text{condutor}}(\mathbf{r}) \quad (2.5.2)$$

Entretanto, o fator x é extremamente dependente da geometria do problema e da própria distribuição de carga dentro da cavidade. Dessa forma, não há uma forma de obtê-lo dos próprios cálculos. Klamt e Schüürmann (1993) supuseram um valor de 0,5. Este valor, no entanto, não possui justificativa formal. Tal correção é, pois, empírica, e também dependente de dados experimentais: constantes dielétricas.

2.6 “Outlying charge”

A densidade eletrônica, quando a molécula está inserida no vácuo, estende-se por todo o volume disponível, devido à sua natureza probabilística. No COSMO, a situação é análoga. Dessa forma, há cargas no interior do condutor, o que resultaria em outro tipo de resposta por parte do condutor à inserção da molécula em uma cavidade: ao invés de cargas na superfície da cavidade, surgiriam cargas por todo o volume do condutor. As integrais que compõem as matrizes **A** e **B** seriam, pois, volumétricas e não superficiais. Com uma escolha correta da cavidade ele pode sua importância pode ser reduzida, porém não desprezada. No pacote GAMESS, há dois métodos implementados para lidar com tal problema.

O método adotado no presente trabalho, utiliza-se da construção de uma segunda

superfície, de geometria igual à primeira, porém com raio igual a $R_{in}+R_{out}$ (KLAMT; JONAS, 1996). Tal superfície é, então, segmentada de forma idêntica à menor, de modo que haja uma relação unívoca entre os segmentos das duas superfícies. Calculam-se, então, as cargas superficiais da superfície externa, formadas no campo elétrico total gerado pela densidade eletrônica interna a ela e pelas cargas superficiais da superfície interna. É importante ressaltar que o cálculo aqui não é iterativo, e a fórmula é a mesma para as cargas da superfície interna (2.3.1), alterando-se apenas as matrizes **A** e **B**.

Na premissa original do COSMO, o potencial elétrico total gerado pelos segmentos da superfície interna e pelas partículas internas àquela é nulo. Dessa forma, o potencial total utilizado no cálculo das cargas da superfície externa é o gerado por estas e pela densidade eletrônica entre as duas superfícies. As cargas superficiais calculadas aqui são somadas, então, às cargas da superfície interna, obtendo-se novos valores para estas. Tais valores são, então utilizados como estimativas para os valores das cargas superficiais caso toda a densidade eletrônica estivesse efetivamente contida na superfície interna.

Em um solvente real, as forças de repulsão entre as densidades eletrônicas tornariam a densidade eletrônica do soluto externa à superfície interna desprezível. Então, o que está sendo feito efetivamente é forçar a entrada da densidade eletrônica entre as duas superfícies na superfície interna. Isso claramente é uma aproximação. Porém consegue reduzir bastante o efeito da carga externa (KLAMT; JONAS, 1996).

O outro método implementado baseia-se na expansão em multipolo da densidade eletrônica. Como este método não foi utilizado, não será detalhado no presente trabalho.

2.7 Resultados do método COSMO

No final do cálculo, obtém-se a distribuição de cargas, tanto eletrônica, quanto superficial. Esta pela hipótese do condutor perfeito, produz campo e potencial eletrostáticos de módulo igual e sinal oposto aos gerados pela molécula. Com isso, as interações eletrostáticas de uma molécula podem ser replicadas, mediante uma densidade de carga 2D, e, pois, de armazenamento mais simples do que a densidade eletrônica (3D). Uma forma de armazenar aquela é o perfil sigma, característico da molécula:

$$p_i(\sigma) = A_i(\sigma) / A_i \quad (2.7.1)$$

Na equação (2.7.1): A_i é a área total da cavidade da molécula; e $A_i(\sigma)$ é a área total dos

segmentos com densidade de carga superficial σ . O perfil sigma corresponde, pois, a uma densidade de probabilidade: a probabilidade de um determinado segmento da molécula ter um certo valor de σ . É importante ressaltar que, no cálculo do perfil sigma, perde-se a geometria da cavidade. Não é possível, então, reproduzir, com o perfil sigma, as interações eletrostáticas da molécula de uma forma completa; isto seria possível apenas com a densidade superficial completa.

O perfil sigma pode se tornar útil, no entanto, caso seja utilizado o seguinte procedimento (LIN; SANDLER, 2002). Tal procedimento consiste em recalculer os valores das densidades superficiais de carga dos segmentos, partindo das obtidos pelo método COSMO, mediante a seguinte média:

$$\sigma_m^{novo} = \frac{\sum_n \sigma_n^{COSMO} \frac{r_n^2 r_{eff}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \exp\left(\frac{-d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2}\right)}{\sum_n \frac{r_n^2 r_{eff}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \exp\left(\frac{-d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2}\right)} \quad (2.7.2)$$

Na equação (2.7.2): n e m delimitam os segmentos da molécula; r_n é o raio original do segmento n; o valor a esquerda é a “nova” densidade superficial do segmento m; r_{eff} pode ser visto como um parâmetro ajustável; e d_{mn} é a distância entre os centros dos segmentos enumerados por m e n.

Esse procedimento possui dois objetivos. Primeiro, gerar novos segmentos que não interajam com os segmentos vizinhos. Segundo, ajustar as áreas dos segmentos, de modo que todos os “novos” segmentos apresentem áreas iguais a $A_{eff} = \pi r_{eff}^2$.

3 MODELO COSMO-SAC

O modelo COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002), “COSMO Segment Activity Coefficient model”, assim como o COSMO-RS (KLAMT, 1995), “COSMO for Real Solvent”, é uma extensão do modelo COSMO, cujo objetivo é o cálculo de propriedades termodinâmicas de misturas. Sua suposição básica é de que todas as interações podem ser adequadamente representadas pelos perfis sigmas das moléculas envolvidas na mistura, não sendo necessárias outras informações.

O método COSMO-SAC visa reaver a mistura real, ou o mais próximo possível desta, utilizando apenas os resultados obtidos de cálculos COSMO. Para tanto, é utilizado um ciclo termodinâmico, composto por quatro etapas.

A primeira etapa consiste no cálculo COSMO. Entretanto, ao invés de uma molécula, são criadas diversas cavidades e são inseridas uma molécula em cada uma daquelas. As moléculas inseridas obedecem à composição da mistura. Esta etapa apresenta uma variação de energia livre composta de dois termos. O primeiro, é denominado de energia de cavitação, e corresponde ao trabalho necessário para a criação da cavidade. Os autores do método utilizaram um modelo denominado Staverman-Guggenheim (LIN e SANDLER, 2002). O segundo termo, a inserção da molécula, corresponde à passagem da molécula do vácuo para a cavidade. Como não há polarização nesta etapa, e o condutor não apresenta carga, o trabalho é nulo; a variação é, pois, nula.

A segunda etapa consiste na polarização do condutor e das moléculas. Cada uma destas será, então perfeitamente blindada pelas cargas superficiais de sua respectiva cavidade. Nesta etapa, há uma variação de energia livre devido à polarização.

A terceira etapa consiste na translação das moléculas. Por estarem todas blindadas, esse movimento ocorre em potencial elétrico nulo. Não há, pois, trabalho associado a ele; a variação de energia livre é, então, nula. Nesta etapa, faz-se a suposição de que, ao aproximar as moléculas entre si, sejam formados pares de segmentos. Esta etapa visa a reprodução de densidades numéricas de moléculas consistentes com o estado líquido.

A quarta etapa, denominada restauração, consiste na neutralização dos pares de segmentos formados na etapa anterior. O método escolhido pelos autores foi a inserção, sobre cada par de segmentos, de outro par, constituído por dois segmentos com exatamente as mesmas densidades de carga que o primeiro par. Os sinais, no entanto, são opostos. Dessa

forma, um par anula o campo e o potencial eletrostáticos gerados pelo outro. Assim, pode-se eliminar os campos e potenciais gerados pelo condutor. É importante ressaltar, no entanto, que não é permitida a repolarização das moléculas. Essa polarização é regida pela equação de Schrödinger para o sistema, e foi justamente o fato de esta não poder ser resolvida por métodos atuais que estimulou o surgimento de métodos como o COSMO. Dessa forma, o ciclo termina aqui, e a mistura real não é efetivamente recuperada, apenas uma aproximação para esta. Nesta quarta etapa, a variação de energia livre é dada pelo trabalho de inserção do novo par sobre o anterior. Se for suposto que os pares de segmentos inseridos nesta etapa, assim como os já contidos na mistura, não interagem entre si, então a energia de interação entre os novos pares é nula. Com essa suposição, o novo par, suposto inicialmente no vácuo, é inserido em uma zona de potencial e campo totais nulos, visto que as moléculas e o condutor se blindam mutuamente. Dessa forma, não há trabalho associado à energia potencial. Entretanto, o novo par inserido trás consigo sua própria energia de auto-interação, sendo necessário contabilizá-la. Esta energia corresponde, então, ao ΔG . É necessário, pois, uma fórmula para calcular tal energia.

A energia de interação de cada par é dada por:

$$E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n) = (\alpha/2)(\sigma_m + \sigma_n)^2 + c_{hb} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}] \min[0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}] + c_{ne} \quad (3.1)$$

O primeiro termo, chamado de “misfit”, representa a interação eletrostática que efetivamente surge entre dois segmentos com densidades superficiais de carga uniformes. A fórmula aqui utilizada é extraída do eletromagnetismo clássico, e é válida apenas para o caso de segmentos com a mesma geometria, com a mesma área, e uma distância infinitesimal entre eles. O parâmetro α é calculado pela seguinte fórmula:

$$\alpha = \frac{f_{pol} * 0,3 * A_{eff}^{1.5}}{\epsilon_0} \quad (3.2)$$

Na equação (3.2), f_{pol} é uma constante associada à polarização dos segmentos uma vez que estes entrem em contato, na formação de cada par isolado. Lin e Sandler (2002) utilizaram um valor constante de 0,64 para tal parâmetro, e este valor também será utilizado no presente trabalho. ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Essa fórmula é válida se a área dos segmentos for A_{eff} .

O segundo termo representa pontes de hidrogênio: assume-se que esta só ocorre se ambos os segmentos envolvidos no par forem suficientemente polares: densidades de carga superiores, em módulo, a σ_{hb} , um parâmetro empírico, ajustado a experimentos, assim como o

parâmetro c_{hb} . Quanto a σ_{acc} é o maior valor (incluindo sinal) entre σ_m e σ_n , e σ_{don} é o menor.

O último termo representa termos dispersivos; estes são representados por uma constante. Há extensões de modo a corrigir a descrição deficiente, porém a um grande custo em termos do número de parâmetros acrescentados (WANG; SANDLER, 2007).

É importante fazer menção aqui referente ao porquê de haver termos referentes a pontes de hidrogênio e dispersão na equação (3.1). Tais termos efetivamente não surgem em uma interação entre segmentos carregados, porém estão presentes entre moléculas. Os perfis sigma são calculados para cada molécula de uma vez. Dessa forma, não ocorrem as trocas de carga ou flutuações de dipolo necessárias para a ocorrência das interações em questão. Elas devem, portanto, ser adicionadas de forma empírica na teoria COSMO-SAC, e a única etapa na qual é tratada uma forma de interação, via perfis sigma, entre as moléculas é a quarta. A fórmula (3.1) é, pois, o momento próprio para a adição de tais interações.

Com esta etapa, termina o ciclo exposto no fluxograma anterior. Os autores do método COSMO-SAC conseguiram relacionar o ΔG total do ciclo, para a mistura desejada e para a substância pura, com os coeficientes de atividade para cada substância na mistura:

$$\ln \gamma_{i/S} = \frac{\Delta G_{i/S}^{sol} - \Delta G_{i/i}^{sol}}{RT} + \ln \frac{c_S}{c_i} \quad (3.3)$$

Na equação (3.3): R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura; o sobrescrito “sol” indica o processo de solvatação da molécula de soluto, com posição no espaço fixa, e corresponde à soma das quatro etapas acima; o subscrito “i/S” indica que a molécula em questão pertence à substância i, e o meio é a mistura S, enquanto que “i/i” indica que o meio é i puro; e c_j indica a concentração molar do fluido j.

Aplicando o modelo de Staverman-Guggenheim (SG), os autores converteram a equação acima a:

$$\ln \gamma_{i/S} = \frac{\Delta G_{i/S}^{chg} - \Delta G_{i/i}^{chg}}{RT} + \ln \gamma_{i/S}^{SG} \quad (3.4)$$

Com:

$$\ln \gamma_{i/S}^{SG} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + I_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j I_j \quad (3.5)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (3.6)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (3.7)$$

$$I_i = \frac{z}{2} ((r_i - q_i) - (r_i - 1)) \quad (3.8)$$

$$r_i = \frac{V_i}{r_{norm}} \quad (3.9)$$

$$q_i = \frac{A_i}{q_{norm}} \quad (3.10)$$

Nas equações (3.5) e (3.8), z é o número de coordenação, e é geralmente utilizado como 10. Os termos r_{norm} e q_{norm} são parâmetros dentro do modelo SG. Os termos A_i e V_i são a área e o volume totais da cavidade para uma molécula da substância i .

O sobrescrito “chg” indica que as etapas consideradas são a 2^a, a 3^a e a 4^a. O último termo da equação (3.3) foi aglomerado ao termo referente à cavitação (SG). Além disso, os termos referentes à 2^a etapa se cancelam: tanto em i puro, quanto na mistura S, tal etapa ocorre no condutor perfeito, sendo o ΔG o mesmo para as duas situações. Como a 3^a apresenta ΔG nulo:

$$\ln y_{i/S} = \frac{\Delta G_{i/S}^{res} - \Delta G_{i/i}^{res}}{RT} + \ln y_{i/S}^{SG} \quad (3.11)$$

O sobrescrito “res” indica que apenas a última etapa (restauração) está sendo considerada.

Aplicando, então, a mecânica estatística sobre os pares, os autores obtiveram a equação (3.12), dependente apenas do perfil sigma da mistura S, e da temperatura (T). Ela pode ser resolvida por cálculo iterativo, sendo $\Gamma_s(\sigma_n)$ o coeficiente de atividade de um segmento, com determinada densidade superficial de carga:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = -\ln \left(\sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{kT} \right] \right) \quad (3.12)$$

Na equação (3.12), m e n delimitam os segmentos da mistura; k é a constante de Boltzmann; T é a temperatura; $p_s(\sigma_n)$ é o perfil sigma da mistura; e:

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = E_{pair}(\sigma_m, \sigma_n) - E_{pair}(0, 0) \quad (3.13)$$

É interessante notar que o único termo não nulo da última parcela do lado direito, da equação (3.13), é o termo dispersivo. Este cancela, então, o mesmo termo da primeira parcela. Dessa forma, neste nível de aproximação, tanto o COSMO-SAC, quanto o COSMO-RS não incluem efeitos dispersivos no cálculo das propriedades termodinâmicas.

O perfil sigma da mistura é calculado facilmente a partir dos perfis sigmas de cada molécula:

$$p_s(\sigma) = \frac{\sum_i x_i A_i p_i(\sigma)}{\sum_i x_i A_i} \quad (3.14)$$

Na equação (3.14), i delimita as substâncias presentes na misturas; x_i é apenas a fração molar de cada substância, e A_i a área da cavidade de uma molécula daquela; por fim, $p_i(\sigma)$ é o perfil sigma de cada molécula.

A equação (3.14) pode ser obtida da própria interpretação probabilística de x_i e de p_i . Por definição, $A_{\text{médio}} p_s(\sigma)$ é o número de segmentos com densidade de carga σ , sendo $A_{\text{médio}}$ média das áreas das moléculas na mistura. Analogamente, $A_i p_i(\sigma)$ é o número de segmentos com densidade de carga σ , dado que a molécula é da substância i . Por fim, x_i é probabilidade de a molécula em questão ser da substância i . O número médio de segmentos (N) com densidade de carga σ , na mistura, é, assim:

$$N = \sum_i x_i A_i p_i(\sigma) \quad (3.15)$$

Entretanto, pela definição de $p_s(\sigma)$:

$$N = p_s(\sigma) A_{\text{média}} = p_s(\sigma) \sum_i x_i A_i \quad (3.16)$$

Ao igualar as duas rotas, obtém-se a equação (3.14).

Com o coeficiente de atividade dos segmentos, é possível, então, calcular o coeficiente de atividade de cada substância, utilizando a equação (3.17):

$$\ln \gamma_{i/S} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) [\ln \Gamma_S(\sigma_m) - \ln \Gamma_i(\sigma_m)] + \ln \gamma_{i/S}^{SG} \quad (3.17)$$

Com esta equação, o cerne do COSMO-SAC, pode-se obter as propriedades de qualquer mistura de substâncias, sendo necessário apenas os perfis sigma, e a área e o volume totais da cavidade para cada substância. Estas são informações simples de serem armazenadas, e a equação (3.17) exige poucos ciclos para convergência. Na implementação utilizado no presente trabalho, a resolução da equação acima para misturas binárias demorava alguns segundos.

Pode-se explicar, agora, o porque de ter sido escolhido o método COSMO-SAC, e não o COSMO-RS. Ambos visam ao cálculo das mesmas propriedades, e utilizam, inclusive a mesma equação para o cálculo da energia de pares de segmentos. Ao utilizar a mecânica estatística, entretanto, conjuntos de objetos distinguíveis comportam-se de modo bastante

diferente aos seus análogos indistinguíveis. No COSMO-RS, os autores montaram o modelo assumindo que segmentos com densidades de carga iguais podem ser distinguidos entre si. Entretanto, a densidade de carga é a única informação utilizada pelo método. As consequências práticas dessa inconsistência são limites incorretos para propriedades como o potencial químico (LIN; SANDLER, 2002).

No método COSMO-SAC, os segmentos de mesma densidade são tratados como indistinguíveis, obtendo como resultado final a equação (3.17).

Para terminar a seção, é interessante ressaltar que o formalismo aqui tratado não é válido para íons. As forças de longo alcance destes não podem ser corretamente incluídas nos termos de misfit e de ponte de hidrogênio, dado o caráter local destes. Não obstante, é possível estender o método, através de certas alterações no formalismo (WANG et al., 2011).

4 MÉTODO DFT

4.1 Teoria fundamental

Há diversas referências para o método DFT. Todos os conceitos tratados nesta seção, e nas seções 4.2 e 4.3, podem ser encontrados em (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001) e (ENGEL; DREIZLER, 2011), e outros. O método DFT consiste na ideia de utilizar a densidade numérica de partículas como variável fundamental para o cálculo de propriedades. Representa uma alternativa aos métodos baseados em funções de onda, a qual é $3N$ -dimensionais, sendo N o número de partículas quânticas.

Formalmente, a densidade numérica é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \int \cdots \int |\Psi|^2 ds_1 dx_2 \cdots dx_N \quad (4.1.1)$$

Com:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N \quad (4.1.2)$$

A equação (4.1.1) é a conexão entre os dois métodos. Nela, a integração é feita sobre as coordenadas espaciais e de spin (coletivamente chamadas de \mathbf{x}) de todas as partículas exceto uma. A densidade calculada em (4.1.1) é a independente do spin, então deve-se fazer a integração nas coordenadas de spin da última partícula (s). Por fim, Ψ é a função de onda normalizada do sistema em questão, e o N corrige a norma da densidade. Pode-se perceber que o método DFT representaria uma enorme simplificação para problemas de simulação.

A integral múltipla em (4.1.1) possui uma interpretação física simples. Trata-se da probabilidade de encontrar o elétron 1, com qualquer spin, em um volume infinitesimal centrado no vetor posição \mathbf{r} . Baseando-se nisto, é simples de entender o N . Por serem indistinguíveis, a probabilidade de encontrar qualquer dos N elétrons (a densidade numérica) é apenas N multiplicado pela probabilidade de encontrar o elétron 1 no volume considerado.

O método tem por base dois teoremas demonstrados por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964). Com o primeiro, eles demonstraram que, para um sistema fechado, o potencial externo e o número de elétrons são funcionais da densidade numérica de elétrons do estado fundamental, caso este seja não degenerado. Entretanto, com estas duas propriedades, o hamiltoniano eletrônico está determinado. Como a função de onda – postulada como a descrição mais completa possível para um sistema – e a energia dependem unicamente do hamiltoniano, então elas dependem unicamente da densidade eletrônica (para

todos os estados, não só o fundamental). Isto significa que não é necessário calcular a função de onda para descrever diversas propriedades de um sistema, apenas a densidade numérica.

O segundo é o teorema variacional, porém reescrito em termos da densidade, o que acarreta modificações na proposição do problema. Ele descreve a forma de encontrar a densidade correta do estado fundamental: é aquela que minimiza a energia total do sistema, sujeita à condição de normalização da densidade. Esta, ao ser integrada por todo o espaço disponível tem de resultar no número de partículas. O segundo teorema, pode, em uma formulação mais simples, porém limitada (ENGEL; DREIZLER, 2011), ser descrito como:

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} [E[\rho] - \mu (\int \rho(\mathbf{r}) d^3 r - N)]_{\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})} = 0 \quad (4.1.3)$$

Sendo:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r \quad (4.1.4)$$

Na equação (4.1.3), o lado esquerdo da igualdade é a derivada funcional do lagrangeano, utilizado para a minimização com restrição. Ao igualar tal derivada a zero, tal equação expressa o teorema variacional acima: a densidade do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$, minimiza o lagrangeano e, portanto, a energia, atendo-se à restrição por todo o processo. O multiplicador de Lagrange μ é o potencial químico do sistema.

Há um dilema sobre a utilização de uma derivada funcional para o problema acima. Para a definição da derivada funcional, é necessária a existência de um conjunto suficientemente denso de densidades numéricas plausíveis fisicamente. Haveria efetivamente um potencial fisicamente plausível capaz de produzir todas as densidades numéricas exigidas? Caso não, então as densidades não serão plausíveis fisicamente, e a utilização de tal operação seria incorreta. Essa é a questão da representabilidade-v. Além disso, tal densidade deverá corresponder a uma função de onda com as propriedades de simetria de permutação correta. Ou seja, para o caso eletrônico, uma função de onda antissimétrica com relação a todos os elétrons. Essa é a questão da representabilidade-N. Ambas as questões estão entrelaçadas: uma densidade N-representável também é v-representável. Tais questões, são fundamentais para a teoria, sendo ainda tema de pesquisa, e foram responsáveis por reformulações, como a proposição do funcional de Lieb (ENGEL; DREIZLER, 2011), do problema de minimização necessário para encontrar a densidade e a energia do estado fundamental.

Não obstante as questões acima, outro problema vigente na teoria DFT é o fato do funcional completo que conecta energia e densidade eletrônica não ser conhecido, apenas partes dele, como pode ser visto pela equação (4.1.4), e certas propriedades às quais ele tem

de obedecer. Uma aproximação para tratar de tal problema é a abordagem Kohn-Sham.

4.2 O sistema Kohn-Sham

Para o cálculo ser possível, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) desenvolveram um esquema que utiliza um sistema complementar ao real. Dado um sistema real, imagina-se um sistema formado por partículas que não interagem entre si. Este sistema, inegavelmente mais simples que o real, estará, entretanto, submetido a um potencial externo que torna a sua densidade numérica igual a do sistema real. Tal potencial deverá, portanto, contemplar potenciais externos ao sistema real, o potencial gerado pelos núcleos atômicos, e o gerado pelos próprios elétrons.

Para o sistema Kohn-Sham, por tratarem-se de partículas independentes, a função de onda para o estado fundamental é conhecida. Caso seja formado por férmions, como elétrons, ela é um determinante de Slater (SZABO; OSTLUND, 1996), indicado por SD:

$$\Psi_{SD} = \det(\mathbf{M}) / \sqrt{N!} \quad (4.2.1)$$

Na equação (4.2.1), \mathbf{M} é a matriz formada pelos spin-orbitais: cada linha corresponde a um elétron (1,2,...), e cada coluna é formada pelo spin-orbital de mesmo número. O denominador é apenas um fator de normalização. Spin-orbitais (SZABO; OSTLUND, 1996) são apenas o produto entre uma função espacial (orbital) com uma autofunção de spin. Como as partículas em questão são elétrons, só há duas autofunções de spin: α e β . Isto porque a projeção do spin do elétron sobre um eixo arbitrário só pode apresentar dois valores: $+1/2$ ou $-1/2$. Então:

$$\chi_i = \varphi_i(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \quad \text{ou} \quad \chi_i = \varphi_i(\mathbf{r})\beta(\sigma) \quad (4.2.2)$$

A função de onda de um estado excitado também é representada por um SD, porém com os spin-orbitais diferentes.

A densidade independente do spin do sistema complementar, e, portanto, do real, é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\chi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (4.2.3)$$

Nesta, a soma se estende por todos os spin-orbitais (χ) efetivamente ocupados. Para encontrar a equação que rege tais orbitais, procede-se como no método HF, com uma diferença: o potencial do novo sistema é tal que a sua densidade é igual à do sistema real. O

hamiltoniano de tal sistema é dado por:

$$\hat{H}_s = \sum_i^N \left(-1/2 \hat{\nabla}_i^2 + V_s(\mathbf{r}_i) \right) \quad (4.2.4)$$

Com ele, o valor esperado para o estado fundamental, sabendo que este é dado por um determinante de Slater, é:

$$E = \langle \Psi_{SD} | \hat{H}_s | \Psi_{SD} \rangle \quad (4.2.5)$$

A energia obtida pela equação (4.2.5), para o sistema KS, é, por advento do primeiro teorema de HK, igual à energia do sistema real, visto que os dois sistemas apresentam a mesma densidade numérica. Para o sistema real, a energia pode ser repartida em:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{en}[\rho] \quad (4.2.6)$$

É possível repartir o termo $E_{ee}[\rho]$ em mais dois termos:

$$E[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{en}[\rho] + E_{xc}^{qc}[\rho] \quad (4.2.7)$$

Sendo a energia de Hartree dada por:

$$J_H = \int \int (\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)/r_{12}) d^3r_1 d^3r_2 / 2 \quad (4.2.8)$$

A integral de Hartree, definida na equação (4.2.8), é a energia potencial de auto-interação clássica de uma densidade de carga com. O termo $E_{xc}^{qc}[\rho]$, denominado energia de troca e correlação, é definido pela própria equação (4.2.7), e é responsável pela parcela não clássica da interação eletrônica. O sobrescrito “qc” é sigla para química quântica, e foi adicionado pelo fato da definição utilizada em (4.2.7) ser a utilizada em área. Entretanto, como será exposto, não é a definição utilizada na teoria DFT.

Neste momento, torna-se explícita a vantagem do uso do sistema KS. Na equação (4.2.7), tanto o termo $E_{xc}^{qc}[\rho]$, quanto $T[\rho]$, não são conhecidos. Em contrapartida, para o sistema KS, o funcional para a energia cinética é conhecido, ainda que de forma implícita:

$$T_s[\rho] = -1/2 \sum_i^N \langle \chi_i[\rho] | \hat{\nabla}^2 | \chi_i[\rho] \rangle \quad (4.2.9)$$

Com isso, a energia do sistema real pode ser calculada via:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J_H[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.2.10)$$

Na equação (4.2.10), todas as parcelas desconhecidas foram agrupadas no termo de troca e correlação. Este contém todos os efeitos quânticos não conhecidos, tanto os de interação, quanto os associados à energia cinética. A vantagem desta forma é: os três primeiros termos, os quais representam grande parte da energia, podem ser calculados rigorosamente:

$$E = -1/2 \sum_i^N \langle \chi_i | \hat{\nabla}^2 | \chi_i \rangle + 1/2 \int \int (\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) / r_{12}) d^3 r_1 d^3 r_2 + E_{xc} - \sum_j^M Z_j \int (\rho(\mathbf{r}) / r_j) d^3 r \quad (4.2.11)$$

Na equação (4.2.11), todas as integrais estendem-se por todo o espaço disponível aos elétrons: no caso de uma molécula isolada, é todo o espaço, e Z corresponde apenas às cargas nucleares; no COSMO, é a cavidade na qual está a molécula, e Z corresponde aos núcleos e às cargas superficiais. No segundo termo, r_{12} é a distância entre dois pontos do espaço, e no terceiro, r_j é a distância entre o vetor posição \mathbf{r} e o núcleo (ou carga superficial) delimitado por j .

Há, por fim, um último problema a ser resolvido: como encontrar os orbitais associados ao sistema KS? Isto é resolvido utilizando o segundo teorema de HK. A equação que rege os orbitais pode ser obtida através da minimização da energia dada por (4.2.4), sujeita à restrição sobre o número de partículas total, calculado mediante a equação (4.2.3). O resultado é:

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (4.2.12)$$

$$\hat{f}^{KS} = -1/2 \hat{\nabla}^2 + v_s(\mathbf{r}_1) \quad (4.2.13)$$

Para encontrar o potencial v_s capaz de produzir orbitais que reproduzam a densidade numérica do sistema real, utiliza-se o fato da energia do sistema real e, portanto, do sistema KS, ser um mínimo com relação à densidade (ENGEL; DREIZLER, 2011). Dada uma variação da densidade do sistema, dada por:

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho \quad (4.2.14)$$

A variação da energia é tal que:

$$E[\rho_0 + \delta\rho] - E[\rho_0] = O(\delta^2\rho) \quad (4.2.15)$$

Na equação (4.2.14), $\delta\rho$ é uma variação da densidade, ρ_0 é a densidade do estado fundamental, e $O(\delta^2\rho)$ indica termos de segunda ordem em $\delta\rho$. Tal variação está sujeita à condição de número constante de partículas:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) d^3 r = 0 \quad (4.2.16)$$

Parte-se, então para a inserção da variação dada por (4.2.14), em cada parcela de (4.2.11). Em particular, para T_s :

$$T_s[\rho] - T_s[\rho_0] = - \int (v_s) \delta\rho d^3 r + O(\delta^2\rho) \quad (4.2.17)$$

É através da parcela T_s que pode-se conectar o potencial v_s com os potenciais do

sistema real. Ao inserir as variações de cada parcela da energia em (4.2.15), obtém-se a seguinte relação:

$$\int (\nu_S - \nu_H - \nu_{xc} - \nu_{ext}) \delta \rho d^3 r = 0 \quad (4.2.16)$$

Como a relação (4.2.16) é válida, para qualquer, então, só é possível se:

$$\nu_S(\mathbf{r}) = \nu_H(\mathbf{r}) + \nu_{ext}(\mathbf{r}) + \nu_{xc}(\mathbf{r}) \quad (4.2.17)$$

Na equação (4.2.17), os potenciais para o sistema real são dados por:

$$\nu_H(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}') \|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|^{-1} d^3 r' \quad (4.2.18)$$

$$\nu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (4.2.19)$$

A derivada funcional em (4.2.19) tem de ser avaliada em n_0 .

A equação que rege os orbitais KS é, por fim:

$$\hat{\mathbf{f}}^{KS} = -1/2 \hat{\mathbf{V}}^2 + \int (\rho(\mathbf{r}_2)/r_{12}) d^3 r_2 + \nu_{xc}(\mathbf{r}_1) - \sum_j^M Z_j/r_{1j} \quad (4.2.20)$$

Na equação (4.2.20), j varia por todos os núcleos, e “1” refere-se a um elétron qualquer. Com este problema de autovalor, obtém-se os valores possíveis para os orbitais. É na equação (4.2.20) que entram as aproximações do método DFT. Em primeiro, deve-se utilizar uma fórmula para o potencial de troca e correlação, sendo esta a razão de existirem muitos “funcionais”. Tal escolha pode ser difícil, visto que depende do tipo de propriedade que se deseja calcular, e qual a precisão. Em segundo, os orbitais têm de ser expressos em uma base de funções (seção 4.4), a qual será truncado em algum nível, em um cálculo computacional. Devido a este fato, há um erro intrínseco à base, o qual pode ser reduzido utilizando-se base mais complexas e maiores.

Por fim, em todos os cálculos efetuados, trabalhou-se apenas com camada fechada. Para esta situação, o potencial efetivo sobre os elétrons independe de seu spin. Dessa forma, não há diferença entre elétrons com spins diferentes: eles foram considerados equivalentes em relação às suas interações – isso significa que cada orbital foi multiplicado por ambas as autofunções de spin, resultado em dois spin-orbitais com as partes referentes às coordenadas espaciais iguais. Entretanto, o método DFT pode ser estendido, caso seja necessário utilizar camada aberta. Basta apenas considerar densidades numéricas diferentes: uma para cada spin. Além disso, na montagem do sistema KS, consideram-se dois sistemas complementares em vez de um: um sistema de partículas independentes para cada spin.

4.3 Funcionais de troca e correlação utilizados

Há vários tipos de funcionais de troca e correlação. Tais funcionais são, em geral, repartidos, sendo uma parte destinada à correlação e a outra à troca. Tanto expressões empíricas, quanto propriedades conhecidas, tais como limites teóricos, são utilizados para propor funcionais novos. Os parâmetros remanescentes (os quais não estão relacionados a constantes fundamentais) são ajustados pela comparação com dados experimentais.

Existem diversas classes de funcionais. Uma das aproximações mais simples é a LSDA (“local spin density approximation”), e sua versão para sistemas não polarizados – LDA – como os aqui tratados. Nesta, o funcional utilizado para conectar a energia de troca e a de correlação com a densidade é igual ao funcional para um sistema físico conhecido como gás uniforme de elétrons. Neste sistema, a densidade eletrônica é constante, e está inserida em um “background” de cargas positivas cuja única participação é manter a carga total nula. Além disso, é um sistema infinito (como os sistemas termodinâmicos). Pode-se perceber que tal sistema é bastante distinto de um sistema molecular, apesar de dar bons resultados em várias instâncias. Isto porque, apesar do sistema físico ser muito diferente do molecular, obedece a várias restrições que também se aplicam a sistemas moleculares. O cálculo é, então, feito da seguinte forma:

$$E_{xc} = E_x + E_c = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x(\mathbf{r}) d^3 r + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c(\mathbf{r}) d^3 r \quad (4.3.1)$$

Na equação (4.3.1), a primeira parte refere-se à troca, e a segunda, à correlação. A integração é feita sobre todo o espaço disponível aos elétrons (\mathbf{r} é o vetor posição de um ponto qualquer). O funcional de troca – a fórmula que dá ε_x em termos de n – é conhecido, sendo utilizado para cada ponto, o valor local desta; já para ε_c , a fórmula analítica não é conhecida por teoria, mas cálculos numéricos e interpolações sobre os dados gerados por aqueles já foram criadas, então o processo é o mesmo.

Por apresentar erros grandes em algumas instâncias, generalizações foram construídas. As primeiras, conhecidas como GEA (“gradient expansion approximation”) assumiam que:

$$E_{xc} = \int \rho \varepsilon(\rho_\alpha, \rho_\beta)_{xc} d^3 r + E_{xc}^{(1)}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) + \dots \quad (4.3.2)$$

Essa aproximação apresentava, no entanto, resultados imprevisíveis quanto à precisão. Isto porque, com as formas adotadas, eles não obedecem a diversas restrições físicas que a forma LDA obedece. Através da imposição de diversas dessas restrições, surgiram os funcionais GGA (“generalized gradient approximation”). Estes são, em geral, da seguinte

forma:

$$E_{xc}^{GGA} = E_{xc}^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3} d^3 r \quad (4.3.3)$$

Da mesma forma que antes, cada parcela do lado direito da equação pode ser repartida em uma soma, na qual um termo refere-se à correlação, e outro à troca. Na equação anterior:

$$s_{\sigma}(\mathbf{r}) = |\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})| / (\rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r})) \quad (4.3.4)$$

Há mais generalizações possíveis. Em primeiro, os funcionais híbridos: através da “conexão adiabática” (BECKE, 1993), parte da energia de troca é substituída pela energia de troca do tipo Hartree-Fock (SZABO; OSTLUND, 1996), calculada utilizando os orbitais Kohn-Sham. Tais funcionais obtiveram muito êxito, sendo o mais famoso o B3LYP. De uma forma geral, a energia de troca, na abordagem DFT é dada por:

$$E_x = 1/2 \sum_{i,j}^{\text{ocupados}} \int \int \chi_i(\mathbf{r}_1, \sigma_1) * \chi_j(\mathbf{r}_1, \sigma_1) * \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \chi_i(\mathbf{r}_2, \sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (4.3.5)$$

Deve-se notar que se os spins forem diferentes, a integral dupla se anula, visto que as autofunções de spin são ortonormais e as coordenadas de spins são independentes das coordenadas espaciais. Deve-se notar, também que:

$$r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \quad (4.3.6)$$

Em segundo, há os meta-GGA's. Nestes, além de gradientes das densidades numéricas, são utilizadas também laplacianos destas e as densidades de energia cinética, as quais dependem dos orbitais, sendo obtidas por:

$$\tau_{\sigma} = \sum_i |\hat{\nabla} \chi_i^{\sigma}|^2 \quad (4.3.7)$$

Na equação (4.3.7), σ refere-se ao spin. Analogamente à densidade numérica, a densidade de energia cinética independente de spin é obtida pela soma das quantidades dependentes do spin. Alguns autores definem a quantidade acima como sendo o dobro da densidade de energia cinética.

Por fim, vale ressaltar que os funcionais híbridos e meta-GGA's são também repartidos em somas de parcelas: uma referente à troca e outra à correlação.

4.3.1 Série M11

O M11 (PEVERATI; TRUHLAR, 2011) é um funcional de troca e correlação bastante complexo, com diversos parâmetros. De uma forma geral, a energia é dada por:

$$E_{xc}^{M11} = (a/100) E_x^{HF} + (1-a/100) (E_x^{SR-M11} + E_x^{LR-HF}) + E_c^{M11} \quad (4.3.1.1)$$

Onde: o último termo refere-se à energia de correlação; os outros são referentes à energia de troca.

Quanto à troca, é do tipo “range separated hybrid” meta-GGA. Por ser híbrido, parte da energia de troca é substituída pela energia de troca do tipo HF (parcela 1), com o potencial de Coulomb (chamada de “full-range”). Em segundo, é do tipo “range-separated”: a parte da energia de troca que corresponderia apenas ao funcional é repartida em duas parcelas (parcelas 2 e 3). Elas são obtidas repartindo-se o potencial de Coulomb em duas partes, uma de curta distância e outra de longa. Aquela é utilizada para o cálculo da parcela 2, utilizando um funcional de troca meta-GGA, natural ao DFT, ou seja, um funcional de natureza local. Já a parte de longa distância dá origem à parcela 3, também calculada como no método HF, ou seja, de natureza não local. Essas são tentativas de corrigir a natureza não local do termo de troca no método DFT, um suposto problema.

O funcional de troca meta-GGA utilizado é uma combinação dos funcionais de troca PBE (PERDEW et al., 1996) e RPBE (HAMMER et al., 1999), ponderada por funções dependentes da densidade de energia cinética. O funcional PBE, do tipo GGA, foi desenvolvido através de limites teóricos, sem recorrer a ajustes à bases de dados, tanto a parte de troca, quanto a de correlação. O RPBE foi apenas uma revisão do PBE (apenas na parte de troca; a parte de correlação permaneceu a mesma), de modo a obter melhores resultados com relação a dados experimentais. Este recorreu a ajustes, e não obedece a todos os limites teóricos usados no PBE.

Quanto à correlação, é calculada no estilo meta-GGA, seguindo o mesmo modelo do funcional M08 (ZHAO et al., 2008). Este baseia-se, assim como a parte referente à troca, em uma generalização – acrescentando uma função dependente da densidade de energia cinética – do funcional de correlação GGA contido no funcional PBE (PERDEW et al., 1996).

Esse funcional, como pode-se esperar pelo dito acima, apresenta muitos parâmetros. Estes foram ajustados seguindo muitas restrições, pela natureza física do problema, e visando reduzir o erro de propriedades calculadas em relação a uma ampla gama de bases de dados experimentais. É indicado, pois, como um funcional de uso geral, e esperam-se bons resultados dele.

4.3.2 Série M06

Trata-se de um antecessor do M11 (ZHAO; TRUHLAR, 2008). Como tal, é mais simples: trata-se de um meta-GGA híbrido, sem a separação do potencial como no caso anterior. A fórmula geral é:

$$E_{xc}^{M06} = \frac{a}{100} E_x^{HF} + \left(1 - \frac{a}{100}\right) E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad (4.3.2.1)$$

Na equação (4.3.2.1), “a” é um parâmetro ajustável.

Quanto à troca, foi construído com base nos funcionais PBE e LSDA, multiplicando aquele por uma correção dependente de τ_σ :

$$E_x^{M06} = \int F_x^{PBE} f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \tau_\alpha, \tau_\beta) + \epsilon_x^{LSDA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \quad (4.3.2.2)$$

Quanto à correlação, o funcional é um meta-GGA baseado no gás uniforme de elétrons. Uma forma comum, excluindo-se o fato de ter sido repartida em três termos:

$$E_c = E_c^{\beta\beta} + E_c^{\alpha\beta} + E_c^{\alpha\alpha} \quad (4.3.2.3)$$

$$E_c^{\sigma\sigma} = \int \epsilon_{\sigma\sigma}^{UEG}(\rho_\sigma) F_\sigma(\rho_\sigma, \nabla \rho_\sigma, \tau_\sigma) d^3 r \quad (4.3.2.4)$$

$$E_c^{\sigma\sigma'} = \int \epsilon_{\sigma\sigma'}^{UEG}(\rho_\sigma, \rho_{\sigma'}) G_{\sigma\sigma'}(\rho_\sigma, \nabla \rho_\sigma, \tau_\sigma, \rho_{\sigma'}, \nabla \rho_{\sigma'}, \tau_{\sigma'}) d^3 r \quad (4.3.2.5)$$

As fórmulas para as funções F e G são bastante complicadas. Dessa forma, não foram incluídas aqui.

4.3.3 B3LYP

Consiste em uma combinação do primeiro funcional de troca híbrido GGA, desenvolvido por Becke (BECKE, 1993), com o funcional de correlação GGA conhecido por LYP (LEE et al., 1988). Este funcional apresentou bastante sucesso, devido a seus bons resultados, com relação ao pequeno custo computacional.

O funcional de troca foi desenvolvido através da conexão adiabática e uma interpolação linear. O resultado foi (os coeficientes $\frac{1}{2}$ foram trocados para generalizar a fórmula):

$$E_{xc} = aE_{xc}^0 + bE_{xc}^1 \quad (4.3.3.1)$$

O primeiro termo à direita é a energia de troca do sistema KS, cuja forma é idêntica à forma do método HF (SZABO; OSTLUND, 1996), substituindo os orbitais HF pelos orbitais KS. Cabe notar que, pela definição de correlação, a energia de correlação é nula neste termo, só existindo, pois, troca. O segundo termo é o funcional DFT “comum”. Os parâmetros são

empíricos, e determinados por ajuste a dados experimentais. O termo da esquerda é a energia de troca e correlação do sistema real.

O funcional LYP é classificado como um GGA. Como os funcionais de correlação em geral, as equações envolvidas são muito mais complexas do que as dos funcionais de troca. Esse funcional nasceu de uma aproximação para a energia de correlação utilizada no método HF. Ao substituir os orbitais HF pelos Kohn-Sham, e reescrever as fórmulas de modo a aparecer a densidade, ao invés daqueles, os autores do funcional o obtiveram. É bastante interessante de observar que este funcional não têm sua origem no gás homogêneo de elétrons, ao contrário de muitos funcionais, tanto de troca, quanto de correlação. Por fim, vale mencionar que a forma, em geral aplicada não é a do artigo original, porém uma desenvolvida um ano depois (MIEHLICH et al, 1989).

Para aplicações práticas, a forma do funcional completo mais utilizada é (HERTWIG; KOCH, 1997):

$$E_{xc} = (1 - a_0) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x \delta E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c \delta E_c^{LYP} \quad (4.3.3.2)$$

O segundo termo é a energia de troca HF. O primeiro e o quarto termos são apenas os funcionais LSDA. O terceiro termo representa a correção para a energia de troca originada no funcional B88. Por fim, o último termo é a correção à energia de troca originada no funcional LYP.

4.3.4 BP86

Em comparação aos citados anteriormente, este é um funcional mais simples e antigo. Trata-se de um GGA não híbrido.

Quanto à troca, o funcional utilizado é o B88 (BECKE, 1988). Este baseia-se no funcional B86 (BECKE, 1986): apenas o LSDA com uma correção dependente de $\nabla \rho_\sigma$ originada de análise dimensional. O B88 utiliza a mesma forma, porém com uma alteração, de modo a obedecer a duas restrições: a primeira refere-se ao valor assintótico do potencial de troca; e a segunda, ao valor assintótico da densidade numérica dependente do spin. A forma funcional se torna um pouco mais complicada, porém um dos parâmetros é descartado no processo. A forma final é:

$$E_x = E_x^{LDA} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}} d^3 r \quad (4.3.4.1)$$

O parâmetro β foi ajustado a valores calculados para a energia de troca HF de átomos.

Quanto à correlação, o funcional utilizado é o P86 (PERDEW, 1986). Este, também um GGA, foi desenvolvido de modo a obedecer a um limite teórico. A fórmula final, um tanto mais complexa é:

$$E_c = \int \rho \epsilon_c^{LSDA} d^3r + \int e^{-\Phi(\rho, \nabla\rho)} C(\rho) d^{-1} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{4/3}} d^3r \quad (4.3.4.2)$$

Em primeiro lugar, o segundo termo independe do spin considerado, sendo o mesmo em qualquer caso. Em segundo, C é obtido de uma correlação, assim como Φ :

$$\Phi = ab \left(\frac{C(\infty)}{C(\rho)} \right) \left(\frac{|\nabla\rho|}{\rho^{7/6}} \right) \quad (4.3.4.3)$$

Nesta, a e b são parâmetros ajustáveis, e, como já foi mencionado, C é obtido de uma correlação do tipo Padé.

Pela sua natureza bastante simples, espera-se que os resultados deste funcional sejam bastante diferentes dos outros testados.

4.3.5 VWN

Apesar do problema do gás uniforme de elétrons ser bastante antigo, não é conhecida uma forma analítica para a energia de correlação, em função da densidade eletrônica. Não obstante, tal sistema já foi o alvo de outros tipos de cálculos quânticos numéricos (citados no artigo original do funcional VWN). No artigo original do funcional (VOSKO et al, 1980), os autores expõem alguns esquemas de correlações possíveis para esses funcionais. Dessa forma, os funcionais VWN são aproximações para o funcional LSDA de correlação, cuja forma analítica não é conhecida.

O pacote GAMESS possui três das correlações do artigo original implementadas. Quanto ao B3LYP, a fórmula utilizada é a número (5). Quanto aos outros três funcionais, não está especificado nos manuais quais correlações são utilizadas.

4.4 Bases utilizadas

Para resolução da equação que descreve os orbitais Kohn-Sham, o procedimento a ser adotado é expandir cada orbital em uma base, e reorganizar o sistema em forma matricial (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001). Com esse formato, o problema pode ser resolvido

computacionalmente, e, como em qualquer outro cálculo numérico, as bases utilizadas são discretas. Cabe ressaltar que o problema pode sim ser resolvido sem se recorrer a elas, ou seja, numericamente. Entretanto, como pode-se ver nas equações Kohn-Sham, é um problema de autovalores cujo operador é integro-diferencial. Isto torna tal abordagem bastante complicada.

Como é suposto por um dos axiomas centrais da quântica – o espaço das soluções de um hamiltoniano plausível fisicamente é um espaço de Hilbert de dimensão infinita – seriam necessárias, pois, infinitas funções de base (PRUGOVEČKI, 1971). Isto obviamente não ocorre aqui. Há, no entanto, conjuntos de bases que se aproximam mais de tal limite. Então, aqui será dada uma breve explicação sobre as bases utilizadas. E quais seriam melhores teoricamente.

Antes de entrar em especificidades, cabem aqui algumas explicações gerais. “Bases” são conjuntos de funções. As mais comuns são de três tipos: funções de Slater; numéricas; e gaussianas. As funções de Slater são baseadas na resolução da equação de Schrödinger para hidrogenóides. São mais precisas, porém apresentam custo computacional maior. As bases numéricas são caracterizadas por malhas numéricas, sem uma forma analítica compacta. São obtidas pela resolução numérica, via métodos comuns para resolução de equações integro-diferenciais, da equação de Schrödinger para átomos. As gaussianas são baseadas nas simetrias de grupo de ponto das soluções para os hidrogenóides, porém com o expoente diferente. devido à forma escolhida, o uso de tais funções reduzem muito o custo computacional, visto que as integrais de dois ou mais centros (podendo chegar a bilhões por cálculo) são resolvidas analiticamente. No pacote utilizado, GAMESS, este é o tipo de base utilizado. De uma forma geral, as gaussianas são do tipo (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001):

$$f(x, y, z) = N * x^a * y^b * z^c * \exp(-\alpha * (x^2 + y^2 + z^2)) \quad (4.4.1)$$

Nesta: os expoentes a, b e c são inteiros que determinam a simetria da função, visto que a parte exponencial tem a simetria esférica; N é um fator de normalização; e α é um coeficiente ajustável. A soma dos expoentes a, b e c determina a classificação da função: 0 corresponde a orbitais esféricos, ou seja, do tipo s; 1, a orbitais do tipo p; e assim por diante. A partir de 2, entretanto, o número de gaussianas possíveis excede o número de autovalores do operador momento angular para um hidrogenóide:

$$\text{número} = 2 * (l) + 1 \quad (4.4.2)$$

Na equação (4.4.2), l é o número quântico correspondente ao momento angular considerado: 0 para s, 1 para p, etc. Há, portanto, contaminantes de simetria errada, e estes são

excluídos.

Como as gaussianas apresentam propriedades erradas, como um decaimento rápido demais, ao contrário das funções de Slater, é empregada uma técnica chamada de contração. Nesta, cada orbital da base utilizada é dado pela soma de gaussianas de expoentes α diferentes. Assim, pode-se aproximar a forma desejada mantendo ainda as facilidades computacionais associadas às gaussianas. Quando se usam duas gaussianas, a base é conhecida por “double-zeta”; três gaussianas, “triple-zeta”; e assim por diante.

Funções que apresentem momento angular acima do maior valor necessário para os respectivos átomos isolados são conhecidas por funções de polarização. Elas apresentam uma enorme importância visto que, através destas, a densidade eletrônica pode se acomodar a perturbações (como as cargas superficiais no modelo COSMO), interação com outros átomos, como em moléculas, e campos externos.

Por fim, funções de qualquer simetria, com expoentes α muito pequenos, são conhecidas por funções difusas. Estas não apresentam nenhum efeito apreciável na densidade numérica em regiões próximas ao núcleo, porém podem apresentar efeito apreciável nas regiões mais afastadas (orbitais de maior energia). Além disso, são indispensáveis caso o interesse seja na “cauda” da densidade eletrônica, ou em estados excitados.

4.4.1 Família PCn

Proposta por Jensen (JENSEN, 2001) trata-se de um conjunto de cinco bases (o “n” vai de 0 a 4) cujo objetivo é apresentar uma melhoria sistemática da representação do sistema, como a família CCn. No caso, os níveis de cálculo são HF e DFT, e a quantidade cuja convergência é visada é a energia total de moléculas (incluindo assim, efeitos de polarização). Foram propostas em uma série de cinco artigos, dos quais três são pertinentes para o presente trabalho: (JENSEN, 2001), (JENSEN, 2002a) e (JENSEN, 2002b).

A separação é feita da seguinte forma: ao aumentar “n” serão adicionadas: uma função com momento angular superior (polarização) aos da base anterior, e algumas funções com valores de momento angular já contidos nesta. Estão contidas em uma mesma base funções com contribuições energéticas próximas.

O procedimento para construção dessas bases foi: uma enorme quantidade de funções s e p (e d, quando necessárias) foram ajustadas aos átomos isolados. Após isso, foram

adicionadas diversas funções de polarização ao conjunto e ajustadas a um conjunto de moléculas, visto que não há polarização em átomos. Funções com contribuições energéticas similares foram separadas em um mesmo grupo, sendo as mais importantes adicionadas primeiro. PC0 contém as funções mais importantes, por exemplo.

Como no projeto o nível de cálculo é o DFT, e a polarização da molécula é o fator de maior importância no cálculo COSMO, esta é a base pode ser bastante útil a obtenção de perfis sigma de cada molécula. O autor dos artigos comenta que o fato de serem usadas algumas moléculas pode ter gerado um viés na base; no entanto, espera-se que, com o aumento da base (aumento do n), tal efeito tenderá a desaparecer, dado que o valor preciso dos expoentes perde importância.

4.4.2 Família CCn

Há uma lista extensa de artigos sobre estas bases, oficialmente chamadas de CC-PVnZ (CCn) e aug-CC-PVnZ (ACCn), disponível em <<http://tyr0.chem.wsu.edu/~kipeters/basis-bib.html>>. O “aug” é um indicativo que funções difusas foram adicionadas à base. No presente trabalho, foram utilizadas duas referências: (DUNNING, 1989) e (WOON; DUNNING, 1995). As siglas utilizadas aqui são as utilizadas no pacote GAMESS. O “n”, no GAMESS, varia entre 2 e 6 (de 2 a 4 são utilizadas letras: D, T e Q).

Assim como a família PCn, e sendo uma predecessora desta, o objetivo é criar uma sequência de bases que se aproximem monotonicamente do limite da base infinita. A propriedade alvo aqui é a energia de correlação. Dessa forma, a base foi construída pensando-se em cálculos que considerem a correlação eletrônica – tanto dinâmica, quanto não dinâmica – especificamente, o método CI (SZABO; OSTLUND, 1996). Por não ser este o nível de cálculo adotado aqui, pode-se esperar que esta base apresente resultados piores do que a base PCn.

Assim como na PCn, são inseridas simultaneamente funções cujas contribuições energéticas sejam próximas, e cada “n” apresenta uma função de momento angular superior aos valores presentes na base anterior, além de funções com valores já contidos.

A construção da base foi feita por etapas. Primeiro, foram otimizados apenas os orbitais necessários para descrever os átomos isolados, sendo o cálculo feito em nível HF (SZABO; OSTLUND, 1996), nível desconsidera a correlação eletrônica. A seguir, funções de

polarização foram otimizadas em cálculos CI para os átomos isolados. Por fim, foram adicionadas mais algumas funções de simetria igual àqueles orbitais – não são, pois, funções de polarização – de modo a descrever efeitos de correlação em orbitais internos, que não sejam da camada de valência. Pode-se perceber que, assim como no caso da PCn, a construção desta base exigiu uma quantidade significativa de tempo e trabalho.

Cabe um comentário, da mesma forma que no caso PCn, o uso apenas de átomos poderia significar a existência de um viés. Por meio de testes em moléculas, no entanto, determinou-se que este efeito é pequeno. A base é, pois, adequada para descrever a correlação em moléculas, e pela quantidade de funções por átomo, também a polarização.

Para terminar a seção, a seguir encontra-se uma tabela com a composição das bases CCn e PCn para elementos representativos do primeiro período da tabela periódica (B, C, N, etc), na primeira coluna, e para os átomos H e He, na segunda coluna. A tabela foi montado com base no dados contidos em (JENSEN, 2002a), para as bases já contraídas.

Base	Composição da base	
PC0	3s 2p	2s
PC1	3s 2p 1d	2s 1p
PC2	4s 3p 2d 1f	3s 2p 1d
PC3	6s 5p 4d 2f 1g	5s 4p 2d 1f
PC4	8s 7p 6d 3f 2g 1h	7s 6p 3d 2f 1g
CC2	3s 2p 1d	2s 1p
CC3	4s 3p 2d 1f	3s 2p 1d
CC4	5s 4p 3d 2f 1g	4s 3p 2d 1f
CC5	6s 5p 4d 3f 2g 1h	5s 4p 3d 2f 1g
CC6	7s 6p 5d 4f 3g 2h 1i	6s 5p 4d 3f 2g 1h

Tabela 4.4.2.1: composição das bases PCn e CCn

4.4.3 6-31G, 6-31G' e 6-31G''

A base 6-31G (HEHRE et al., 1972), mais antiga do que as anteriores, é uma base simples, para os padrões de hoje. A ideia é: para as camadas eletrônicas internas, para cada orbital será adicionada uma função de base, combinação linear de 6 gaussianas; para as

camadas de valência, para cada orbital, serão adicionadas duas funções de base, sendo uma combinação linear de três gaussianas, e a outra apenas uma gaussiana. Essa divisão, pelos autores do artigo original, segue a partição de energia: a primeira função recupera a maior parte da energia, então ao descrevê-la melhor do que a segunda, ao invés de ambas em um mesmo nível, há um ganho de eficiência computacional.

Os expoentes e os coeficientes das gaussianas nas combinações lineares foram ajustados de modo a minimizar a energia dos átomos. O nível de cálculo utilizado aqui foi o UHF. É importante ressaltar, então, duas consequências. Em primeiro, o cálculo não inclui a correlação eletrônica, ao contrário de CI e DFT. Em segundo, o cálculo considerava polarização por perturbações externas, como a base PCn (perturbação por outros átomos). Ambas são propriedades importantes para a densidade eletrônica e, portanto, para cálculos COSMO.

Por fim, um (') indica apenas que uma camada de funções de polarização (se forem do tipo P, são três funções; D, são 6; e assim por diante) foram adicionadas a cada átomo, de modo a gerar uma base mais flexível e completa. Dessa forma, a base chamada aqui por 6-31G' é igual à 6-31G**. Dois (') indica que foram adicionadas duas camadas.

5 DESCRIÇÃO DAS SIMULAÇÕES

5.1 Lista de cálculos

Para a construção da cavidade e a realização do cálculo COSMO, foi utilizado o pacote de cálculo GAMESS. Foram escolhidos os seguintes funcionais, sendo as siglas as utilizadas no próprio arquivo de entrada do pacote GAMESS: B3LYP; M11; M06; BP86.

No pacote GAMESS, há diversos métodos para resolução do problema quântico. Foram utilizados os métodos DIIS e DAMP (SCHLEGEL; MCDOUALL, 1991) para cumprir essa tarefa.

Combinadas a todos os funcionais mencionados, foram utilizadas as seguintes bases: CCn (n de 2 a 4); PCn (n de 2 a 4); 6-31G; 6-31G'; e 6-31G".

Foi calculado o perfil sigma para a água, nos diversos níveis de cálculo enunciados acima. Para a geometria dessa, foram utilizadas as mesmas coordenadas contidas na base VT2005 (MULLINS et al, 2006). Esta contém o perfil sigma de diversas moléculas.

Para a realização da média (2.7.2), foi criada uma rotina em Octave. Em conjunto com esta, foi criada outra rotina Octave para o cálculo dos perfis. Esta rotina foi desenvolvida com base no esquema contido no programa "SIGMAPROFILEV2.txt", escrito em fortran (OLDLAND; ZWOLAC, 2006).

Para os cálculos COSMO-SAC, partindo dos perfis normalizados foi utilizada uma rotina escrita por Cauê Torres de O. Guedes Costa (caue.costa@gmail.com), em linguagem Octave.

5.2 Parâmetros utilizados

Para o método COSMO, os parâmetros utilizados foram:

Parâmetro	Valor
NSPA	92
NPPA	1082
R _H (Å)	1,30
R _O (Å)	1,72

$R_{\text{solv}} (\text{Å})$	1,2
$R_{\text{out}} (\text{Å})$	1,02
$a_{\text{eff}} (\text{Å}^2)$	7,5

Tabela 5.2.1: valor dos parâmetros utilizados para obtenção dos perfis sigma

Para o método COSMO-SAC, os parâmetros utilizados foram:

Parâmetro	Valor
$\epsilon_0 (e^2 \text{ mol Kcal}^{-1} \text{ Å}^{-1})$	$2,395 \cdot 10^{-4}$
fpol	0,64
$c_{\text{hb}} (\text{kcal Å}^4 \text{ mol}^{-1} e^{-2})$	85580,0
$\sigma_{\text{hb}} (e \text{ Å}^{-2})$	0,0084
z	10
$r_{\text{norm}} (\text{Å}^3)$	66,69
$q_{\text{norm}} (\text{Å}^2)$	79,53

Tabela 5.2.2: valor dos parâmetros utilizados para obtenção dos coeficientes de atividade

Para as bases e o funcionais utilizados, foram utilizados os valores padrões inseridos no pacote GAMESS.

5.3 Descrição das bases

A comparação entre bases só é possível se o número de funções dessas for conhecido. A tabela a seguir apresenta o número de funções de bases para a água, junto com o número de funções de polarização para cada átomo (duas últimas colunas).

Base	Funções de base	H	O
6-31G	13	0	0
6-31G'	25	3	6
6-31G''	37	6	12
CC-PV2T (CC2)	25	3	6

CC-PV3T (CC3)	65	12	22
CC-PV4T (CC4)	140	31	53
Aug-CC-PV4T (ACCQ)	215	49	80
PC2	65	12	31
PC3	158	30	67
PC4	302	79	101

Tabela 5.3.1: número de funções em cada base

Observando os valores da tabela anterior, pode-se classificar as bases com relação ao tamanho. Adotando a PC4 e a Aug-CC-PV4T como bases muito grandes, pode-se classificar: PC3 e CC-PV4T como grandes; PC2 e CC-PV3T como médias; CC-PV2T, 6-31G' e 6-31G'' como pequenas; e 6-31G como muito pequena.

É importante notar, no entanto, que o tamanho não está necessariamente ligado a melhores resultados. Os esquemas de otimização para obter as bases anteriores não foram os mesmos, e na Aug-CC-PV4T, várias funções incluídas como de polarização, pelo momento angular orbital, são difusas. Dessa forma, suas contribuições para a densidade na região de interesse para o método COSMO (dentro da cavidade) podem ser muito pequenas. Entretanto, dentro de uma mesma família, com mesmo esquema de otimização, bases maiores correspondem a cálculos de maior nível, e obtêm-se resultados melhores com o aumento da base, pela maior liberdade variacional.

A importância do tamanho da base está no tempo computacional do cálculo e na dificuldade de convergência. Quanto maior a base, maior o custo do cálculo e mais difícil a convergência deste. Dessa forma, é interessante verificar para qual tamanho de base, dentro de uma mesma família, a variação dos resultados torna-se pequena o suficiente para ser desconsiderada.

5.4 Esquemas de comparação

Foi proposto um esquema de comparação, de modo a complementar a abordagem gráfica, visto que esta é subjetiva e apenas qualitativa. O procedimento envolve pares de perfis. Para cada par, foram calculados os coeficientes de atividade (γ) através do modelo

COSMO-SAC, para uma mistura binária 0,5/0,5, em composição molar, a 300 K de temperatura.

Como, no COSMO-SAC, todas as interações que uma molécula pode efetuar são definidas pelo perfil sigma, então dois perfis iguais correspondem a duas moléculas com interações idênticas. A mistura de substâncias, dentro do método COSMO-SAC, com perfis exatamente iguais, e se forem utilizadas a mesma área superficial total e o mesmo volume total da cavidade, seria, pois, ideal. Associar a mesma área e o mesmo volume é necessário para remover a dependência dos γ 's com relação ao termo SG; é importante que o critério reflita diferenças apenas dos perfis, visto que são para estas diferenças que o presente trabalho está voltado. Os γ obtidos ao serem associadas as mesmas áreas e volumes serão indicados por um “*”. Um critério plausível, então, seria: quanto mais próximos de 1 forem os valores de γ^* de uma mistura binária, mais próximos serão os perfis das substâncias que compõem a mistura. Essa ideia pode ser aplicada a perfis gerados para uma mesma molécula, porém por métodos diferentes, de modo a compará-los, e verificar se os resultados são efetivamente consistentes.

Não obstante o termo SG seja suprimido, o uso da mesma área para os dois componentes da mistura binária não remove a dependência dos valores dos γ 's com relação àquela. Alterar o valor da área utilizada resulta em diferentes valores de γ^* para uma mesma mistura, exceto no caso dos perfis serem idênticos. Como, no presente trabalho, serão comparados perfis próximos, porém não idênticos, isto pode resultar em uma métrica arbitrária para o critério, o que poderia levar a resultados ambíguos. No presente trabalho, esse problema e a questão do termo SG foram ignorados, devido à falta de uma solução consistente para aquele. Entretanto, serão tratados em um futuro trabalho.

Com o esquema de comparação escolhido, deve-se definir quais os limites aceitáveis para as diferenças entre os perfis. Para isto, foram escolhidos pares de moléculas consideradas quase ideais experimentalmente, e aplicou-se o esquema sobre os perfis dessas contidos na base VT 2005. Como o COSMO-SAC baseia-se em utilizar apenas as informações contidas em um perfil sigma, então, para o método ser robusto, os perfis gerados por níveis de cálculos diferentes, para uma mesma molécula, têm de ser mais similares entre si que os perfis gerados para moléculas distintas, ainda que estas tenham perfis semelhantes.

Na tabela (5.4.1), cada linha corresponde a uma das misturas binárias consideradas

quase ideais. As colunas 1 e 2 identificam as substâncias presentes na mistura; e as colunas 3 e 4 apresentam os desvios dos valores de γ da unidade para as duas substâncias, utilizando a fórmula completa. Como a precisão experimental para a medição de γ é de quatro casa decimais, foi admitido que esta é a precisão máxima para os γ 's calculados.

Molécula A	Molécula B	γ molécula A	γ molécula B
tolueno ²	etilbenzeno	0,0008	0,0007
tolueno	benzeno	0,0027	0,0032
iodoetano ³	1-iodobutano	0,0013	0,0000
1-nonanol	1-decanol	0,0157	0,0001
tolueno ⁴	clorobenzeno	0,0155	0,0156
metanol ⁵	etanol	0,0032	0,0056
HBr ⁶	HCl	0,0004	0,0003

Tabela 5.4.1: desvios dos coeficientes de atividade da unidade, para as misturas (linha) selecionadas, consideradas próximas da idealidade

Todas as misturas da tabela (5.4.1) são reconhecidas como misturas muito próximas da idealidade. Pode-se, então, obter uma estimativa do que se poderia classificar como mistura ideal para o COSMO. O maior desvio, para os γ obtidos, para tais misturas foi 0,0157, para a mistura 1-nonanol/1-decanol. Em contrapartida, as misturas da tabela (5.4.2), todas com caráter distante do ideal, apresentam γ resultantes do COSMO-SAC condizentes com tal caráter, sendo o menor desvio igual a 0,0680. Com isso, vê-se que, pelo menos para os casos listados aqui, os resultados são consistentes com experimentos, pois não houve exceções. O critério, então poderia ser fixado em: se pelo menos um dos gamas tiver um desvio da unidade maior do que 0,0680, a mistura é considerada não ideal; se ambos tiverem desvios menores do que 0,0157 a mistura é considerada ideal; entre tais valores, está indefinido. Com isso, o critério para os valores de gama está fixado.

2) GUGGENHEIM, 1936.

3) CARMAN e STEIN, 1956.

4) BURCHARD e TOOR, 1962.

5) GUEVARA-CARRION et al, 2008.

6) CALADO et al, 1978.

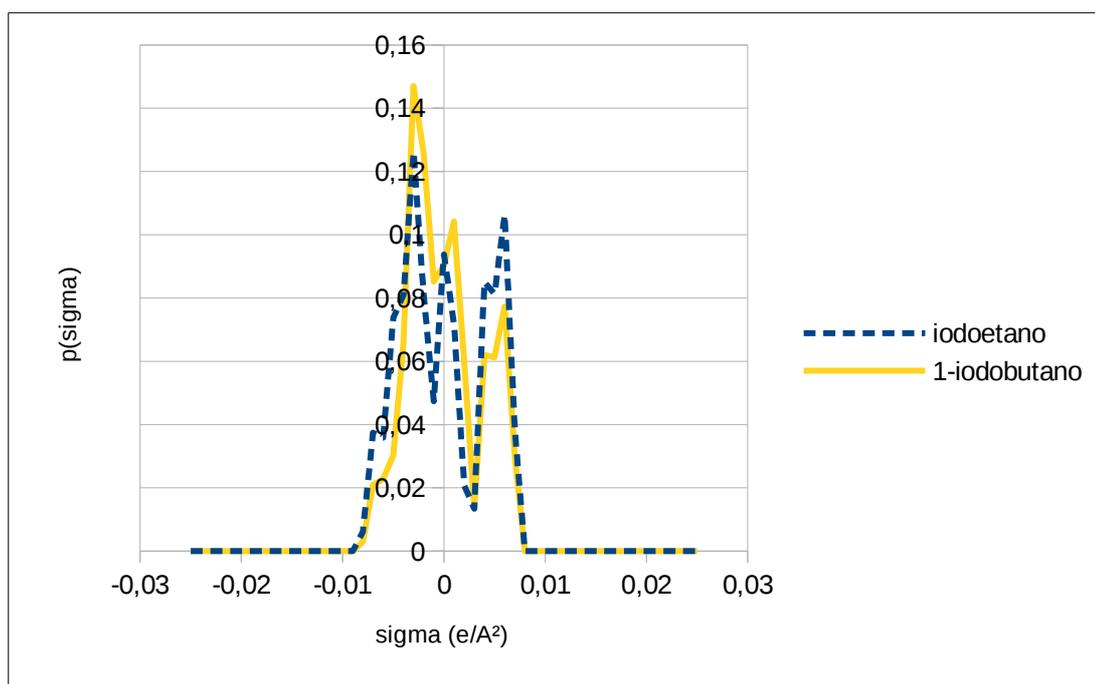


Figura 5.4.1: perfis das moléculas iodoetano e 1-iodobutano, obtidos da base VT2005

Molécula A	Molécula B	γ da molécula A	γ da molécula B
octano	água	2,1182	4,9717
benzeno	água	1,6133	2,0250
amônia	água	0,8021	0,5114
HCl	água	0,4639	0,1745
Fluoroetano ⁷	octano	0,1520	0,0680
1-octanol ⁸	octano	0,1797	0,4108
metanol ⁹	água	0,1030	0,2204

Tabela 5.4.2: desvios dos coeficientes de atividade da unidade das misturas selecionadas (linha), consideradas não ideais

7) KRAMP e WAGNER, 1995.
 8) SANDLER e MARSH, 2006.
 9) FREITAS, 1993.

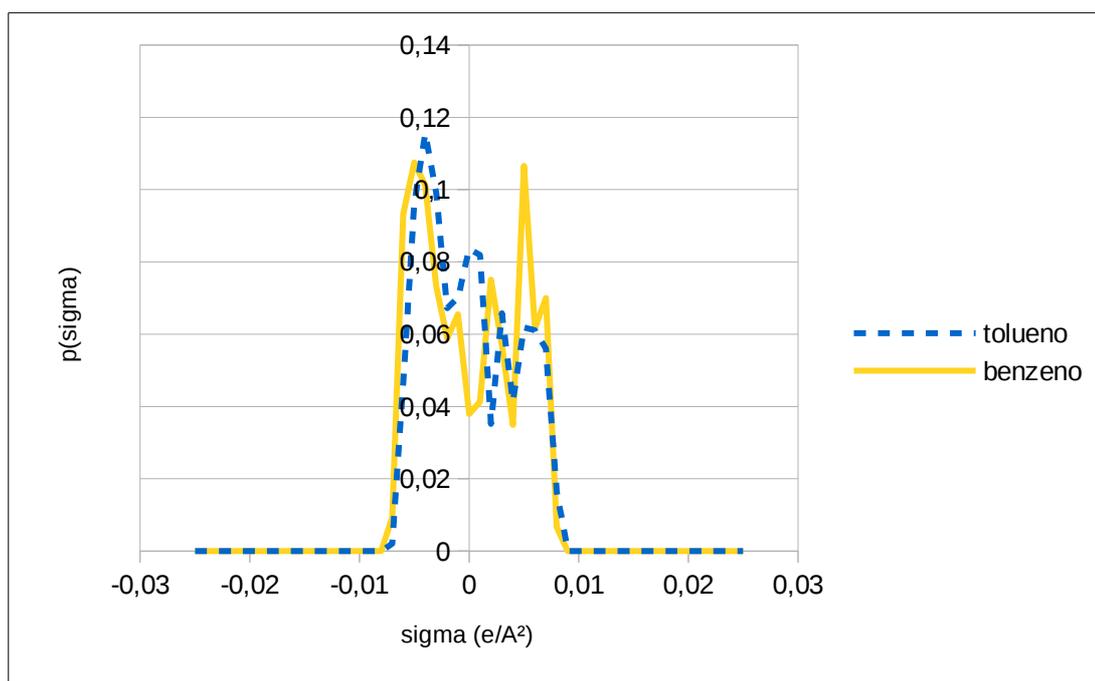


Figura 5.4.2: perfis das moléculas tolueno e benzeno, obtidos da base VT2005

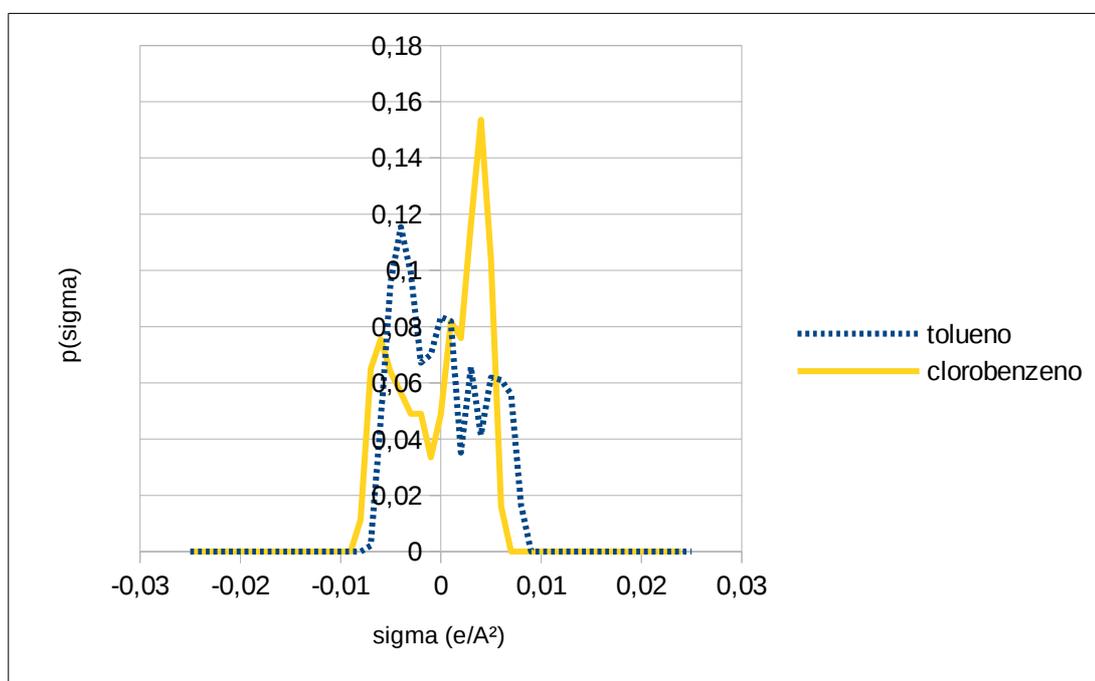


Figura 5.4.3: perfis das moléculas tolueno e clorobenzeno, obtidos da base VT2005

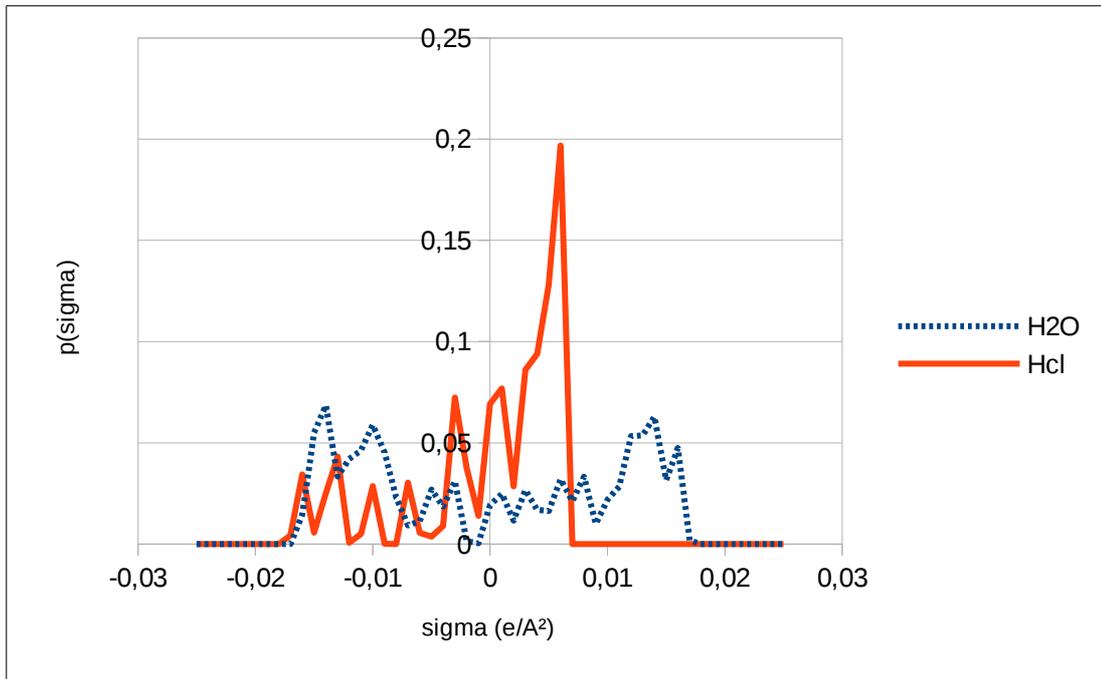


Figura 5.4.4: perfis das moléculas H₂O e HCl, obtidos da base VT2005

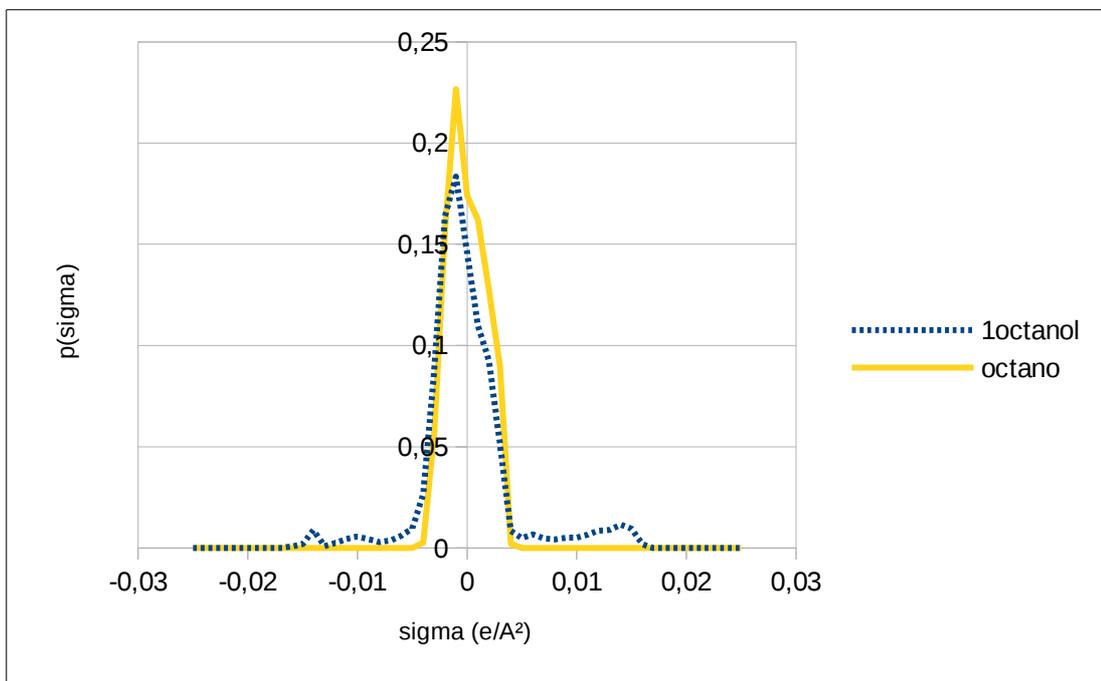


Figura 5.4.5: perfis das moléculas 1-octanol e octano, obtidos da base VT2005

Pode-se ver, pelas figuras (5.4.1)-(5.4.5), que os perfis não são necessariamente muito próximos em todos os pontos. E, por outro lado, mesmo perfis muito próximos podem gerar misturas não ideais, como na figura (5.4.5). O critério em questão, devido à utilização de γ ,

impõe a ponderação correta para os perfis, definindo pesos maiores nas regiões que efetivamente importam fisicamente, para aquela mistura.

6 RESULTADOS

Aqui serão apresentados os perfis calculados para a água. Os resultados serão apresentados de três formas.

6.1 Variação com a base

Nesta seção, foi dado enfoque à variação do perfil com relação à base utilizada. Para tal, foram escolhidos os funcionais com as estruturas mais diversas entre os da lista, M11 e BP86. Para cada um desses, foram comparados perfis gerados por bases diferentes. Os resultados para as diversas bases encontram-se nas tabelas (6.1.1) e (6.1.2). O padrão, para cada tabela, é o cálculo com a base PC4. Este foi escolhido com base nas energias eletrônicas obtidas. De todas as bases testadas, para os quatro funcionais, os menores valores de energia foram obtidos com a PC4, e, por se tratar de um cálculo variacional, esses são consequentemente os melhores resultados, para cada funcional.

Nas tabelas (6.1.1) e (6.1.2), a segunda coluna determina a base utilizada no cálculo do perfil sigma a ser comparado (denominado perfil A) com o perfil padrão da tabela. A terceira coluna e a quarta coluna correspondem aos valores de γ obtidos, respectivamente, para o perfil A e para o perfil padrão (PC4), em uma mistura binária destes, de composição 0,5/0,5 em fração molar, a 300 K. As últimas duas linhas correspondem, respectivamente, à média e ao desvio-padrão dos valores obtidos para cada coluna.

Funcional do perfil A	Base do perfil A	γ do perfil A	γ do perfil padrão
M11	6-31G	0,0545	0,0822
M11	6-31G'	0,0102	0,0104
M11	6-31G''	0,0157	0,0107
M11	PC2	0,0011	0,0011
M11	PC3	0,0006	0,0006
M11	PC4	Perfil padrão	
M11	CC-PV2T	0,0029	0,0006
M11	CC-PV3T	0,0022	0,0023
M11	CC-PV4T	0,0009	0,0010
M11	Aug-CC-PV4T	0,0000	0,0000
Média dos valores da coluna		0,0098	0,0121

Funcional do perfil A	Base do perfil A	γ do perfil A	γ do perfil padrão
Desvio-padrão dos valores da coluna		0,0176	0,0266

Tabela 6.1.1: comparação entre perfis gerados com o funcional M11 e diversas bases

Em relação à base PCn, os perfis PC2, PC3 e PC4 apresentam diferenças muito pequenas, visto que seus gamas são comparáveis aos das misturas ideais. O mesmo resultados é obtido ao comparar os perfis gerados pelas bases CCn com o perfil PC4. Os perfis tornam-se diferentes apenas quando comparamos a base PC4 com as da família 6-31G. Nesse caso, os perfis apresentam diferenças que não podem ser desprezadas, pelo critério sobre os gamas. Então, para o funcional M11, os perfis gerados por CC2-4 e ACC4 (o que indica que as versões ACC2 e ACC3 também devem apresentar resultados consistentes), e os gerados por PC2-4 são comparáveis.

Funcional do perfil A	Base do perfil A	γ do perfil A	γ do perfil padrão
BP86	6-31G	0,0516	0,0744
BP86	6-31G'	0,0123	0,0125
BP86	6-31G''	0,0089	0,0048
BP86	PC2	0,0003	0,0003
BP86	PC3	0,0000	0,0000
BP86	PC4	Perfil padrão	
BP86	CC-PV2T	0,0003	0,0027
BP86	CC-PV3T	0,0050	0,0050
BP86	CC-PV4T	0,0018	0,0018
BP86	Aug-CC-PV4T	0,0000	0,0000
Média dos valores da coluna		0,0089	0,0113
Desvio-padrão dos valores da coluna		0,0166	0,0240

Tabela 6.1.2: comparação entre perfis gerados com o funcional BP86 e diversas bases

Assim como para o funcional M11, os perfis gerados pelas bases CC-PVnT (2-4), Aug-CC-PV4T e PC2-3 são consistentes com o perfil gerado pela PC4, pelos γ obtidos.

Pelos resultados apresentados, vê-se que os perfis gerados pelo COSMO são robustos, para dois funcionais bastante diferentes, ao comparar-se diversas bases. Se a diferença for grande, entretanto, como ao comparar PC4 com 6-31G, as diferenças entre os perfis tornam-se perceptíveis.

Cabe, por fim, um comentário sobre as bases 6-31G' e 6-31G''. Aquela, apesar de

menor, apresenta resultados mais similares à PC4 do que a segunda. A razão disso está no fato dos expoentes das funções de polarização da primeira serem diferentes dos expoentes das funções da segunda. Nas bases CC-PVnT e PCn, ao aumentar a base, as funções já contidas nas bases menores são retidas intactas. Então há uma melhora sistemática das bases. Isso não ocorreu no caso 6-31G'/6-31G". Pelos resultados, então, as funções de polarização da primeira, apesar de menos numerosas, descrevem melhor o problema em questão, resultando em energias mais baixas e resultados mais próximos das bases grandes (PC4).

6.2 Variação com o funcional

Nesta seção, foi dado enfoque à variação do perfil com relação ao funcional utilizado. Então, para cada base, foram comparados os perfis gerados por funcionais diferentes para a molécula de água. São apresentados, nas tabelas (6.2.1), (6.2.2), (6.2.3) e (6.2.4), os resultados para as bases PC4, PC2, 6-31G" e 6-31G, respectivamente. Com isso, testou-se um amplo espectro de tamanhos possíveis para bases.

O padrão escolhido, para cada base, foi o cálculo da mesma realizado com o funcional M11. Como demonstrado em (PEVERATI; TRUHLAR, 2011), os resultados do funcional M11 superam os resultados obtidos por diversos outros funcionais, como B3LYP e M06, em uma ampla gama de propriedades.

Nas tabelas (6.2.1), (6.2.2), (6.2.3) e (6.2.4), a terceira e a quarta coluna especificam os valores de γ obtidos para o perfil A e para o perfil padrão, em uma mistura binária desses, com composição 0,5/0,5, em fração molar, e a 300 K. A primeira e a segunda colunas especificam, respectivamente, o funcional e a base utilizados na geração do perfil A. As duas últimas linhas correspondem, respectivamente, à média e ao desvio-padrão dos valores de γ , em cada cada coluna.

Funcional do perfil A	Base do perfil A	γ do perfil A	γ do perfil padrão
M11	PC4	Perfil padrão	
M06	PC4	0,0047	0,0043
B3LYP	PC4	0,0082	0,0073
BP86	PC4	0,0166	0,0140
Média dos valores da coluna		0,0098	0,0085
Desvio-padrão dos valores da coluna		0,0061	0,0050

Tabela 6.2.1: desvios da unidade dos γ 's resultantes da comparação entre perfis gerados com a base PC4 e diversos funcionais

Funcional do perfil A	Base do perfil A	γ do perfil A	γ perfil do padrão
M11	PC2	Perfil padrão	
M06	PC2	0,0039	0,0036
B3LYP	PC2	0,0031	0,0029
BP86	PC2	0,0089	0,0078
Média dos valores da coluna		0,0053	0,0048
Desvio-padrão dos valores da coluna		0,0031	0,0027

Tabela 6.2.2: desvios da unidade dos γ 's resultantes da comparação entre perfis gerados com a base PC2 e diversos funcionais

Funcional do perfil A	Base do perfil A	γ do perfil A	γ do perfil padrão
M11	6-31G"	Perfil padrão	
M06	6-31G"	0,0001	0,0001
B3LYP	6-31G"	0,0059	0,0053
BP86	6-31G"	0,0129	0,0112
Média dos valores da coluna		0,0063	0,0055
Desvio-padrão dos valores da coluna		0,0064	0,0056

Tabela 6.2.3: desvios da unidade dos γ 's resultantes da comparação entre perfis gerados com a base 6-31G" e diversos funcionais

Funcional do perfil A	Base do perfil A	γ do perfil A	γ do perfil padrão
M11	6-31G	Perfil padrão	
M06	6-31G	0,0015	0,0014
B3LYP	6-31G	0,0109	0,0095
BP86	6-31G	0,0164	0,0138
Média dos valores da coluna		0,0096	0,0082
Desvio-padrão dos valores da coluna		0,0075	0,0063

Tabela 6.2.4: desvios da unidade dos γ 's resultantes da comparação entre perfis gerados com a base 6-31G e diversos funcionais

Ao comparar os resultados para as bases PC2 e PC4, pode-se observar que os perfis gerados são bastante robustos, em relação aos gamas, e não há deterioração perceptível ao passar-se de uma base para a outra. Ao comparar as bases PC2 e 6-31G", percebe-se, pelos valores médios e desvios associados a ele, que houve uma leve deterioração dos resultados com relação aos gamas obtidos, pois os desvios destes aumentaram. Entretanto,

permaneceram abaixo dos limites para as misturas quase ideais da tabela (5.4.1). Ao passar para uma base bem pequena, para os padrões atuais, a 6-31G, percebe-se uma piora dos resultados, e o par de perfis BP86/M11 apresenta um dos desvios dos γ 's um tanto acima do limite desejado, 0,0164, ainda que seja um desvio pequeno. Então, os perfis gerados pelo COSMO, com diferentes funcionais, são bastante robustos para vários tamanhos de base: pequena, como a 6-31G"; média, como a PC2; e grande, como PC4. Os desvios apreciáveis ocorreram apenas ao remover todas as funções de polarização (6-31G).

6.3 Apresentação gráfica

Aqui serão apresentados alguns gráficos, contendo alguns dos pares de perfis calculados. Primeiro, serão apresentadas comparações, para um mesmo funcional, entre perfis gerados por bases diferentes. Nas legendas, as bases CC-PVnT foram denominadas CCn, de modo a aumentar o espaço efetivamente disponível para os gráficos.

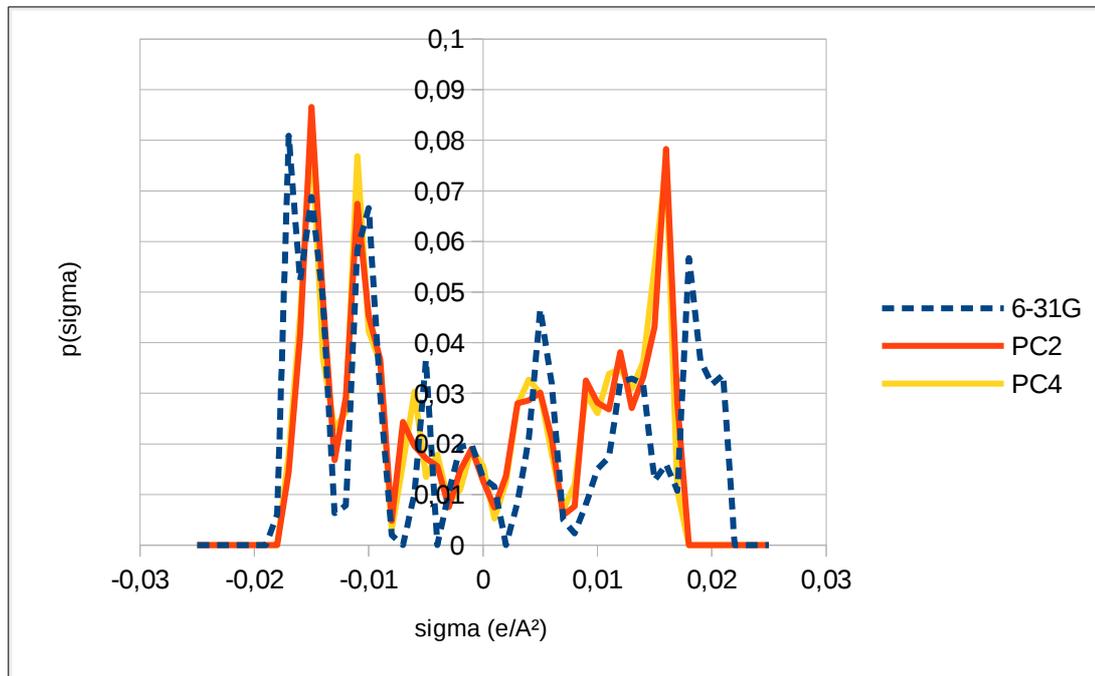


Figura 6.3.1: perfis sigmas gerados com o funcional M11 e as bases da legenda

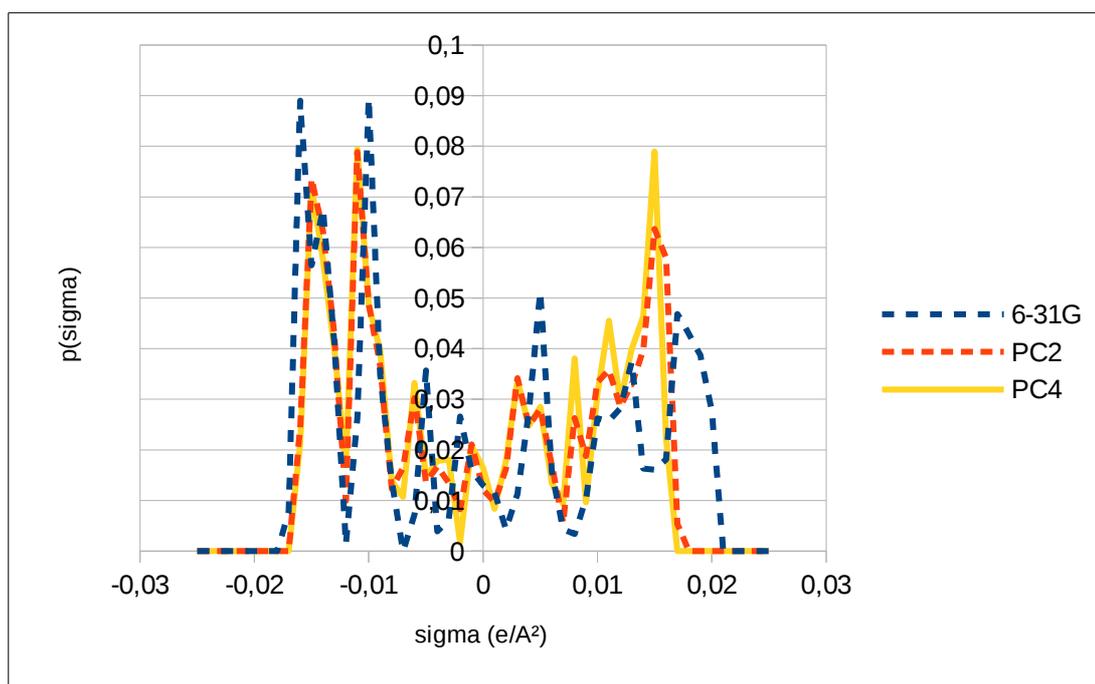


Figura 6.3.2: perfis gerados com o funcional BP86 e as bases da legenda

Tanto para o funcional M11, quanto para o BP86, muito distintos entre si, os perfis gerados pelas bases PC2 e PC4 foram muito próximos entre si. Os perfis gerados pela base 6-31G, por outro lado, são bastante diferentes dos outros, para ambos os funcionais. Tais resultados são consistentes com os obtidos ao avaliar as tabelas (6.1.1) e (6.1.2), com base nos critérios da seção 5.

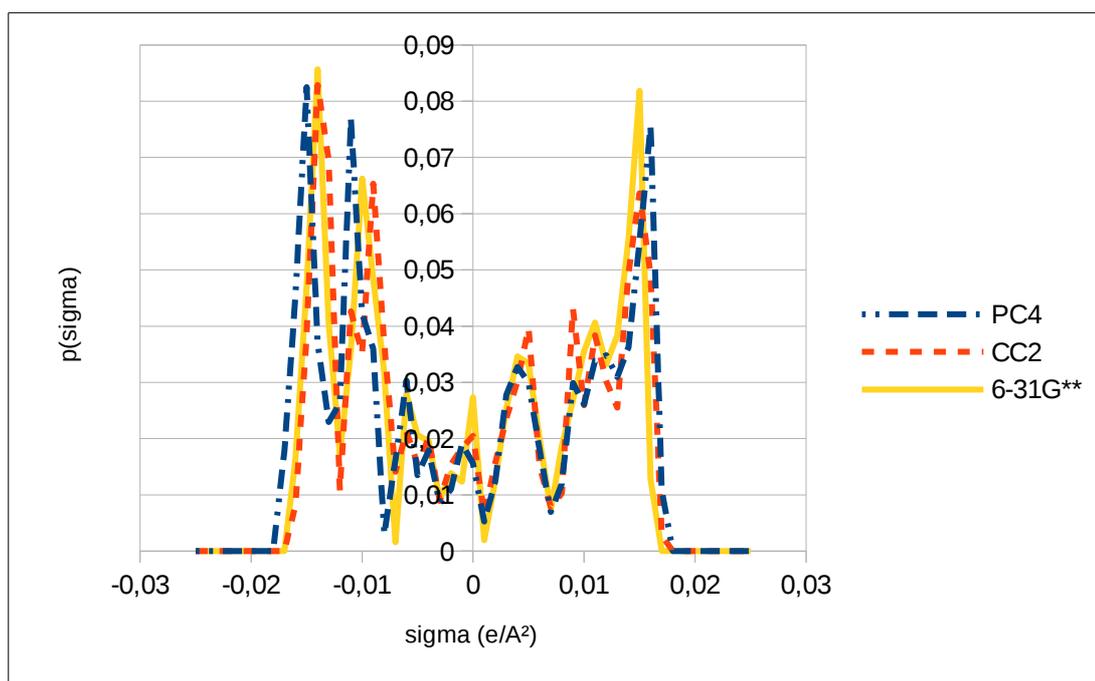


Figura 6.3.3: perfis gerados com o funcional M11 e as bases da legenda

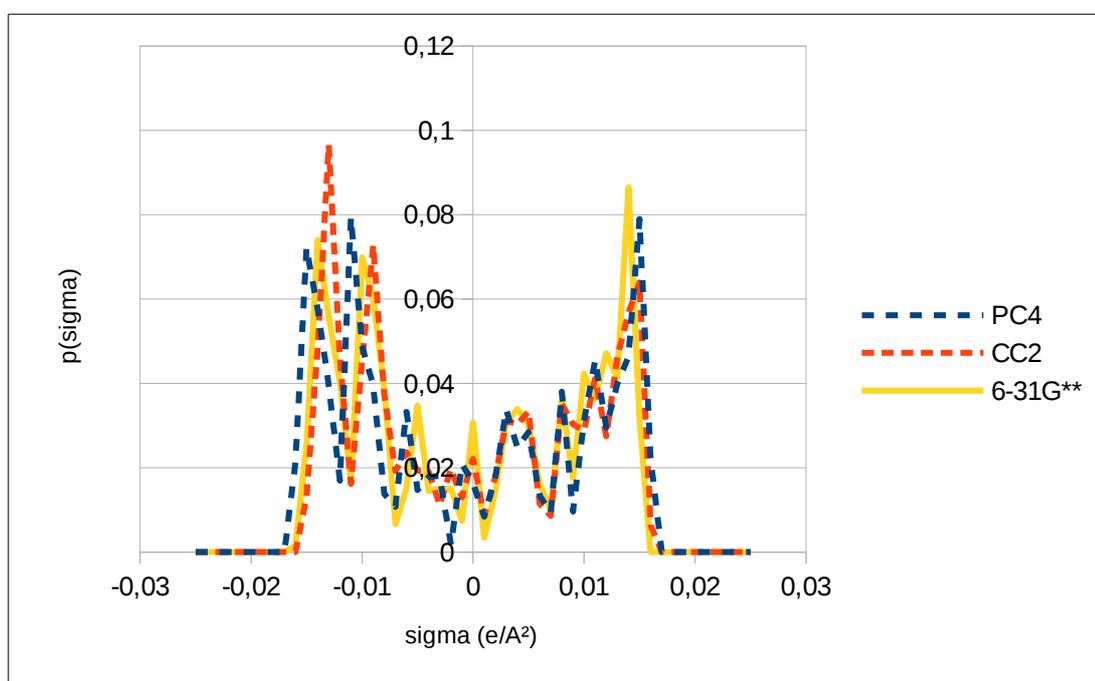


Figura 6.3.4: perfis gerados com o funcional BP86 e as bases da legenda

Como era de se esperar, os perfis gerados pela base CC-PV2T apresentam diferenças maiores, com relação ao gerado pela PC4, do que os gerados pela PC2. Isso é consistente

com: o fato de serem de famílias diferentes, e estes, para serem construídas visavam propriedades diferentes; e a diferença de tamanho entre as bases. Ainda assim, as diferenças são pequenas. Cabe ressaltar, além disso, que a adição de algumas funções de polarização (gerando a base 6-31G") reduziu bastante a diferença entre os perfis gerados, com ambos os funcionais, pelas bases PC4 e 6-31G. Novamente, ambos os resultados são confirmados pelas tabelas (6.1.1) e (6.1.2), com base nos critérios da seção 6.

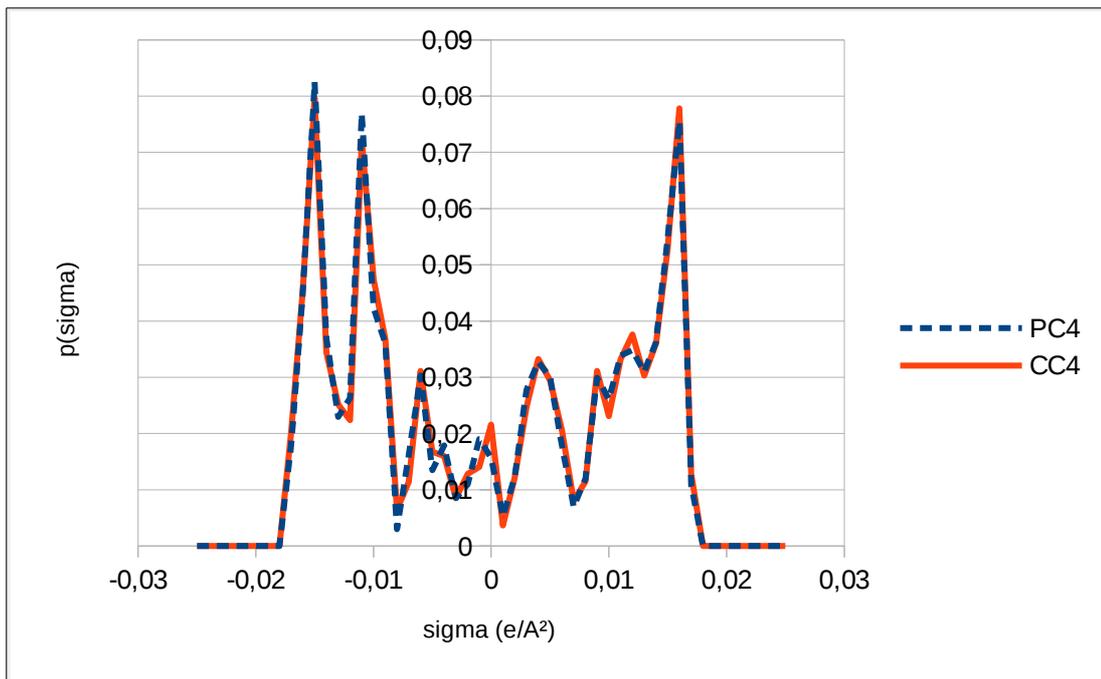


Figura 6.3.5: perfis gerados com o funcional M11 e as bases da legenda

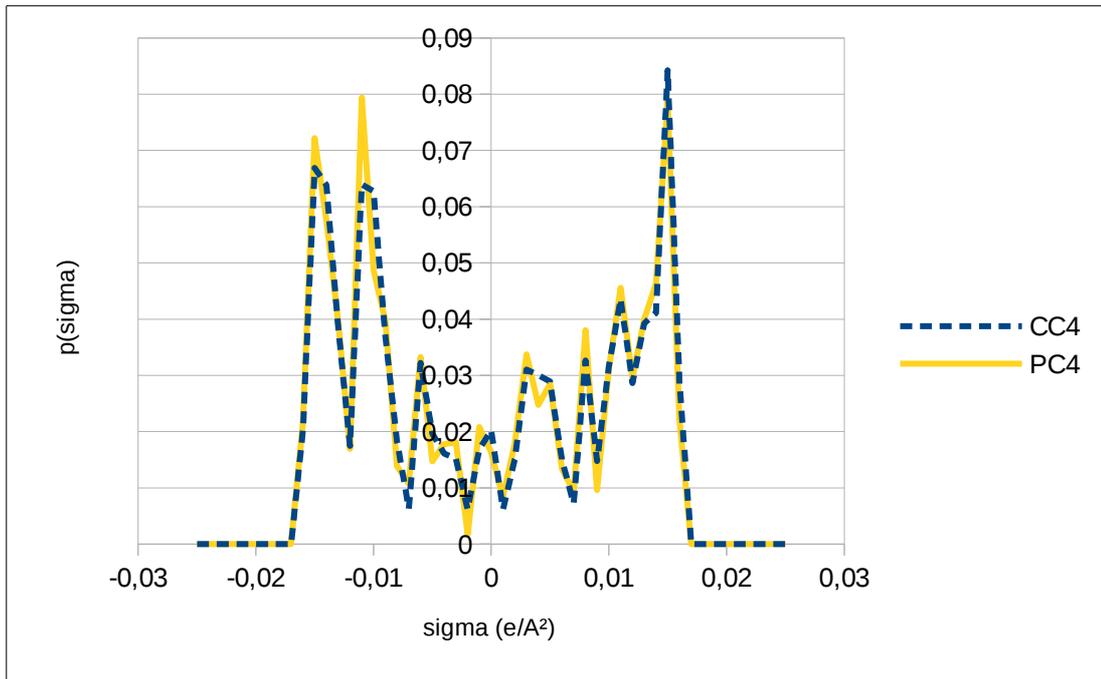


Figura 6.3.6: perfis gerados com o funcional BP86 e as bases da legenda

Cabe notar aqui que, ao passar do funcional M11 para o BP86, a diferença entre os perfis CC-PV4T e PC4 aumentou, apesar de muito pouco. Entretanto, em ambos os casos, a diferença é muito pequena, apesar da diferença de tamanho e de esquema de otimização. Como, no limite de tamanho infinito, qualquer base consegue representar o espaço completo das soluções da equação de Schrödinger (COHEN-TANNOUDJI et al., 1978), os resultados para ambas as bases têm de tender a um mesmo perfil. Os resultados vigentes mostram apenas que tal convergência, para os perfis sigma, é bem rápida, em relação a propriedades como hiperpolarizabilidades.

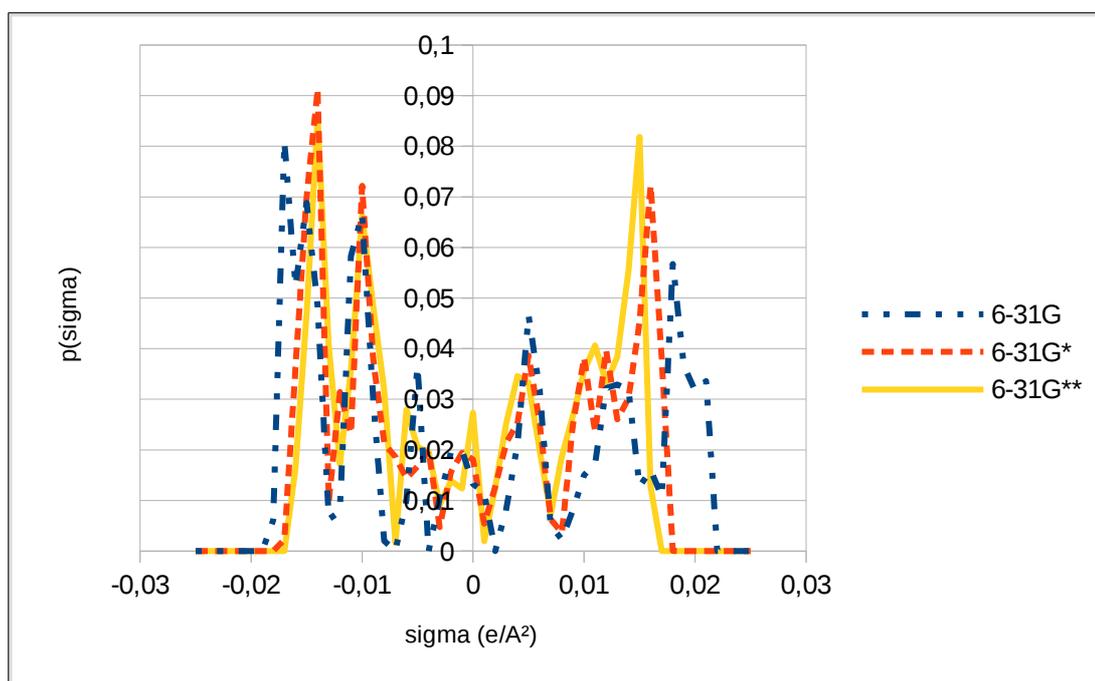


Figura 6.3.7: perfis gerados com o funcional M11 e as bases da legenda

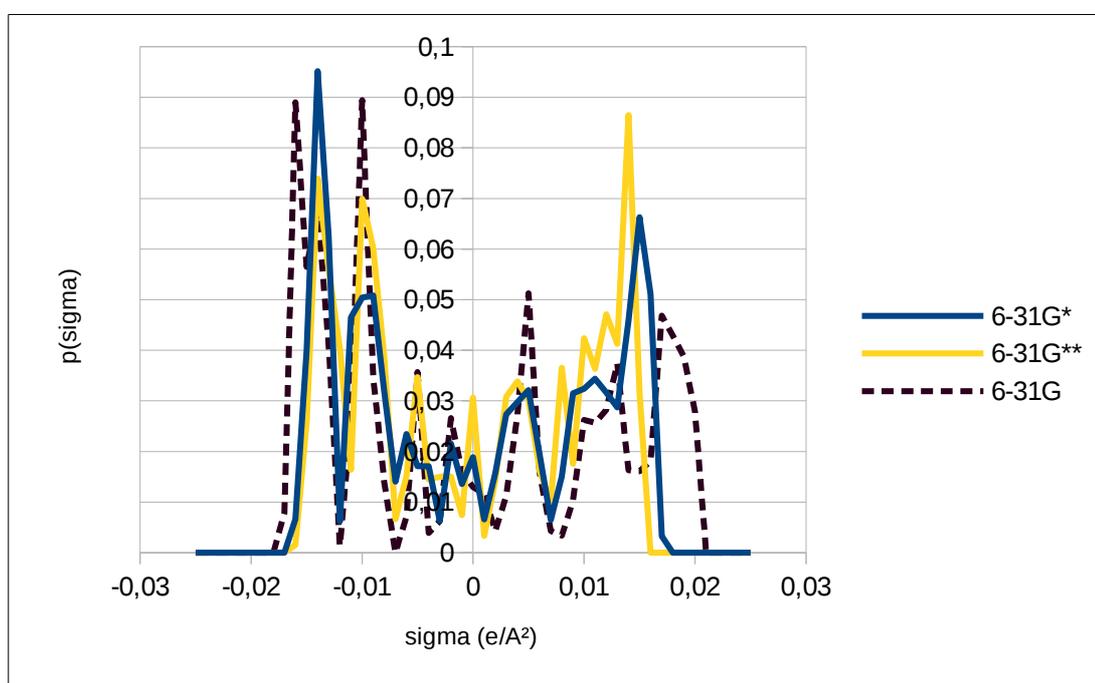


Figura 6.3.8: perfis gerados com o funcional BP86 e as bases da legenda

É interessante de observar como a diferença entre os perfis PC2/PC4 é menor do que a entre os perfis 6-31G"/6-31G. Tal resultado é consistente com a redução da contribuição energética das funções de bases com o aumento de n, para as bases PCn e CC-PVnT. Dessa

forma, as funções de polarização adicionadas à base 6-31G apresentam um impacto maior na densidade eletrônica do que as funções adicionadas ao passar da PC2 para a PC4. Isto não significa, é claro, que tais funções não sejam importantes; significa apenas que o método COSMO apresenta sensibilidade pequena, com relação a elas.

Os gráficos a seguir visam à comparação gráfica entre os resultados obtidos pelos quatro funcionais, para uma mesma base.

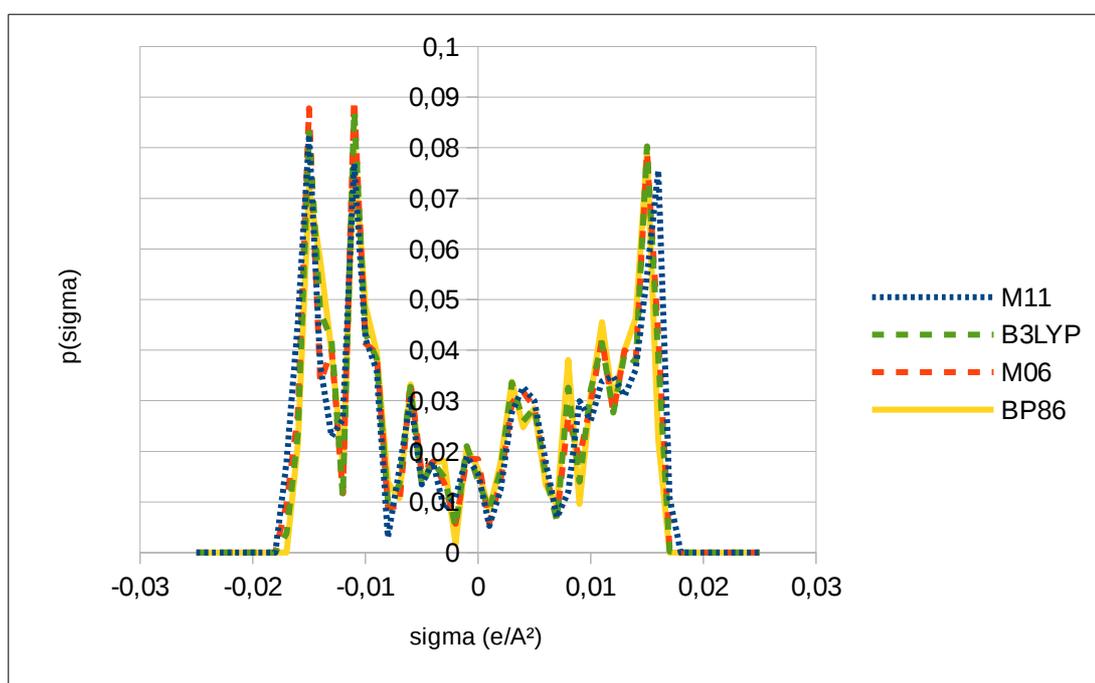


Figura 6.3.9: perfis gerados com a base PC4 e os funcionais da legenda

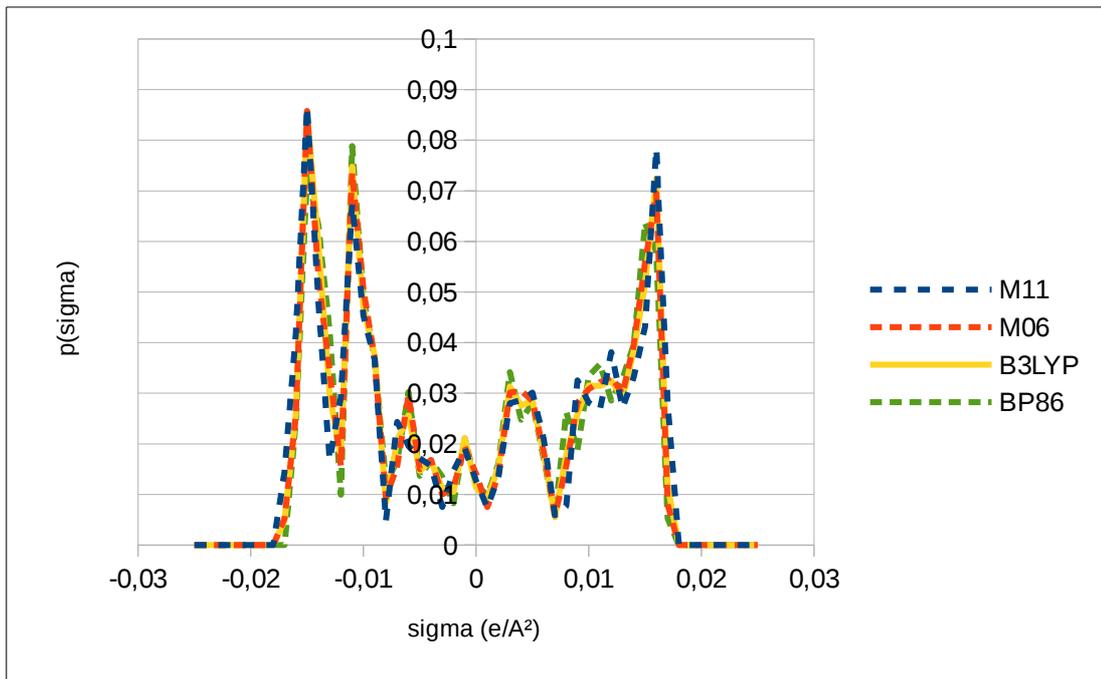


Figura 6.3.10: perfis gerados com a base PC2 e os funcionais da legenda

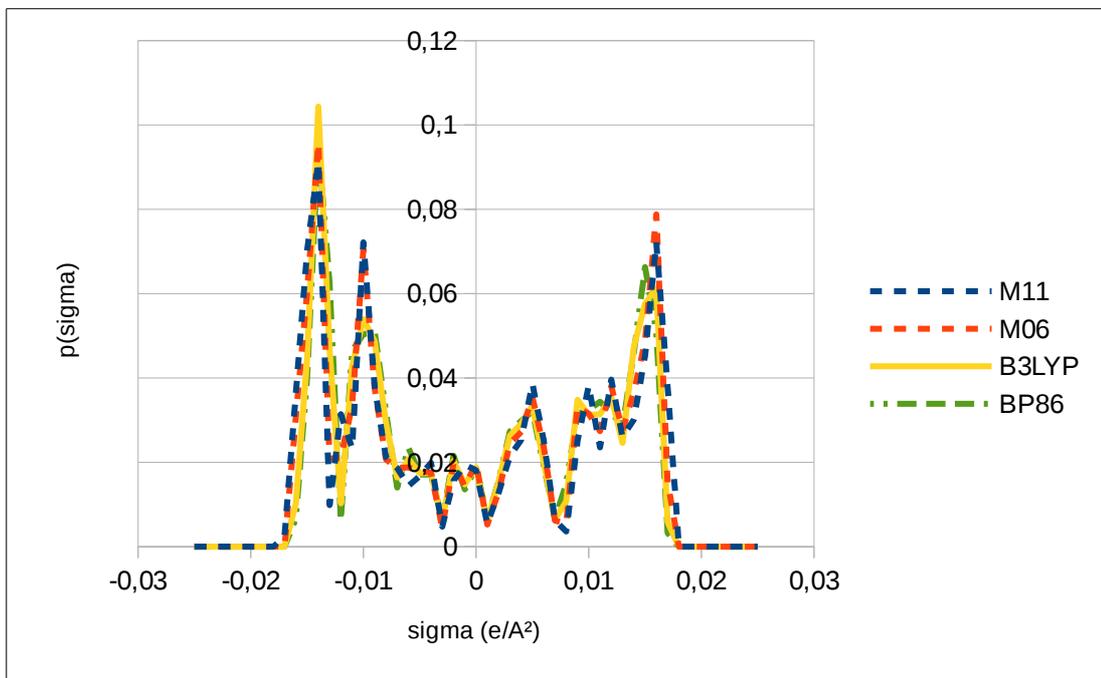


Figura 6.3.11: perfis gerados com a base 6-31G'' e os funcionais da legenda

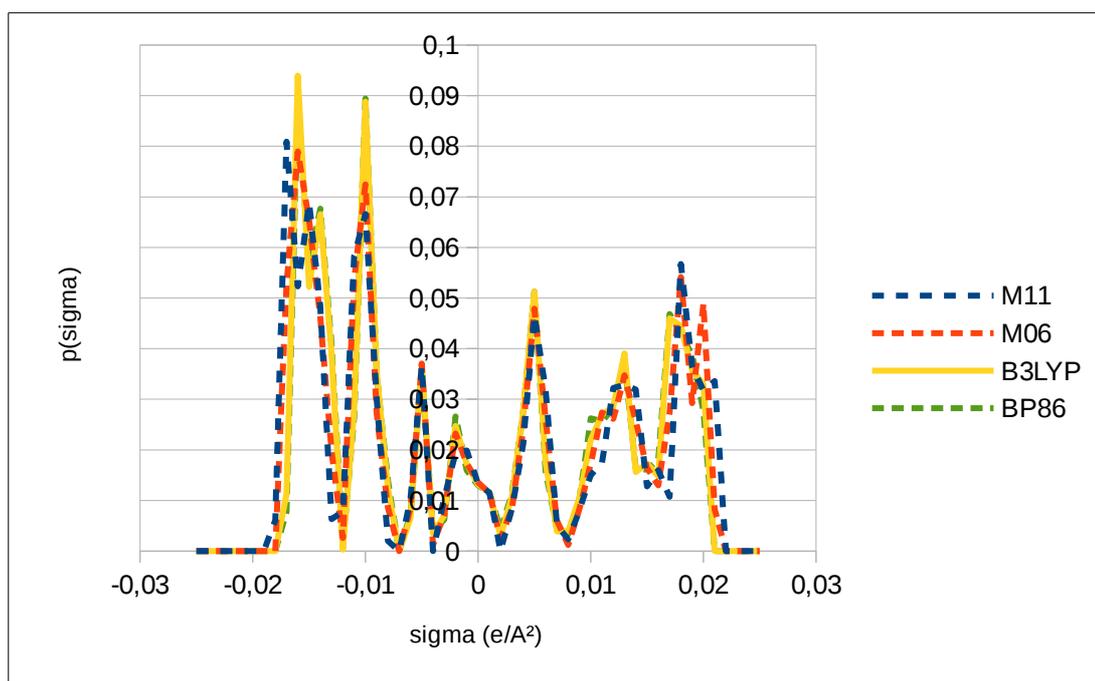


Figura 6.3.12: perfis gerados com a base 6-31G e os funcionais da legenda

Não há uma variação sistemática perceptível dos perfis ao mudar da base PC4 para a PC2, e da PC2 para a 6-31G". Apenas ao passar da 6-31G" para a 6-31G, pode-se perceber uma diferenciação entre os perfis dos diversos funcionais, demonstrando novamente a importância das funções de polarização.

7 CONCLUSÃO

Dos resultados expostos, pode-se retirar duas conclusões. Primeiro, o funcional utilizado apresenta importância bem pequena, mesmo quando este passa de BP86 para M11, dois funcionais bastante diferentes. A diferença entre os perfis sigma gerados por esses só se torna relevante com a menor das bases; nas outras bases, é irrelevante. Segundo, bases médias (como PC2 e CC-PV3T) e grandes (PC3 e CC-PV4T) apresentam perfis sigma muito próximos, para um mesmo funcional, dos resultados para as maiores bases (PC4 e Aug-PV4T). Porém, a ausência de funções de polarização (6-31G) provocou o surgimento de diferenças relevantes entre os perfis sigma. Poucas funções também resultaram em diferenças perceptíveis: 6-31G' e 6-31G". A única exceção é a base CC-PV2T, a qual apresenta resultados consistentes com a base PC4, resultado dos esquemas melhores de otimização e construção internamente consistentes, utilizados para a criação das bases CC-PVnT.

Então, como era esperado, funções de polarização são cruciais, porém algumas delas em todos os átomos já são suficientes para reduzir bastante as diferenças entre uma base muito pequena (6-31G), e bases muito grandes, como PC4. Os resultados sugerem, então, que devem ser utilizadas, em cálculos COSMO, bases do tipo CC-PV3Z e PC2, quando possível, e, no mínimo CC-PV2T (6-31G" não, devido ao problema mencionado anteriormente). Tais resultados valem tanto para o funcional M11, quanto para o BP86. Os resultados da seção 6.2 demonstram que os funcionais B3LYP e BP86 são suficientes para gerar resultados muito próximos aos dos funcionais M11 e M06.

REFERÊNCIAS

- BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **J. of Chem. Phys.**, v. 98, p. 1372-1377, 1993.
- BECKE, A. D. Density functional calculations of molecular bond energies. **J. Chem. Phys.**, v. 84, n. 8, p. 4524-4529, 1986.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- BURCHARD, J. K.; TOOR, H. L. Diffusion in an ideal mixture of three completely miscible non-electrolytic liquids-toluene, chlorobenzene, bromobenzene. **J. Phys. Chem.**, v. 66, n. 10, p. 2015-2022, 1962.
- CALADO, J. C. G.; GRAY, C. G.; GUBBINS, K. E.; PALAVRA, A. M. F.; SOARES, V. A. M.; STAVELEY, L. A. K.; TWU, C. H. Thermodynamics of Binary Liquid Mixtures Involving Hydrogen Bromide, Hydrogen Chloride and Xenon. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, n. 0, p. 893-911, 1978.
- CARMAN, P. C.; STEIN, L. H. SELF-DIFFUSION IN MIXTURES PART 1: THEORY AND ITS APPLICATION TO A NEARLY IDEAL BINARY LIQUID MIXTURE. **Trans. Faraday Soc.**, v. 52, p. 619-627, 1956.
- COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; e LALOË, F. **Quantum Mechanics**. Vol 1, 1^a ed., John Wiley & Sons, 1978.
- DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **J. Chem. Phys.**, v. 90, n. 2, P. 1007-1023, 1989.
- ENGEL, E.; DREIZLER, R. M. **Density Functional Theory: An Advanced Course**. Springer,

2011.

FREDENSLUND, A.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC A Goup-Contribution Method, 3^a ed., Holanda: Elsevier Science Publishers Company Inc., 1986.

FREITAS, L. C. G. Monte Carlo simulation of the binary liquid mixture water-methanol. **J. Mol. Struct.: THEOCHEM**, v. 282, n. 1-2, p. 151-158, 1993.

GUEVARA-CARRION, G.; NIETO-DRAGHI, C.; VRABEC, J.; HASSE, H. Prediction of Transport Properties by Molecular Simulation: Methanol and Ethanol and their mixture. **J. Phys. Chem. B**, v. 112, n. 51, p. 16664-16674, 2008.

GUGGENHEIM, E. A. THE THEORETICAL BASIS OF RAOULT'S LAW. **Trans. Faraday Soc.**, v. 33, p. 151-156, 1937.

HAMMER, B.; HAMMER, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. **Physical Review B**, v. 59, n. 11, p. 7413-7421, 1999.

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLER, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII: Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 56, n. 5, p. 2257-2261, 1972.

HERTWIG, R. H.; KOCH, W. On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? **Chemical Physics Letters**, v. 268, p. 345-351, 1997.

HOHENBER, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. 864-871, 1964.

JENSEN, F. Polarization consistent basis sets: Principles. **J. Chem. Phys.**, v. 115, n. 20, p. 9113-9125, 2001.

JENSEN, F. Polarization consistent basis sets. II. Estimating the Kohn–Sham basis set limit. **J. Chem. Phys.**, v. 116, n. 17, p. 7372-7379, 2002a.

JENSEN, F. Polarization consistent basis sets. III. The importance of diffuse functions. **J. Chem. Phys.**, v. 117, n. 20, p. 9234-9240, 2002b.

KEHIAIAN, H. V. Group Contribution Methods for Liquid Mixtures: A Critical Review. **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, p. 243-252, 1983.

KLAMT, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. **J. Phys. Chem.**, v. 99, n. 7, p. 2224-2235, 1995.

KLAMT, A.; JONAS, V. Treatment of the outlying charge in continuum solvation models. **J. Chem. Phys.**, v. 105, n. 22, p. 9972-9981, 1996.

KLAMT, A.; SCHÜÜRMAN, G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2**, n. 5, p. 799-805, 1993.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A chemist's Guide to Density Functional Theory**. 2^a ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1133-1138, 1965.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic Models for Industrial Applications From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories**. 1^a ed. John Wiley & Sons Ltd, 2010.

KRAMP, S.; WAGNER, H. G. **The Vapour-Liquid Equilibria of Several Binary Systems of**

- Fluorocarbons and Hydrocarbons, Part II. **Chem. Eng. Technol.**, v. 18, p. 193-202, 1995.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.
- LIN, S.; SANDLER, S. I. A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n. 5, p. 899-913, 2002.
- MCQUARRIE, D. A. **Statistical Mechanics**. 1^a ed. EUA: Harper & Row Publishers, 1976.
- MIEHLICH, B.; SAVING, A.; STOLL, H.; PREUSS, H. RESULTS OBTAINED WITH THE CORRELATION OF BECKE AND LEE, YANG AND PARR. **Chemical Physics Letters**, v. 157, n. 3, p. 200-206, 1989.
- MULLINS, E.; OLDLAND, R.; LIU, Y. A.; WANG, S.; SANDLER, S. I., CHEN, C. C.; ZWOLAK, M.; SEAVEY, K. C. Sigma-Profile Database for Using COSMO-Based Thermodynamic Methods. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, n. 12, p. 4389-4415, 2006.
- OLDLAND, R.; ZWOLAK, M. SIGMAPROFILEV2, 2006. Disponível em: <http://www.design.che.vt.edu/COSMO/Program_Files/Sigma-average_v2.txt>.
- PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822-8824, 1986.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8800-8802, 1986.
- PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density

Functionals by Range Separation. **The J. of Phys. Chem. Letters**, v. 2, p. 2810-2870, 2011.

PRUGOVEČKI, E. **QUANTUM MECHANICS IN HILBERT SPACE**. EUA: ACADEMIC PRESS INC., 1971.

SANDLER, S. I.; MARSH, K. N. Oxygenate Vapor-Liquid Equilibrium in Gasolines, Petroleum and Liquid Fossil Fuels Analysis. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, 2006.

SCHLEGEL, H. B.; MCDOUALL, J. J. W. Do You Have SCF Stability and Convergence Problems? **Computational Advances in Organic Chemistry: Molecular Structure and Reactivity**, p. 167-185, 1991.

SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S. J.; WINDUS, T. L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **MODERN QUANTUM CHEMISTRY Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. EUA: Dover Publications Inc, 1996.

TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. **Chem. Rev.**, v. 105, n. 8, p. 2999-3093, 2005.

TOMASI, J.; PERSICO, M. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent. **Chem. Rev.**, v. 94, n. 7, p. 2027-2094, 1994.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Can. J. Phys.**, v. 58, p.

1200-1211, 1980.

WANG, S.; SANDLER, S. I.; CHEN, C. C. Refinement of COSMO-SAC and the Applications. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, p. 7275-7288, 2007.

WANG, S.; SONG, Y.; CHEN, C. C. Extension of COSMO-SAC Solvation Model for Electrolytes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 176-187, 2011.

WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core valence basis sets for boron through neon. **J. Chem. Phys.**, v. 103, n. 11, p. 4572-4585, 1995.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. Exploring the Limit of Accuracy of the Global Hybrid Meta Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 4, p. 1849-1868, 2008.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. 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. **Theor Chem Account**, v. 120, p. 215-241, 2008.