



Investigação Teórica do Índice de Refração de Moléculas Orgânicas por Meio da Teoria do Funcional da Densidade e da Equação de Lorentz-Lorenz

Rute A.¹; Heloísa L.²; Guilherme C.³;

¹Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, Brasil (rute.alvess@ufpe.br)

²Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, Brasil (heloisalucena@ufpe.br)

³Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, Brasil (guilherme.clementino@ufpe.br)

Resumo

O índice de refração é uma importante propriedade óptica relacionada à interação da luz com a matéria e pode ser estimado a partir da polarizabilidade molecular. Neste trabalho, foram investigadas as moléculas metano, etanol, acetona, benzeno e clorofórmio com o objetivo de calcular suas polarizabilidades isotrópicas e estimar seus índices de refração teóricos. Para isso, foram realizados cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utilizando o funcional CAM-B3LYP e os conjuntos de bases 6-311+G(d) e 6-311+G(d,p), implementados no programa Gaussian 09. Os índices de refração foram obtidos por meio da equação de Lorentz-Lorenz utilizando as densidades experimentais das substâncias. Por conseguinte, os resultados demonstraram que a inclusão de funções de polarização nos átomos de hidrogênio promoveu pequenas variações nas polarizabilidades calculadas, indicando comportamento consistente entre os dois níveis de teoria empregados. Dessa forma, a metodologia utilizada se mostrou adequada para a investigação computacional de propriedades ópticas moleculares.

Palavras-chave: Índice de Refração; Teoria do Funcional da Densidade (DFT); Polarizabilidade Molecular; Equação de Lorentz-Lorenz; CAM-B3LYP; Química Computacional.

1. INTRODUÇÃO

A compreensão e a manipulação das propriedades ópticas moleculares representam um pilar fundamental para o avanço de diversas áreas científicas e tecnológicas, desde o desenvolvimento de dispositivos fotônicos de última geração até a criação de sensores altamente sensíveis e a caracterização precisa de substâncias químicas [1]. Dentre essas propriedades, o índice de refração (n) destaca-se por sua capacidade de descrever a propagação da luz em um meio, sendo intrinsecamente relacionado à distribuição eletrônica das moléculas por meio da polarizabilidade molecular (α) [2].

Historicamente, a determinação do índice de refração dependia majoritariamente de medições experimentais. No entanto, o advento e o contínuo aprimoramento dos métodos de Química Computacional, em particular a Teoria do Funcional

da Densidade (DFT), revolucionaram essa abordagem. A DFT, ao permitir a obtenção de propriedades eletrônicas com boa precisão e um custo computacional relativamente baixo, emergiu como uma ferramenta indispensável para a investigação teórica de sistemas moleculares.

Nesse cenário, a combinação entre os cálculos de polarizabilidade molecular, derivados da DFT, e a equação de Lorentz-Lorenz (Eq. 1) constitui uma alternativa eficiente para a estimativa de índices de refração, minimizando a necessidade de dispendiosas e demoradas medições experimentais [3]. Essa metodologia não só oferece um caminho para a predição de propriedades ópticas, mas também permite uma análise aprofundada da influência da estrutura eletrônica e do nível de teoria empregado nos resultados obtidos.



$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi N\alpha}{3}, \text{ Eq. 1}$$

em que n é o índice de refração, N é a densidade numérica de moléculas (número de moléculas por unidade de volume); α é a polarizabilidade molecular; ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

É importante ressaltar que a equação de Lorentz-Lorenz estabelece uma relação entre o índice de refração de um meio e a polarizabilidade de suas moléculas constituintes, sendo aplicável em contextos nos quais a interação entre o campo elétrico externo e o campo local em torno da molécula é considerada [2].

No presente trabalho, foram investigadas cinco moléculas orgânicas de interesse: metano, etanol, acetona, benzeno e clorofórmio. A escolha dessas moléculas foi motivada por suas distintas características estruturais e eletrônicas, que permitem uma análise abrangente da metodologia proposta. O principal objetivo desta pesquisa foi calcular as polarizabilidades isotrópicas dessas moléculas utilizando o funcional CAM-B3LYP em conjunto com os conjuntos de bases 6-311+G(d) e 6-311+G(d,p). O funcional CAM-B3LYP, uma versão corrigida para longo alcance do B3LYP, é conhecido por sua capacidade de descrever com maior precisão propriedades como polarizabilidades e excitações de transferência de carga, superando as limitações do B3LYP padrão em certas aplicações [5]. Posteriormente, os índices de refração foram estimados por meio da equação de Lorentz-Lorenz, e os resultados teóricos foram rigorosamente comparados com valores experimentais disponíveis na literatura. Adicionalmente, buscou-se avaliar a influência da escolha do conjunto de bases na descrição das propriedades ópticas estudadas, fornecendo insights valiosos para futuras investigações computacionais.

1. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desse estudo, selecionou-se cuidadosamente cinco moléculas pertencentes a diferentes classes funcionais: acetona (cetona), metano (alcano), etanol (álcool), benzeno (hidrocarboneto aromático) e clorofórmio (haleto orgânico). A escolha dessas moléculas foi planejada, dada a vasta disponibilidade de informações na literatura, para que se tornasse possível realizar uma validação robusta e uma comparação precisa com os resultados obtidos na pesquisa.

As estruturas moleculares foram inicialmente construídas utilizando o software Avogadro, uma ferramenta intuitiva para visualização e manipulação de moléculas. Após a construção, essas estruturas foram empregadas para gerar os arquivos de entrada (.gjf) necessários para os cálculos computacionais subsequentes.

Todos os cálculos foram realizados com o auxílio do programa Gaussian 09, um pacote de software amplamente reconhecido na área de química computacional. Primeiramente, procedeu-se à otimização das geometrias moleculares de cada uma das substâncias analisadas, seguida pelo cálculo das frequências vibracionais. Ambos os procedimentos foram executados empregando o método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Para cada molécula, foram aplicadas duas abordagens teóricas distintas, visando avaliar a influência do conjunto de bases na precisão dos resultados:

- CAM-B3LYP/6-311+G(d)
- CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)

Inicialmente, as geometrias foram otimizadas sob esses dois níveis de teoria. Em seguida, as polarizabilidades moleculares foram calculadas no mesmo nível de teoria das otimizações geométricas, utilizando as estruturas previamente otimizadas em cada nível de teoria, CAM-B3LYP/6-311+G(d) e CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). Os cálculos foram realizados em fase gasosa, sem a utilização de um modelo contínuo de solvatação. No total, foram executados vinte cálculos, compreendendo dez otimizações geométricas e de frequência, e dez cálculos de polarizabilidade.

Os dados de polarizabilidade obtidos foram então utilizados para estimar o índice de refração teórico, aplicando a equação clássica de Lorentz-Lorenz, conforme detalhado na Introdução. Para isso, foi essencial a conversão das unidades de polarizabilidade para unidades de volume físico (cm^3), utilizando o fator de conversão $1 \text{ Bohr}^3 = 1,4818 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$. Além disso, foram empregadas as densidades experimentais e as massas molares das moléculas estudadas, garantindo a precisão na aplicação da equação.

Os dados foram comparados e validados com os valores de índice de refração experimental de cada molécula, obtidos a partir do repositório online



Resumo expandido

RefractiveIndex.INFO [6], cuja análise permitiu verificar a consistência e o rigor da metodologia computacional empregada.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Comparação das geometrias otimizadas

Para investigar a influência dos conjuntos de bases adotados nas estruturas moleculares, comparou-se as geometrias otimizadas obtidas nos níveis de teoria CAM-B3LYP/6-311+G(d) e CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). A métrica utilizada para essa comparação foi o *Root Mean Square Deviation* (RMSD), cujos valores são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de RMSD entre as geometrias otimizadas nos níveis CAM-B3LYP/6-311+G(d) e CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Molécula	RMSD (Å)
Acetona	0,00338
Metano	0,000114
Benzeno	0,00080
Etanol	0,003804
Clorofórmio	0,000086

Conforme observado na Tabela 1, todos os valores de RMSD obtidos para as moléculas foram inferiores a 0,004 Å. Este resultado é um forte indicativo da elevada similaridade entre as geometrias otimizadas nos dois níveis de teoria considerados. Em particular, o metano e o clorofórmio exibiram os menores desvios estruturais, enquanto o etanol e a acetona apresentaram diferenças ligeiramente maiores, embora ainda muito pequenas e dentro de uma faixa aceitável para estudos computacionais.

Esses baixos valores de RMSD sugerem que a modificação no conjunto de bases, especificamente a inclusão de funções de polarização nos átomos de hidrogênio no conjunto 6-311+G(d,p), não resultou em alterações estruturais significativas em comparação com as geometrias obtidas com o conjunto 6-311+G(d). Tal constatação implica que as eventuais diferenças observadas nas propriedades eletrônicas e ópticas estão mais intrinsecamente ligadas à descrição da distribuição eletrônica do que a mudanças substanciais na conformação molecular. Em suma, ambos os níveis de teoria demonstram fornecer descrições estruturais bastante consistentes e

semelhantes para as moléculas analisadas, o que reforça a validade das comparações subsequentes.

3.2 Polarizabilidades e índices de refração

Na Tabela 2, são apresentados os valores das polarizabilidades isotrópicas calculadas para cada molécula, inicialmente expressos em unidades atômicas (Bohr^3), e suas respectivas conversões para unidades de volume físico ($\text{cm}^3 \times 10^{-24}$). Esses valores foram obtidos a partir dos cálculos quânticos realizados com o funcional CAM-B3LYP e os dois conjuntos de bases.

Tabela 2 – Polarizabilidade isotrópica calculada no nível CAM-B3LYP/6-311+G(d) ($\alpha(D)$); e polarizabilidade isotrópica calculada em CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) ($\alpha(DP)$).

Molécula	$\alpha(D)$ (Bohr^3)	$\alpha(DP)$ (Bohr^3)	$\alpha(D)$ ($\text{cm}^3 \times 10^{-24}$)	$\alpha(DP)$ ($\text{cm}^3 \times 10^{-24}$)
Metano	13,70	14,19	2,03	2,10
Etanol	29,70	30,30	4,40	4,49
Acetona	38,63	39,14	5,72	5,80
Benzeno	64,94	64,94	9,62	9,62
Clorofórmio	46,99	47,07	6,96	6,97

Tabela 3 - Comparação dos índices de refração: índice de refração teórico obtido a partir de $\alpha(D)$ ($n(D)$), índice de refração teórico obtido a partir de $\alpha(DP)$ ($n(DP)$), índice de refração experimental ($n(\text{exp})$) obtido da literatura [6].

Molécula	$n(D)$	$n(DP)$	$n(\text{exp})$
Metano	1.00044	1.00045	1.00044
Etanol	1.3596	1.3621	1.3598
Acetona	1.3558	1.3582	1.3572
Benzeno	1.4905	1.4905	1.4910
Clorofórmio	1.4398	1.4420	1.4414

A análise da Tabela 3 revela uma excelente concordância entre os índices de refração calculados e os valores experimentais. Para a maioria das moléculas, os valores teóricos estão muito próximos ou até mesmo idênticos aos experimentais, especialmente quando se considera o conjunto de bases 6-311+G(d,p). A inclusão das funções de polarização nos átomos de hidrogênio (presente no conjunto 6-311+G(d,p)) resultou em pequenas, mas perceptíveis, variações nas polarizabilidades e,



Resumo expandido

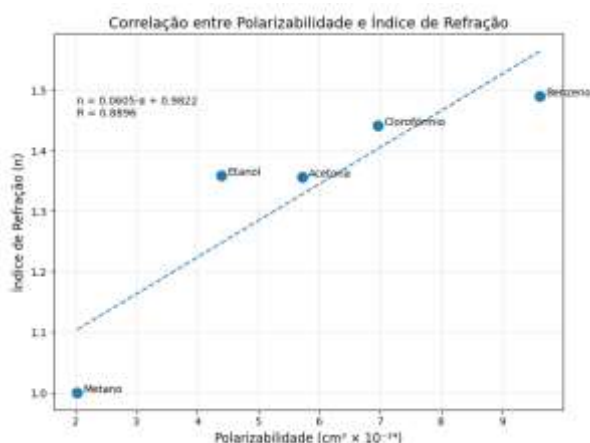
consequentemente, nos índices de refração. Essas variações, embora sutis, frequentemente aproximaram os valores teóricos dos experimentais, como pode ser notado para o etanol e o clorofórmio. Isso sugere que uma descrição mais completa da nuvem eletrônica, especialmente em regiões de maior polarizabilidade, contribui para uma maior acurácia dos resultados.

Essa comparação robusta entre os resultados teóricos e experimentais valida a eficiência dos métodos computacionais empregados na descrição das propriedades ópticas das moléculas analisadas. A metodologia se mostra, portanto, uma ferramenta confiável para a predição do índice de refração, abrindo caminho para estudos mais complexos e o design de novos materiais com propriedades ópticas específicas.

3.3 Correlação entre polarizabilidade e índice de refração

A correlação intrínseca entre os valores de polarizabilidade isotrópica calculados e os índices de refração experimentais das moléculas é um ponto crucial para a compreensão das propriedades ópticas. Essa relação é visualmente demonstrada na Figura 1.

Figura 1 - Correlação esquemática entre polarizabilidade isotrópica e índice de refração experimental.



Fonte: os Autores.

Conforme ilustrado na Figura 1, observa-se uma proporcionalidade direta entre a polarizabilidade molecular e o índice de refração: à medida que a polarizabilidade molecular aumenta, o índice de refração também se eleva. Este comportamento está em plena consonância com os princípios da teoria

eletromagnética da matéria. Moléculas que possuem nuvens eletrônicas mais facilmente deformáveis, ou seja, com maior polarizabilidade, tendem a interagir de forma mais intensa com o campo eletromagnético da luz incidente. Essa interação mais forte resulta em uma propagação mais lenta da luz através do meio, o que, por sua vez, se manifesta em valores mais elevados de índice de refração.

Por isso, uma maior polarizabilidade implica que a nuvem eletrônica da molécula é mais suscetível a ser distorcida por um campo elétrico externo, como o da luz. Essa deformação induz um momento de dipolo oscilante na molécula, que interage com o campo elétrico da luz. A soma dessas interações em nível molecular afeta a velocidade de fase da luz no meio macroscópico. Quanto mais facilmente as nuvens eletrônicas são polarizadas, maior a capacidade do meio de retardar a luz, resultando em um maior índice de refração. Essa correlação é um testemunho da capacidade dos métodos computacionais adotados em reproduzir e explicar os valores experimentais da literatura, reforçando a validade da abordagem teórica empregada.

Analogamente, métricas semelhantes têm sido reportadas na literatura. Afzal e Hachmann [2] verificaram que métodos de DFT fornecem polarizabilidades capazes de prever índices de refração de polímeros orgânicos com elevada precisão, especialmente quando combinados à equação de Lorentz-Lorenz. De forma semelhante, Champagne et al. [5] demonstraram que o funcional CAM-B3LYP apresenta excelente desempenho na descrição de polarizabilidades de sistemas conjugados. Esses resultados comprovam a tendência observada neste trabalho, reforçando a confiabilidade da metodologia empregada.

3. CONCLUSÃO

Nesse trabalho, empreendeu-se uma investigação aprofundada da relação intrínseca entre a polarizabilidade molecular e o índice de refração para um conjunto de cinco moléculas orgânicas (metano, etanol, acetona, benzeno e clorofórmio). A metodologia adotada baseou-se em cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando o funcional CAM-B3LYP em conjunto com os conjuntos de bases 6-311+G(d) e 6-311+G(d,p). Os resultados obtidos demonstraram, de forma consistente, que a inclusão de funções de polarização nos átomos de hidrogênio, embora promova pequenas variações nas geometrias otimizadas e nos valores de



Resumo expandido

polarizabilidade, não altera significativamente a descrição estrutural das moléculas, indicando que ambos os níveis de teoria fornecem representações consistentes e confiáveis.

Pode-se destacar, portanto, a concordância observada entre os índices de refração teóricos, calculados por meio da equação de Lorentz-Lorenz, e os valores experimentais disponíveis na literatura. Essa validação robusta sublinha a eficiência e a acurácia da metodologia empregada para a predição dessa propriedade óptica fundamental. Adicionalmente, a pesquisa reforçou a existência de uma correlação direta e significativa entre a polarizabilidade molecular e o índice de refração. Tal correlação confirma que moléculas com maior facilidade de deformação de sua nuvem eletrônica, ou seja, mais polarizáveis, tendem a exibir índices de refração mais elevados, um fenômeno que está em plena conformidade com os princípios da óptica e da interação luz-matéria.

Em síntese, os resultados aqui apresentados corroboram que a combinação sinérgica entre os cálculos de DFT e a aplicação da equação de Lorentz-Lorenz configura-se como uma abordagem computacional altamente confiável e preditiva para a estimativa de propriedades ópticas de moléculas orgânicas de complexidade variada. Logo, essa metodologia não apenas oferece um caminho promissor para a caracterização molecular, mas também se mostra uma ferramenta interessante para o desenvolvimento racional de novos materiais com propriedades ópticas sob medida, impulsionando inovações em campos como a fotônica e a ciência dos materiais.

4. REFERÊNCIAS

- [1] Mayerhöfer, T. G.; Popp, J. Beyond Beer's Law: Revisiting the Lorentz-Lorenz Equation. *ChemPhysChem* 2020, 21 (12), 1218–1223.
- [2] Afzal, M. A. F.; Hachmann, J. Benchmarking DFT approaches for the calculation of polarizability inputs for refractive index predictions in organic polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, 21 (8), 4452–4460.
- [3] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393 (1-3), 51–57.

[4] Lorentz, H. A. *The Theory of Electrons and Its Applications to the Phenomena of Light and Radiant Heat*; B. G. Teubner: Leipzig, 1916.

[5] Champagne, B.; Perpète, E. A.; Jacquemin, D. On the accurate calculation of polarizabilities and second hyperpolarizabilities of polyacetylene oligomer chains using the CAM-B3LYP density functional. *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 154112.

[6] POLYANSKIY, M. N. RefractiveIndex.INFO database of optical constants. Disponível em: <https://refractiveindex.info>. Acesso em: 18 jun. 2026.

5. AGRADECIMENTOS

Expressamos nossa profunda gratidão à Professora Juliana Angeiras Batista da Silva, por sua excelente orientação e apoio constante durante o desenvolvimento desta pesquisa. Seus ensinamentos e dedicação ao ministrar a disciplina de Introdução à Química Computacional foram fundamentais para a base teórica e prática necessária à realização deste trabalho.