Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física

Espectro de Absorção da Orto-betaína em Água: um Estudo Teórico usando o Método Seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica

Leonardo Bruno Assis Oliveira

Goiânia

2009

Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física

Espectro de Absorção da Orto-betaína em Água: um Estudo Teórico usando o Método Seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica

Leonardo Bruno Assis Oliveira

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: *Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca*

Goiânia

2009

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(GPT/BC/UFG)

Oliveira, Leonardo Bruno Assis.
O482e Espectro de Absorção da Orto-betaína em água [manuscrito]: um estudo teórico usando o método seqüencal Monte Carlo/ Mecânica Quântica / Leonardo Bruno Assis Oliveira - 2009.

59 f. :il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Tertius Lima da Fonseca.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, 2009.

Bibliografia: f. 56-59.
Inclui lista de figuras e tabelas.

1. Método Monte Carlo 2. Mecânica Quântica
3. Solvatocromismo 4. Propriedades Eletrônicas I. Fonseca, Tertius Lima da II. Universidade Federal de Goiás, **Instituto de Física**.
III. Título.

CDU:530.145

Aos meus pais Paulo e Luzia.

Agradecimentos

- A Deus que tudo permitiu.
- À Lurdes por todo amor, carinho e apoio.
- Aos meus familiares que souberam compreender a minha ausência.
- Ao Professor Dr. Tertius Lima da Fonseca pelo apoio, paciência e orientações durante o trabalho.
- Aos meus colegas Joel, Udson e Sebastião pela ajuda com o Latex.
- Ao Guilherme Colherinhas pela ajuda com as figuras.
- Ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás pelo apoio institucional.
- Aos professores do IF-UFG que proporcionaram um bom ambiente de trabalho.

Este trabalho foi financiado pela CAPES.

Sumário

Lista de Figuras iii

Lista de Tabelas v

Resumo vi

Abstract vii

Introdução 1

1 Simulação computacional em meio líquido 3

1.1 Modelagem do ambiente molecular 3

1.1.1 Modelos Contínuos 3

1.1.2 Modelos Discretos 4

1.2 Solvatocromismo 6

1.3 Orto-betaína 8

2 Métodos Teóricos em Física Atômica e Molecular 13

2.1 O Método Hartree-Fock 13

2.1.1 A Equação de Hartree-Fock-Roothaan 17

2.2 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger 19

2.2.1 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset 21

2.3 Teoria do Funcional da Densidade 22

2.3.1 A aproximação de Kohn-Sham 24

2.3.2 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo 25

2.4 O Método de Monte Carlo 28

2.4.1 Potencial de interação 30

2.4.2 Função de distribuição radial (RDF) 31

2.5 Teoria de Perturbação Termodinâmica 32

3 Resultados e Discussões **34**

3.1 Aspectos Metodológicos 34

3.2 Polarização e análise conformacional da orto-betaína em água 37

3.3 Propriedades estruturais da orto-betaína em água 42

3.4 Efeitos da polarização sobre as energias de excitação 47

Conclusão **54**

Referências Bibliográficas **56**

Lista de Figuras

1.1 Fórmula estrutural da betaína $E_T(30)$. 9
1.2 Fórmula estrutural da orto-betaina. 11

3.1 Representação pictórica da orto-betaína para o ângulo de 60°. 35
3.2 Valores médios do momento de dipolo calculados em função do número de iterações. 37
3.3 Valores médios do momento de dipolo da orto-betaína em fase gasosa e em água, nas situações polarizada e não polarizada 38
3.4 Cargas atômicas do oxigênio em função do ângulo de torção 39
3.5 Energia de fase gasosa em função do ângulo de torção 41
3.6 Energia livre de Helmholtz intermolecular para orto-betaína polarizada em função do ângulo de torção 41
3.7 Energia livre de Helmholtz em função do ângulo de torção 41
3.8 Função de distribuição radial (a) entre o oxigênio da orto-betaína e o hidrogênio da água e (b) entre o oxigênio da orto-betaína e o oxigênio da água 42
3.9 Função de distribuição radial para vários ângulos (a) entre o oxigênio da orto-betaína e o hidrogênio da água e (b) entre o oxigênio da orto-betaína e o hidrogênio da água 43
3.10 Espaço de configurações das ligações de hidrogênio para o confôrmero mais estável não polarizado 45
3.11 Espaço de configurações das ligações de hidrogênio para o confôrmero mais estável polarizado 45
3.12 Número médio de ligações de hidrogênio em função do ângulo de torção . . . 46
3.13 Função de distribuição radial de todos os átomos da orto-betaína e o átomo mais próximo de cada molécula de água 47
3.14 Orbitais moleculares envolvidos nas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ da orto-betaína polarizada. Na seqüência HOMO-2, HOMO e LUMO. 48

3.15 Energias de excitação $\pi \rightarrow \pi^*$ da orto-betaína obtidas com os métodos TD-BHandHLYP/6-311+G(2d,p) e TD-B3LYP/6-311+G(2d,p) 50

Lista de Tabelas

3.1 Estatística das ligações de hidrogênio entre a orto-betaína não polarizada e a água. 44

3.2 Estatística das ligações de hidrogênio entre a orto-betaína polarizada e a água. 44

3.3 Energias de excitação $\pi \rightarrow \pi^*$ (em eV) da orto-betaína obtidas com os métodos TD-BHandHLYP/6-311+G(2d,p) e TD-B3LYP/6-311+G(2d,p). Os correspondentes comprimentos de onda (em nm) estão entre parênteses. 49

3.4 Valores absolutos das energias de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (em eV) da orto-betaína obtidas com os funcionais BHandHLYP e B3LYP para as situações não polarizada e polarizada para o confôrmero de 60°. 52

3.5 Valores absolutos das energias de transição $n \rightarrow \pi^*$ (em eV) da orto-betaína obtidas com os funcionais BHandHLYP e B3LYP para as situações não polarizada e polarizada para o confôrmero de 60°. 52

3.6 Deslocamentos solvatocrômicos para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ (em eV) da orto-betaína obtidas com os funcionais BHandHLYP e B3LYP para as situações não polarizada e polarizada. 52

Resumo

Usando seqüencialmente simulações Monte Carlo e cálculos de mecânica quântica (S-QM/MM) baseados no método TD-DFT nós estudamos o deslocamento solvatocrômico da orto-betaína em água. Configurações estatisticamente descorrelacionadas foram obtidas de simulações Monte Carlo com o soluto polarizado e não polarizado em solução. Para levar em conta a polarização eletrônica do soluto, nós usamos um processo iterativo baseado na metodologia S-MC/QM para determinar o momento de dipolo da orto-betaína em solução na presença de moléculas de água tratadas como cargas pontuais. Cálculos MP2/cc-pVDZ nas configurações contendo a molécula de orto-betaína embebida eletrostaticamente em 320 moléculas de água mostram que a polarização do soluto aumenta o momento de dipolo da orto-betaína, comparado com a fase gasosa, em 49% fornecendo o valor de 12,2 D em solução. Os resultados das simulações Monte Carlo para a energia livre de Helmholtz como função do ângulo de torção indicam que o confôrmero mais estável da orto-betaína em água é aquele cujo ângulo é 60°, após a inclusão da polarização do soluto. O número médio de ligações de hidrogênio soluto-solvente foi analisado tendo sido encontrado um decréscimo substancial de 3,25 ligações na situação polarizada, para somente 1,82 ligações na situação não polarizada. Modelando as moléculas de água por cargas pontuais (embebidas eletrostaticamente) os resultados mostram que os efeitos de solvente no espectro de absorção têm uma contribuição importante de interações eletrostáticas. Em comparação com o resultado de fase gasosa, cálculos TD-BHandHLYP/6-311+G(2d,p) fornecem para a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ um deslocamento solvatocrômico de 0,42 eV e 0,90 eV para a orto-betaína não polarizada e polarizada, respectivamente. O modelo TD-B3LYP/6-311+G(2d,p) fornece para a orto-betaína polarizada o correspondente valor de 0,52 eV, que é um resultado subestimado, em acordo apenas qualitativo com o experimento. Este estudo indica que a inclusão da polarização do soluto é importante para uma descrição realista do deslocamento no espectro considerado.

Abstract

Using sequential Monte Carlo simulation and quantum mechanics calculations (S-QM/MM) based on the TD-DFT methods we have been used to study the solvatochromic shift of the orto-betaine in water. Statistically uncorrelated configurations have been obtained from MC simulations with unpolarized and in-solution polarized solute. To account for the solute electronic polarization, we have used an iterative procedure based on the S-QM/MM methodology to determine the in-solution dipole moment of orto-betaine in presence of water molecules treated as point charges. MP2/cc-pVDZ calculations on the configurations bearing the orto-betaine molecule electrostatically embedded in the 320 water molecules show that the solute polarization increases the dipole moment of orto-betaine, compared to gas phase, by 49%, giving the in-solvent dipole values of 12.2 D. MC simulation results for the Helmholtz free energy as function of the torsion angle indicate that the most stable conformer of the orto-betaine in water is that with an angle of 60º, after including solute polarization. The average number of solute-solvent hydrogen bonds was analyzed and it was found a large increase of 3,25 in polarized situation to only 1,82 in the unpolarized situation. Modeling the water molecules by point charges (electrostatic embedding), the results show that solvent effects on the absorption spectrum have a significant contribution of the electrostatic interactions. In comparison with the result of gas-phase, TD-BHandHLYP/6-311+G(2d,p) calculations give for the $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition solvatochromic shifts of 0.42 eV and 0.90 eV for the unpolarized and polarized orto-betaine, respectively. The experimental spectral shift value of 0.90 eV is very well reproduced by the present theoretical results after including the solute polarization. The TD-B3LYP/6311+G(2d,p) model gives the corresponding value for the polarized orto-betaine of 0.52 eV which is an underestimated result in qualitative agreement with experiment. This study indicates that the inclusion of the solute polarization is important for a reliable description of the spectral shifts considered here.

Introdução

O objetivo deste trabalho é analisar o impacto da inclusão dos efeitos de polarização do soluto sobre as propriedades eletrônicas, estruturais e espectroscópicas da orto-betaína em água. Para tanto, utilizamos a metodologia seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica para estudar a polarização e o espectro de absorção da orto-betaína em função do ângulo de torção entre os anéis fenóxido e piridínico.

No primeiro capítulo destacamos a importância da simulação computacional no estudo de moléculas em meio líquido, assim como os modelos existentes que permitem analisar as propriedades desejadas nesta situação. Discorremos sobre o solvatocromismo, uma das propriedades analisadas neste trabalho, que é a mudança na posição e na intensidade do espectro de absorção eletrônica de uma molécula quando o meio onde se encontra sofre uma alteração na polaridade. Ainda neste capítulo apresentamos a orto-betaína, molécula escolhida para estudar os efeitos de polarização e as transições eletrônicas quando imersa em água.

No segundo capítulo apresentamos os métodos teóricos utilizados neste trabalho para determinar propriedades de interesse do sistema a ser estudado. Dentre eles, encontram-se o Método Hartree-Fock, Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger e a Teoria do Funcional da Densidade. Discutimos o Método Monte Carlo, utilizado para realizar as simulações clássicas do ambiente molecular e a Teoria de Perturbação Termodinâmica, empregada para estudar a estabilidade conformacional da orto-betaína em solução.

No terceiro capítulo apresentamos os resultados teóricos para várias propriedades eletrônicas, estruturais e espectroscópicas da orto-betaína. Descrevemos a metodologia seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica para a inclusão dos efeitos de polarização da densidade eletrônica do soluto pelo solvente. Neste capítulo analisamos o momento de dipolo da orto-betaína, a energia livre relativa, as funções de distribuição radial, as ligações de

hidrogênio e as transições eletrônicas da orto-betaína em fase gasosa e em fase líquida. Para os cálculos do momento de dipolo utilizamos o modelo MP2/cc-pVDZ e para os cálculos das transições eletrônicas utilizamos os modelos TD-BHandHLYP e TD-B3LYP. Por fim, discutimos a importância de incluirmos os efeitos de polarização do soluto para obtermos uma descrição mais realista das propriedades desejadas da orto-betaína em fase líquida.

Capítulo 1

Simulação computacional em meio líquido

1.1 Modelagem do ambiente molecular

A descrição dos processos em nível microscópico de substâncias em fase líquida sempre foi um desafio em função de sua alta densidade, mobilidade e pela falta de ordem em sua estrutura. Dessa maneira, o líquido pode assumir um número muito grande de configurações e a simulação computacional se apresenta como uma ferramenta muito útil e eficiente na descrição do ambiente molecular.

O meio solvente é responsável por vários efeitos em processos físicos, químicos, biológicos e pode, inclusive, mudar sensivelmente as propriedades estruturais e eletrônicas de moléculas. Assim, é muito importante tratar de forma adequada o solvente e suas interações com as moléculas de interesse.

Para a modelagem do solvente, as técnicas desenvolvidas podem ser classificadas em dois grupos: modelos contínuos e modelos discretos.

1.1.1 Modelos Contínuos

Os primeiros modelos desenvolvidos para se tentar descrever teoricamente a estrutura de um sistema molecular em um meio dielétrico surgiram no começo do século passado com os trabalhos de Kirkwood [1] e Onsager [2], onde o solvente é tratado como um dielétrico contínuo que contém uma cavidade dentro da qual o soluto é colocado. O material dielétrico

é caracterizado por parâmetros macroscópicos, como a constante dielétrica ϵ e interage com os momentos de multipolo do soluto, o que acaba por gerar cargas nas paredes da cavidade. Dessas cargas surge um campo elétrico (campo de reação autoconsistente) que interage novamente com o momentos do soluto, modificando-os e o processo se repete até que o equilíbrio eletrostático seja alcançado.

Entre as vantagens desses métodos estão a simplicidade do procedimento e a boa representação por uma distribuição contínua de cargas da perturbação provocada pelo solvente a longas distâncias. Entretanto, o modelo contínuo não é capaz de tratar intrinsecamente interações específicas entre o soluto e o solvente nas proximidades do soluto. Outras limitações do modelo residem no fato de que algumas propriedades moleculares podem depender do tamanho da cavidade (em alguns casos, da forma da cavidade também) e também de que o modelo não é bom para tratar moléculas apolares [2].

Dentre os métodos mais utilizados está o modelo contínuo polarizável (PCM), desenvolvido por Tomasi e colaboradores [3], que utiliza, para modelar a cavidade no formato da molécula, os raios de van der Waals de cada átomo aumentados em 20%. Este modelo tem sido muito utilizado para estudos em que as propriedades desejadas não dependam muito das interações específicas entre soluto e solvente.

1.1.2 Modelos Discretos

Os modelos discretos se diferenciam dos contínuos por tratarem o solvente de forma explícita. Esse tratamento exige o conhecimento da posição de todas as moléculas do sistema o que, evidentemente, onera muito o cálculo quântico do ponto de vista computacional.

Dentre os métodos que utilizam essa abordagem, estão os que tratam todo o sistema do ponto de vista quântico, como por exemplo, o Monte Carlo Quântico e a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello [4] e os que utilizam campos de força empíricos, onde as estruturas moleculares são descritas por um potencial clássico. Os métodos que utilizam um

hamiltoniano quântico conseguem descrever a estrutura eletrônica das moléculas mas, em geral, só são factívies para sistemas pequenos devido ao seu alto custo computacional [5]. Por outro lado, as abordagens que utilizam potenciais clássicos são eficientes para estudar a dinâmica do sistema soluto-solvente pois conseguem gerar várias configurações possíveis para o sistema em estudo; todavia não se prestam a tratar fenômenos em que exita redistribuição eletrônica, como quebra de ligações, espectro de absorção/emissão e ressonância magnética nuclear [5].

Uma alternativa às duas abordagens citadas são os métodos híbridos Mecânica Quântica-Mecânica Molecular (QM/MM) [5], que dividem o sistema em duas (ou mais) regiões que são tratadas de formas diferentes: uma parte menor é tratada com hamiltoniano quântico, para a descrições de fenômenos eletrônicos e a parte restante, maior, é tratada com o formalismo da Mecânica Clássica. Isso permite que sistemas grandes possam ser estudados sem deixar de lado os efeitos que só podem ser descritos pela Mecânica Quântica.

Essas metodologias híbridas podem ser divididas em convencional e seqüencial. Na forma convencional, os tratamentos quântico de uma parte e clássico de outra parte são realizados ao mesmo tempo, ou seja, a cada passo da simulação computacional, as propriedades eletrônicas também são calculadas. A principal desvantagem é que o custo computacional ainda permanece grande e que, ao se realizar novos cálculos quânticos a cada etapa da simulação, geralmente não se coletam informações muito diferentes para a determinação das médias das propriedades que se deseja estudar, uma vez que as configurações do sistema podem ser muito parecidas em passos próximos de uma simulação [6]. Outros aspectos críticos são a definição da região quântica e as condições de contorno entre ela e a região clássica. Precisa-se definir, a priori, região a ser tratada quanticamente e isso nem sempre é simples de ser feito no início da simulação [5].

Já na forma seqüencial, o sistema todo é primeiramente tratado pela simulação de maneira clássica; somente depois é que se realizam os cálculos quânticos apenas nas regiões de interesse (por exemplo, a molécula de soluto e a primeira vizinhança do solvente) e em

configurações estatisticamente descorrelacionadas, o que é importante para o cálculo das médias, que representam as propriedades termodinâmicas estudadas.

Essa metodologia híbrida seqüencial (S-QM/MM) foi desenvovida no Brasil por Coutinho e Canuto [7, 8] e apresenta como vantagens a economia de cálculos quânticos, o que reduz drasticamente o tempo computacional, além da possibilidade de escolher a região a ser tratada quanticamente após a simulação, o que é melhor quando comparado ao método convencional onde se precisa, a priori, determinar a divisão entre as partes que receberão tratamento diferente.

Uma ressalva a ser feita é que durante uma simulação clássica na abordagem seqüencial não ocorre a polarização nem do soluto nem do solvente. Este é uma aspecto que precisa ser levado em consideração, especialmente na análise das propriedades do soluto.

Em nosso trabalho utilizamos a metodologia híbrida Mecânica Quântica-Mecânica Molecular seqüencial para a determinação das propriedades eletrônicas e estrutrais da orto-betaína em água, incluindo os efeitos de polarização do soluto.

1.2 Solvatocromismo

O estudo dos efeitos de solvente se justifica por ser de grande importância em fenônemos químicos, físicos e biológicos [9]. Além disso, esses processos moleculares têm aplica-ções tecnológicas, visto que podem ser utilizados como sondas, transporte de substâncias químicas, catalisadores de reações e dispositivos óticos [10]. Os efeitos de solvente em um espectro de absorção podem fornecer informações sobre as interações entre soluto e solvente, infuenciando diretamente a estrutura eletrônica da molécula [9, 11].

O espectro de emissão e absorção de uma molécula pode sofrer mudanças na posição e na intensidade quando o meio sofre uma mudança na polaridade. Esse fenômeno é conhecido como deslocamento solvatocrômico e ocorre, por exemplo, quando a molécula em fase gasosa é inserida em um meio solvente. Observado pela primeira vez há mais de cem anos por Kundt [12], o solvatocromismo ocorre porque moléculas em solução interagem de

forma diferente no estado fundamental e nos estados excitados. As transições eletrônicas da molécula do soluto isolada são bem definidas, ao passo que, ao ser colocada em meio solvente, os níveis eletrônicos dessa molécula interagem de maneira diferente com o meio. Dependendo da situação, tanto o estado fundamental quanto o estado excitado podem interagir mais com o meio, provocando o deslocamento das bandas para maiores energias (deslocamento para o azul, ou *blue shift*) ou para menores energias (deslocamento para o vermelho, ou *red shift*).

É sabido que as principais interações entre soluto e solvente polares são o dipolo-dipolo e o dipolo-dipolo induzido. Dessa maneira, caso o momento de dipolo do estado fundamental seja maior do que o do estado excitado, o solvente tende a estabilizar o estado fundamental (diminunindo sua energia por uma quantidade maior do que a do estado excitado), o que leva a banda de absorção sofrer um deslocamento para pequenos comprimentos de onda (azul), recebendo o nome de solvatocromismo negativo. Se o inverso ocorrer, ou seja, se o momento de dipolo do estado excitado for maior do que o do estado fundamental, a banda de absorção será deslocada para grandes comprimentos de onda (vermelho) e teremos o solvatocromismo positivo. O deslocamento solvatocrômico é calculado como

$$\Delta E = E(\texttt{solvente polar}) - E(\texttt{solvente não-polar}) \tag{1.1}$$

$$\Delta E \simeq E(\texttt{solvente polar}) - E(\texttt{fase gasosa}) \tag{1.2}$$

Na equação acima, ΔE é a diferença na energia de transição da molécula em um solvente polar e um solvente não polar de referência, que é considerado como fase gasosa. Os efeitos de solvente no espectro de absorção/emissão resultantes de transições eletrônicas dependem primeiramente da natureza da transição eletrônica, que podem ser $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e da absorção na transferência de carga. Tem sido mostrado experimentalmente que somente moléculas com elétrons π para as quais a distribuição de carga (e consequentemente o momento de dipolo) do estado fundamental é consideravelmente diferente daquela do estado excitado exibem um solvatocromismo pronunciado [13].

Em nosso trabalho o solvatocromismo da orto-betaína é calculado para as transi-

ções eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Orbitais do tipo π são aqueles que apresentam uma simetria cilíndrica em relação ao eixo que une os átomos aos quais o orbital está associado. Já orbitais n são os que envolvem pares isolados de átomos, como por exemplo o nitrogênio. Os orbitais virtuais (não ocupados) são representados por um asterisco. Uma transição $n \rightarrow \pi^*$ é aquela onde um elétron deixa uma extremidade da molécula, ocupando um orbital delocalizado, fazendo com que o momento de dipolo do estado fundamental fique maior do que o do estado excitado. Por outro lado, transições $\pi \rightarrow \pi^*$ não apresentam, geralmente, grandes variações no momento de dipolo [14, 15].

1.3 Orto-betaína

Corantes de betaína foram sintetizados pela primeira vez em 1920 e estudados exaustivamente por Reichardt e Dimroth [9, 16, 17] na década de 1960. Esses corantes apresentam uma estrutura do tipo *zwitteríon* (ou dipolo iônico) no estado fundamental, onde a carga positiva é localizada no átomo de nitrogênio e negativa no átomo de oxigênio.

Como conseqüência dessa estrutura, esses corantes são altamente solvatocrômicos, ou seja, o espectro de absorção no ultravioleta é fortemente dependente do solvente. Eles apresentam um grande momento de dipolo no estado fundamental, que descresce significativamente mediante uma transição eletrônica em virtude da transferência de carga do anel fenóxido para o piridínico. Assim, essas betaínas têm sido muito utilizadas para caracterizar a polaridade dos solventes, pois apresentam um espectro de absorção muito influenciado pelo solvente na região do ultravioleta-visível [18].

Dentre os compostos descritos com as características acima, o mais famoso é a betaína $E_T(30)$, que apresenta um dos maiores deslocamentos solvatocrômicos medidos experimentalmente. A figura 1.1 mostra esse corante, que ficou conhecido como $E_T(30)$ *Reichardt betaine* [19]. Esse composto apresenta uma transição eletrônica HOMO $\rightarrow$ LUMO com caráter $\pi \rightarrow \pi^*$ [18]. Nessa situação, a transferência de carga e o deslocamento na banda de absorção são modificados pelos substituintes nos anéis.

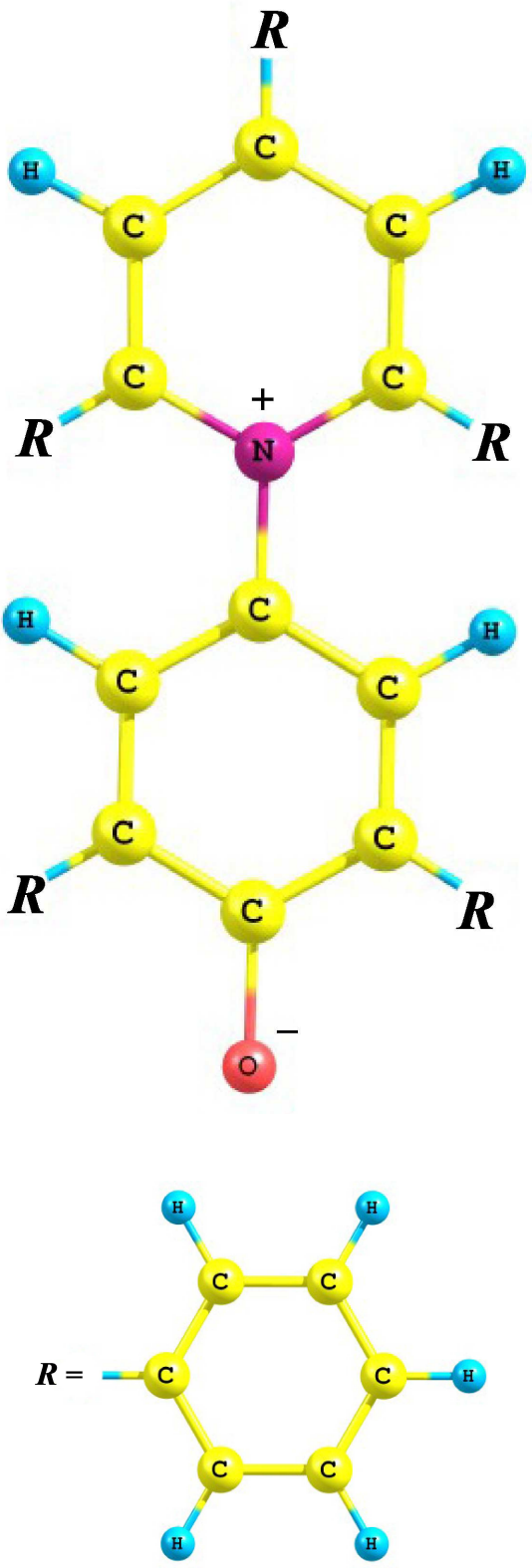

Figura 1.1 : Fórmula estrutural da betaína $E_T(30)$.

Para o nosso trabalho escolhemos um isômero do composto acima, a orto-betaína (2-piridinofenóxido), mostrada na figura 1.2. Essa escolha é devida ao fato dessa molécula ser pequena, o que facilita os cálculos quânticos, e pela existência de informações espectroscópicas dessa molécula em vários solventes [19]. Acrescentamos ainda que, ao trabalharmos com a orto-betaína, podemos investigar mais facilmente a influência do ângulo entre os anéis fenóxido e piridínico em um sistema betaínico menor, sem perder as características principais de moléculas como as da figura 1.1. A orto-betaína também apresenta uma acentuada transferência de carga e possui transições eletrônicas bem conhecidas: $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. Um trabalho recente tem indicado que a alta energia de transição está associada à transição $n \rightarrow \pi^*$ [20].

Em um estudo anterior sobre a orto-betaína [21], a metodologia seqüencial Mecânica Quântica/Mecânica Molecular foi utilizada para determinar seu espectro de absorção eletrônica em fase gasosa e em água. O trabalho mostrou que essa molécula apresenta ângulos diedrais de 30° e 60° para as fases gasosa e líquida, respectivamente. Cálculos teóricos utilizando o modelo INDO/CIS [1], implementado no programa ZINDO [23], em estruturas geradas por simulações Monte Carlo, indicaram que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ sofre um deslocamento para o vermelho de 0,13 eV e a transição $n \rightarrow \pi^*$ sofre um deslocamento para o azul de 0,65 eV, quando a orto-betaína é transferida do meio gasoso para o líquido. Este resultado para a transição $n \rightarrow \pi^*$ encontra-se em razoável acordo com o valor obtido experimentalmente por González *et al* [19] de 0,94 eV como sendo o máximo deslocamento no espectro de absorção da orto-betaína em água e tolueno (considerado como resultado de fase gasosa). Desta maneira, Hernandes *et al* [21] demonstraram, com este trabalho, a importância de se incluir os efeitos de solvente para uma descrição apropriada do deslocamento solvatocrômico da orto-betaína.

Um outro aspecto importante quando se estuda efeitos de solvente é a inclusão

[1] O método usa uma parametrização espectroscópica e uma função de onda referência que inclui todos os elétrons de valência tanto do soluto quanto do solvente [22].

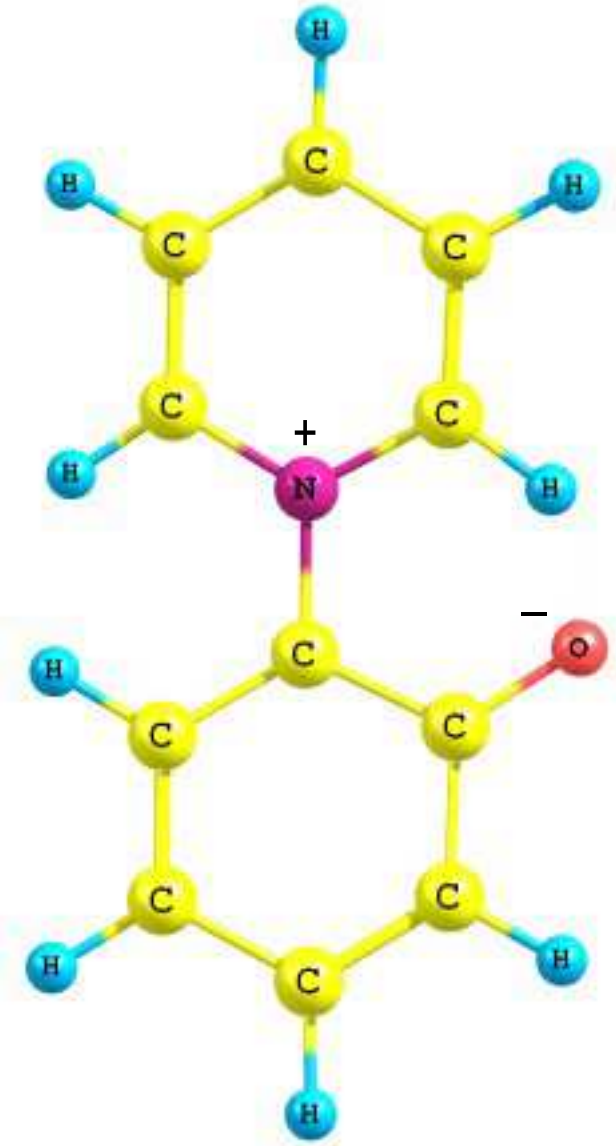

Figura 1.2 : Fórmula estrutural da orto-betaina.

dos efeitos de polarização do soluto. Tradicionalmente eles podem ser incluídos de duas maneiras. A mais simples é chamada polarização implícita, onde o momento de dipolo e as cargas do soluto são reescaladas - através de alterações nos parâmetros eletrostáticos do campo de força - de modo a se obter um aumento típico de 20% quando comparada à fase gasosa [24]. A outra maneira é calcular o momento de dipolo do soluto na presença das moléculas de água usando um processo iterativo que promova o equilíbrio eletrostático entre o soluto e o meio solvente [25].

Ainda para o orto-betaína, Fonseca *et al* [20] demonstraram a importância de se incluir os efeitos de polarização do soluto e sua significativa influência na determinação do deslocamento solvatocrômico ao estudarem um confôrmero dessa molécula. Para cada passo do processo iterativo, o solvente foi descrito por uma configuração eletrostática média (ASEC [2]) para calcular o momento de dipolo do soluto com um único cálculo quântico [20]. Este único valor do dipolo elétrico reproduz o valor médio calculado para um conjunto de configurações estatisticamente descorrelacionadas e fornece um resultado convergido com um custo computacional muito menor. Os autores obtiveram o valor de 12,3 D para o momento de dipolo convergido em água, para o confôrmero da orto-betaína cujo ângulo entre os anéis fenóxido e piridínico é de 60°, o que representa um aumento de 75% em relação ao valor calculado para a fase gasosa de 7,1 D. Por sua vez, o deslocamento solvatocrômico para a transição $n \rightarrow \pi^*$, a partir de simulações Monte Carlo e cálculos INDO/CIS, foi obtido como 0,79 eV, mais próximo do valor obtido experimentalmente.

Dessa maneira, devemos ressaltar novamente a inclusão dos efeitos de polarização do soluto pelo solvente na descrição mais realista das propriedades eletrônicas, conformacionais e espectroscópicas da orto-betaína em água. No presente trabalho, a nossa proposta é analisar o efeito da polarização nas propriedades descritas variando-se o ângulo entre os anéis fenóxido e piridínico da orto-betaína. Utilizamos as configurações do ambiente molecular produzidas pelas simulações Monte Carlo e cálculos quânticos MP2/cc-pVDZ para determinar os valores do momento de dipolo para cada confôrmero da molécula de soluto. Para o cálculo do deslocamento solvatocrômico empregamos a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) com os funcionais B3LYP e BHandHLYP usando o conjunto de funções base 6-311+G(2d,p). Todos os cálculos teóricos só foram factíveis do ponto de vista computacional em razão de adotarmos o procedimento da configuração eletrostática média.

[2] *Avarage Solvent Eletrostatic Configuration*

Capítulo 2

Métodos Teóricos em Física Atômica e Molecular

O principal objetivo da Física Atômica e Molecular é a solução da equação de Schrödinger para a obtenção de propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Em geral, essa solução exata não é possível e a adoção de métodos aproximativos torna-se necessária. Dentre os métodos que descreveremos estão o método Hartree-Fock (HF), a teoria de perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para as simulações do ambiente molecular discorremos sobre o Método Monte Carlo. Descreveremos ainda outra técnica utilizada para determinar estabilidade conformacional da orto-betaína: a Teoria de Perturbação Termodinâmica (TPT).

2.1 O Método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock é o mais popular dentre os métodos aproximativos utilizados. Este método garante uma boa aproximação para problemas que envolvem muitos elétrons e serve como ponto de partida para outros métodos mais sofisticados que tratam os efeitos da correção eletrônica, como teoria de perturbação, *coupled-cluster* e interação de configurações [5, 26]. A equação de Schrödinger independente do tempo é

$$H\psi = E\psi \tag{2.1}$$

Nesta equação ψ é a função de onda do sistema e E é a energia total do sistema. O hamiltoniano não relativístico para um sistema de N eletróns e M núcleos, em unidades

atômicas[1], é dado por [27]

$$H = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \tag{2.2}$$

em que M_A e Z_A são a massa do núcleo e o número atômico do núcleo, respectivamente; r_{iA}, r_{ij} e r_{AB} representam, respectivamente, a distância elétron-núcleo, a distância elétron-elétron e a distância núcleo-núcleo.

Na equação acima, o primeiro termo é o operador energia cinética dos elétrons, o segundo é operador energia cinética dos núcleos, o terceiro é a energia potencial de atração elétron-núcleo e os dois últimos são, respectivamente, as energias potenciais de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo.

A solução exata de (2.1) é quase sempre impraticável a não ser para átomos de um elétron. Dessa forma, para resolver a equação de Schrödinger para muitos elétrons (sistemas atômicos ou moleculares) precisamos de aproximações.

A primeira delas é a separação de Born-Oppenheimer, que considera os núcleos bem mais pesados do que os elétrons e promove uma separação do hamiltoniano [27] em duas partes, uma eletrônica e outra nuclear

$$H = H^{ele} + H^{nucl} \tag{2.3}$$

A equação de Schrödinger é, então, escrita somente para o movimento eletrônico

$$H^{ele}\psi^{ele} = E^{ele}\psi^{ele} \tag{2.4}$$

com

$$H^{ele} = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{2.5}$$

A energia total do sistema é

$$E = E^{ele} + \sum_{A=1}^{M-1}\sum_{B>A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \tag{2.6}$$

[1]No sistema de unidades atômicas, a unidade de carga é a carga elementar e, a de comprimento é o raio de Bohr a_0, a de massa é a massa do elétron m_e e a de momento angular é $\hbar(\frac{h}{2\pi})$.

Neste trabalho consideramos apenas o problema eletrônico e omitiremos os índices para o hamiltoniano, a energia e a função de onda.

Uma segunda aproximação utilizada para resolver sistemas de muitos elétrons é supor que a função de onda que descreve esse sistema é um produto de funções de onda de um elétron. Todavia, um produto simples como

$$\psi = \psi_1(\mathbf{r_1})\psi_2(\mathbf{r_2})...\psi_N(\mathbf{r_N}) \tag{2.7}$$

não satisfaz o Princípio da Exclusão de Pauli que, na sua forma forte, diz que a função de onda eletrônica deve ser antissimétrica ante uma troca das coordenadas espaciais e de spin de dois elétrons quaisquer [28].

No método Hartree-Fock, uma solução é escrever a função de onda de muitos elétrons como um único determinate de Slater dado por

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_n) & \chi_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & \chi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \tag{2.8}$$

em que os $\chi' s$ são funções da coordenadas espaciais e de spin de um único elétron chamados spin-orbitais moleculares que, em princípio, podem ser separados escrevendo-se

$$\chi_a(\mathbf{x}_1) = \phi_p(\mathbf{r}_1)\alpha(1) \quad \text{ou} \quad \chi_a(\mathbf{x}_1) = \phi_p(\mathbf{r}_1)\beta(1) \tag{2.9}$$

sendo que α e β representam spin para cima e para baixo, respectivamente. Essa forma de escrever a função de onda do estado fundamental garante que ela seja antissimétrica e também que dois elétrons não possam ocupar o mesmo spin-orbital.

O princípio variacional [26] é utilizado no método Hartree-Fock para obter os spin-orbitais e calcular a energia do estado fundamental, dada por

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \tag{2.10}$$

Supondo que os spin-orbitias são ortonormais, podemos mostrar que [5, 29]

$$E_0 = \sum_{i=1}^{N} \langle i | h | i \rangle + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j<i}^{N} \langle ij || ij \rangle \tag{2.11}$$

em que h é o operador de um elétron

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{2.12}$$

e o segundo termo de (2.11) representa as integrais de dois elétrons. A notação para as integrais é

$$\langle i\,|h|\,j\rangle = \langle \chi_i\,|h|\,\chi_j\rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{x_1})h(\mathbf{r_1})\chi_j^* d\mathbf{x_1} \tag{2.13}$$

$$\langle ij\,||\,ij\rangle = \langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle \tag{2.14}$$

sendo

$$\langle ij|kl\rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{x_1})\chi_j^*(\mathbf{x_2})\frac{1}{r_{12}}\chi_k(\mathbf{x_1})\chi_l(\mathbf{x_2})d\mathbf{x_1}d\mathbf{x_2} \tag{2.15}$$

O nosso objetivo é obter a equação de Hartree-Fock e isso pode ser feito minimizando a expressão para a energia, que na verdade é um funcional dos spin-orbitais moleculares E[χ]. O procedimento é utilizar o método dos multiplicadores de Lagrange para minimizar o funcional

$$L[\chi] = \sum_{i=1}^{N}\langle i\,|h|\,i\rangle + \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j>i}^{N}\langle ij||ij\rangle - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\epsilon_{ij}[\langle i|j\rangle - \delta_{ij}] \tag{2.16}$$

em que os ε_{ij} são os multiplicadores de Lagrange e a condição imposta

$$\langle i|j\rangle - \delta_{ij} = 0 \tag{2.17}$$

garante a ortonormalidade dos spin-orbitais.

Feito isso, chegamos que

$$f(1)\chi_i(1) = \sum_{j=1}^{N}\epsilon_{ij}\chi_j(1) \tag{2.18}$$

Na equação acima, f é o operador de Fock dado por

$$f(1) = h(1) + \sum_{j=1}^{N}[J_j(1) - K_j(1)] \tag{2.19}$$

em que os operadores J e K são chamados operadores de Coulomb e de Troca, respectivamente, e são escritos como

$$J_j(1)\chi_i(1) = \left\langle \chi_j(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_j(2)\right\rangle \chi_i(1) \tag{2.20}$$

$$K_j(1)\chi_i(1) = \left\langle \chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(2) \right\rangle \chi_j(1) \tag{2.21}$$

A equação (2.18) pode ser convertida em uma equação de autovalor canônica diagonalizando a matriz ϵ através de uma tranformação unitária [27], em que definimos um novo conjunto de spin-orbitais

$$\chi_1' = \sum_{j=1}^{N} \chi_j \mathbf{U_{ji}} \tag{2.22}$$

Com esse procedimento, obtemos então

$$f(1)\chi_i(1) = \epsilon_i \chi_i(1) \tag{2.23}$$

que é chamada equação canônica de Hartree-Fock. Os spin-orbitais obtidos como soluções dessa equação são chamados spin-orbitais-canônicos.

Vale a pena ressaltar ainda que a equação (2.19) pode ser escrita como

$$f(1) = h(1) + \upsilon^{HF}(1) \tag{2.24}$$

sendo

$$\upsilon^{HF}(1) = \sum_{j=1}^{N} [J_j(1) - K_j(1)] \tag{2.25}$$

Isso quer dizer que υ^{HF} é um potencial efetivo médio sentido por um elétron devido a todos ou outros elétrons do sistema, e a aproximção de Hartree-Fock é uma aproximação de campo médio, em que trocamos um problema de muitos elétrons por um problema de um elétron.

Devemos notar também que o operador de Fock $f(1)$ depende da solução da equação de Hartree-Fock e que há uma solução para cada orbital que depende de todos os outros orbitais. Sendo assim, essas equações devem ser resolvidas iterativamente.

2.1.1 A Equação de Hartree-Fock-Roothaan

Para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, a equação (2.23) pode ser resolvida numericamente. Todavia, para sistemas maiores, o processo torna-se muito dispendioso. Uma alternativa é utilizar a proposta de Roothaan [30] de expandir os

orbitais moleculares em um conjunto de funções base conhecidas. Assim, escrevemos cada orbital molecular como

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{k} C_{\nu p} g_\nu(\mathbf{r}) \tag{2.26}$$

em que k é o número de funções base do conjunto. Essas funções base são, geralmente, os orbitais atômicos dos átomos constituintes do sistema. Essa aproximação é conhecida como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO).

Substituindo a expansão (2.26) na equação (2.23) obtemos a equação de Hartree-Fock para orbitais espaciais na forma matricial

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \tag{2.27}$$

onde ϵ é uma matriz diagonal que contém as energias dos orbitais. A equação acima é chamada equação de Hartree-Fock-Roothaan e as matrizes de Fock $\mathbf{F}$ e de superposição $\mathbf{S}$ são definidas como [27]

$$F_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1)|f(1)|g_\nu(1)\rangle \tag{2.28}$$

$$S_{\mu\nu} = \langle g_\mu(1)|g_\nu(1)\rangle \tag{2.29}$$

Aqui, novamente, a equação (2.28) não está na forma de uma equação de autovalor canônica. Além disso, geralmente o conjunto de funções base não é ortogonal e torna-se necessária uma diagonalização da matriz $\mathbf{S}$. Essa dificuldade é superada expandindo os orbitais moleculares em termos de um novo conjunto de funções base [5]. Dessa forma, a equação de Hartree-Fock-Roothaan toma uma forma mais simples

$$\mathbf{FC} = \mathbf{C}\epsilon \tag{2.30}$$

Nesta equação, $\mathbf{F}$ depende de $\mathbf{C}$, e ela também deve ser resolvida de forma autoconsistente.

Como o método Hartree-Fock é uma aproximação de campo médio, os detalhes das interações elétron-elétron ficam perdidos e não é possível estimar a energia de correlação eletrônica. Esse problema pode ser contornado lançando-se mão de métodos pós-HF, como a teoria de perturbação, a qual passaremos a descrever.

2.2 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

Ao resolvermos a equação de Schrödinger usando o método Hartree-Fock, por melhor que a função de onda ψ possa parecer, ela não é a função de onda exata. Além do mais, o método não considera a interação eletrostática instantânea entre os elétrons, o que implica não computarmos a correlação eletrônica, definida como

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \tag{2.31}$$

Embora essa energia de correlação eletrônica represente aproximadamente 1% da energia exata, ela é essencial para a descrição correta de processos eletrônicos [31].

Dentre os métodos perturbativos, um dos mais utilizadas é a Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger (TPRS), que permite separar o hamiltoniano do sistema em duas partes

$$H = H_0 + \lambda V \tag{2.32}$$

em que H_0 é o hamiltoniano do sistema não perturbado com autovalores e autovetores obtidos através de

$$H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{2.33}$$

O segundo termo em (2.32) é a perturbação, que deve ser pequena quando comparada a H_0 para que a energia exata não seja muito diferente da solução para o problema não perturbado.

A idéia do método é expandir a função de onda ψ_n e a energia E_n em séries de Taylor da forma

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + ... \tag{2.34}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + ... \tag{2.35}$$

em que ψ_n^k e E_n^k são as correções de ordem k na função de onda e na energia. Substituindo (2.34) e (2.35) na equação de Schrödinger , obtemos

$$(H_0+\lambda V)(\psi_n^{(0)}+\lambda\psi_n^{(1)}+\lambda^2\psi_n^{(2)}+...) = (E_n^{(0)}+\lambda E_n^{(1)}+\lambda^2 E_n^{(2)}+...)(\psi_n^{(0)}+\lambda\psi_n^{(1)}+\lambda^2\psi_n^{(2)}+...) \tag{2.36}$$

Devemos ressaltar que assumimos que o estado fundamental $E_0^{(0)}$ é não degenerado e que as autofunções não perturbadas são ortonormais, isto é,

$$\left\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(0)} \right\rangle = \delta_{ij} \tag{2.37}$$

Dessa forma, igualando-se os termos de mesma potência em λ, obtemos a correção de primeira ordem na energia como

$$E_n^{(1)} = \left\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \right\rangle \tag{2.38}$$

Para obtermos a correção de segunda ordem na energia é necessário efetuarmos a correção de primeira ordem na função de onda. Para tanto, devemos expandir ψ em termos da funções de onda não perturbadas

$$\psi_n^{(k)} = \sum_i C_i^k \psi_i^{(0)} \tag{2.39}$$

Substituindo (2.39) nas equações obtidas a partir de (2.36), pode-se mostrar que a correção de primeira ordem na função de onda é dada por [28]

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} = \frac{\left\langle \psi_m^{(0)} \left| V \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{2.40}$$

Com essa expressão é possível obter a correção de segunda ordem na energia

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\left| \left\langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{2.41}$$

Note que a correção de primeira ordem na energia envolve apenas a função de onda do estado fundamental. Já para a correção de segunda ordem na energia, as expressões constituem-se de somatórios infinitos sobre todos os estados, exceto o de referência. Na maioria dos casos, essas somas são truncadas, resultando em valores aproximados. Correções de ordem superior para a energia e função de onda podem ser encontradas em [2]. Para o caso em que ocorre degenerescência, o tratamento necessita ser modificado e os detalhes são apresentados, por exemplo, em [32].

2.2.1 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Como estamos interessados em determinar a energia de correlação eletrônica, podemos escolher o hamiltoniano do sistema não perturbado como

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^{N} f(i) \tag{2.42}$$

em que f é o operador de Fock, definido por (2.19). Essa escolha foi feita em 1934 por C. Møller e M.S. Plesset [33] e é conhecida como partição de Møller-Plesset ou Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT).

A perturbação será

$$V = H - H^{(0)} = \sum_{i=1} h(i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i} f(i) \tag{2.43}$$

sendo H o hamiltoniano total do sistema, dado por

$$H = H^{ele} + V^{nucl} \tag{2.44}$$

em que

$$V^{nucl} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \tag{2.45}$$

Assim, podemos determinar a energia HF pela expressão

$$E_{HF} = \left\langle \psi_n^{(0)} | V + H^{(0)} | \psi_n^{(0)} \right\rangle = E_0^{(1)} + E_0^{(0)} \tag{2.46}$$

de onde podemos ver que a energia HF é a energia não perturbada mais a correção de primeira ordem. De forma geral, a correção de segunda ordem é dada por

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \left\langle \psi_s^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \tag{2.47}$$

sendo $\psi_s^{(0)}$ os possíveis determinantes de Slater dados pela substituição de orbitais ocupados pelos virtuais (excitados). Pode-se mostrar, pelo Teorema de Brillouin que as contribuições das substituições simples são nulas e através das regras de Condon-Slater [29], que

as contribuições triplas ou maiores também são nulas. Dessa forma, somente determinantes duplamente substituídos contribuem para a correção, que pode ser escrita como

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4}\sum_{a,b}\sum_{r,s}\frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \tag{2.48}$$

em que a, b são os orbitais ocupados e p, q são os orbitais virtuais. O método que inclui correções até segunda ordem é chamado MP2 e é o tratamento de mais baixa ordem em MBPT. Em nosso trabalho utilizamos esse nível de cálculo para a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica através do programa GAUSSIAN 03 [34].

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Nas últimas décadas, metodologias alternativas aos métodos de cálculo *ab initio* vêm sendo desenvolvidas e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tem se mostrado uma importante ferramenta no estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas [35–37].

O método DFT tem sido bastante utilizado porque consegue incorporar os efeitos de correlação eletrônica com um custo computacional inferior aos dos métodos perturbativos e também permite estudar sistemas relativamente grandes.

A Teoria do Funcional da Densidade teve seu marco inicial em 1964 com os trabalhos de Hohenberg e Kohn [38], onde a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ é tratada como variável básica na descrição do sistema eletrônico. Nesse trabalho, os autores legitimaram o uso do DFT com dois teoremas que ficaram conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn (HK).

O primeiro desses teoremas afirma que o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$ a menos de uma constante aditiva. Dessa maneira, conhecendo-se a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ do sistema, pode-se determinar o potencial externo, o número de elétrons e o hamiltoniano do sistema. Sendo E_0 a energia do estado fundamental, ela pode ser minimizada pelo método variacional da mesma maneira do que no método HF

$$E_0[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \tag{2.49}$$

Na equação acima o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo é a interação elétron-elétron e o último é o potencial elétron-núcleo.

Utilizando-se então do princípio variacional podemos escrever

$$E_0 = min_{\psi \to N} \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right| \psi \right\rangle \tag{2.50}$$

Assim, introduzindo o funcional universal

$$F[\rho] = min_{\psi \to \rho} \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \psi \right\rangle \tag{2.51}$$

chegamos em

$$E_0 = min_{\rho \to N} \left(F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne} d\mathbf{r} \right) \tag{2.52}$$

O funcional $F[\rho]$ contém a energia cinética do sistema, a interação coulombiana clássica e não-clássica (devido à correção de auto-interação) e os efeitos de troca e correlação eletrônica. Sua forma explícita é

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \tag{2.53}$$

em que $J[\rho]$ é

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{\mathbf{r}_{12}} \tag{2.54}$$

e o termo $E_{ncl}[\rho]$ engloba as contribuições não-clássicas.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn diz que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica ($\rho(\mathbf{r}) \simeq \tilde{\rho}(\mathbf{r})$ com $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) = N$), a energia total será sempre maior ou igual à energia exata do sistema. Assim, ao propor $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ tal que [37]

$$E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] \tag{2.55}$$

teremos que

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \tag{2.56}$$

Algumas aproximações foram propostas para os funcionais explícitos da densidade eletrônica, mas os resultados falham para análises além das qualitativas. O Modelo de Thomas-Fermi [37], por exemplo, apresenta expressões simples para o funcional da energia cinética, o que pode explicar a discordância com os resultados experimentais.

2.3.1 A aproximação de Kohn-Sham

Pelas idéias de Kohn-Sham não somos capazes de determinar o operador energia cinética $\hat{T}$ através de um funcional exato. Então, devemos calcular de maneira exata sua maior fração possível usando um sistema de partículas não interagentes com densidade igual à densidade real

$$T_S = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left\langle \phi_i \left| \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \tag{2.57}$$

Dessa maneira, Kohn e Sham introduziram uma separação no funcional $F[\rho]$

$$F[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \tag{2.58}$$

em que o termo $E_{XC}[\rho]$, definido através da equação anterior como

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ncl}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \tag{2.59}$$

é chamado energia de troca-correlação.

A parte residual da verdadeira energia cinética é adicionada às contribuições eletrostáticas não-clássicas. Assim, o funcional $E_{XC}[\rho]$ contém tudo o que não é conhecido. Convenientemente, $E_{XC}[\rho]$ é escrito como [37]

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\upsilon[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \tag{2.60}$$

e o procedimento é minimizar $E_0[\rho]$ sujeito ao vínculo

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{2.61}$$

Procedendo desta maneira, obtemos uma equação de autovalores para os orbitais ϕ_i

$$\hat{f}^{KS}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \tag{2.62}$$

em que $\hat{f}^{KS}$ é o *operador de Kohn-Sham* de um elétron dado por

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \upsilon^{KS}(\mathbf{r}) \tag{2.63}$$

e o potencial efetivo de Kohn-Sham é

$$\upsilon^{KS} = \int \frac{\rho(\mathbf{r_2})}{r_{12}} d\mathbf{r_2} - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{1A}} + \upsilon_{XC}(\mathbf{r_1}) \tag{2.64}$$

As equações (2.60) são conhecidas como *equações de Kohn-Sham* e a conexão entre esse modelo e o sistema de interesse a ser tratado é dado pela escolha do potencial efetivo ϑ^{KS} tal que

$$\rho_S(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{S} |\phi_i(\mathbf{r}; S)|^2 = \rho_0(\mathbf{r}) \tag{2.65}$$

Na prática, os termos que não conhecemos são aproximados por um funcional. Dentre os diversos modelos já propostos, um dos mais utilizados é o funcional híbrido B3LYP, proposto por Stephens *et al* [39]. Neste funcional de três parâmetros, a parte de troca combina 20% da energia de troca HF, o funcional Slater e a correção GGA de Becke, enquanto a parte de correlação engloba os funcionais LYP [40] e aproximações locais (LSDA) [41]. Em nosso trabalho, os cálculos da energia de transição da orto-betaína foram realizados com a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, a qual passaremos a descrever.

2.3.2 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) estende as idéias básicas da DFT para o tratamento de excitações. Em nosso trabalho utilizamos essa metodologia, implementado no programa GAUSSIAN 03, para o cálculo da energia de transição da orto-betaína.

Runge e Gross [42] provaram o seguinte teorema: se dois potenciais $\upsilon(\mathbf{r}, t)$ e $\upsilon'(\mathbf{r}, t)$ diferem por mais do que uma função dependente do tempo $c(t)$, eles não podem produzir a mesma densidade $\rho(\mathbf{r}, t)$, isto é,

$$\upsilon(\mathbf{r}, t) \neq \upsilon'(\mathbf{r}, t) + c(t) \Longrightarrow \rho(\mathbf{r}, t) \neq \rho'(\mathbf{r}, t) \tag{2.66}$$

Com a demonstração desse teorema [43], os autores mostraram que existe uma correspondência biunívoca entre o potencial e a densidade eletrônica e que é possível escrever

uma equação dependente do tempo [37]

$$i\frac{\partial}{\partial t}\varphi_i(\mathbf{r},t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + \upsilon^{KS}(\mathbf{r},t)\right]\varphi_i(\mathbf{r},t) \tag{2.67}$$

em que a densidade do sistema interagente $n(\mathbf{r},t)$ pode ser obtida a partir dos orbitais Kohn-Sham dependentes do tempo

$$n(\mathbf{r},t) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r},t)|^2 \tag{2.68}$$

Vale a pena ressaltar que a solução das equações de Kohn-Sham é um problema que parte de uma solução inicial fixa $\varphi_i(\mathbf{r},t_0)$ e cuja evolução é dada por

$$\varphi_i(\mathbf{r},t) = \hat{U}(t,t_0)\varphi_i(\mathbf{r},t_0) \tag{2.69}$$

em que $\hat{U}$ é o operador de evolução temporal.

Nos casos em que o potencial externo é pequeno, não é necessário resolver completamente as equações de Kohn-Sham; podemos apenas analisar as mudanças lineares (de primeira ordem) na densidade eletrônica, o que nos permite calcular, por exemplo, o espectro de absorção. Assim, se o potencial é bem comportado, podemos expandir a densidade em uma série perturbativa

$$\rho(\mathbf{r},t) = \rho^{(0)}(\mathbf{r},t) + \rho^{(1)}(\mathbf{r},t) + \rho^{(2)}(\mathbf{r},t) + ... \tag{2.70}$$

Se a perturbação é pequena podemos considerar apenas o termo com dependência linear $\rho^{(1)}$ que, no espaço das frequências[2], é dado por

$$\rho^{(1)}(r,\omega) = \int \chi(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\rho^{(1)}(\mathbf{r}',\omega)d\mathbf{r}' \tag{2.71}$$

onde χ é a função resposta linear da densidade do sistema, que pode ser escrita como [43]

$$\chi^{KS}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = lim_{\eta\to 0^+}\sum_{jk}^{\infty}(f_k - f_j)\frac{\varphi_j(\mathbf{r})\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_k(\mathbf{r}')\varphi_j^*(\mathbf{r})}{\omega - (\epsilon_j - \epsilon_k) + i\eta} \tag{2.72}$$

sendo f_m o número de ocupação do m-ésimo orbital no estado fundamental de Kohn-Sham e a quantidade entre parênteses no denominador, as energias de excitação (pólos da função).

[2]Via transformação de Fourier.

Nas últimas décadas, a Teoria do Funcional da Densidade e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo têm sido largamente utilizadas nos cálculos teóricos de várias propriedades moleculares [44]. Para que se consiga resultados precisos, a escolha do funcional de troca-correlação é um aspecto crucial. Formalmente, a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) é uma teoria exata; todavia, como o funcional de troca-correlação não é conhecido, sempre se utilizam funcionais aproximativos. A maior desvantagem desses funcionais, dentre os quais o B3LYP se encontra, é que eles possuem um comportamento assintótico de longo alcance incorreto: seus decaimentos são mais rápidos do que $\frac{1}{r}$, fazendo com que esses potenciais sejam menos atrativos do que o potencial exato para grande valores de r, onde r é distância do elétron ao núcleo (o funcional LDA, por exemplo, decai exponencialmente) [41]. Como consequência, alguns funcionais têm apresentado inúmeros insucessos no tratamento de determinadas situações, como por exemplo, a descrição da polarizabilidade em cadeias muito longas [45], cálculos de excitações para estados de Rydberg [46], comprimentos de ligações alternadas em polímeros π-conjugados [41] e energias de excitação em processos nos quais ocorra transferência de carga [47–49].

Vários trabalhos têm mostrados alternativas a essas limitações dos funcionais de troca-correlação. Um procedimento é utilizar uma aproximação híbrida TD-DFT e interação de configuração simples (CIS) [50] para diminuir essas falhas na correção de longo alcance desses funcionais. Detalhes podem ser vistos em [48, 50]. Outro é a utilização de um funcional de troca-correlação híbrido chamado CAM-B3LYP [3] (Coulomb-attenuating method - B3LYP) proposto por T. Yanai *et al* [45], que combina as qualidades híbridas do B3LYP e a correção de longo alcance introduzida por Tawada *et al* [52]. A idéia central dessa proposta é dividir o potencial elétron-elétron $\frac{1}{r_{ij}}$ em duas partes, uma de curto alcance, que inclui a interação de troca DFT, e uma de longo alcance, que utiliza a interação de troca HF, uma vez que esta última deriva do método Hartree-Fock que apresenta um decaimento assintótico

[3] O funcional CAM-B3LYP utiliza para a energia de troca de curto alcance 19% do HF e 81% do funcional Becke88 [51] e, para longo alcance, 65% da energia HF com 35% do funcional Becke88. [45]

correto para o potencial de repulsão eletrônica.

Uma outra proposta é a utilização do funcional BHandHLYP que combina, na parte de troca, 50% da energia de troca HF e 50% do funcional Becke88. Ele tem demonstrado ser eficaz na descrição de processos que envolvem transferência de carga [48]. Como será mostrado, as energias de excitação calculadas com o funcional BHandHLYP indicam resultados melhores do que as calculadas com o B3LYP quando comparadas com o resultado experimental.

2.4 O Método de Monte Carlo

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento acelerado dos recursos computacionais, a simulação computacional passou a ocupar um papel de destaque em diversas áreas do conhecimento.

Para estudar sistemas moleculares em fase líquida torna-se indispensável o uso desses recursos associados aos conceitos da mecânica estatística, que tem por objetivo transportar as informações microscópicas do objeto de estudo para o nível macroscópico.

O nosso principal objetivo é obter informações estruturais e eletrônicas de um sistema de muitas partículas. Para isso temos de calcular médias dessas propriedades através da expressão [53]

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \int X e^{-\beta H(\mathbf{r},\mathbf{p})} d\mathbf{r} d\mathbf{p} \tag{2.73}$$

em que

$$Z = \int e^{-\beta H(\mathbf{r},\mathbf{p})} d\mathbf{r} d\mathbf{p} \tag{2.74}$$

representa a função de partição no ensemble[4] canônico (N, V e T constantes) e $\beta = \frac{1}{KT}$ é a constante de Boltzmann ($K = 1,38.10^{23}$ J.K)

Para um sistema de N partículas, o hamiltoniano é escrito como

$$H(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}) \tag{2.75}$$

[4]Conjunto de todas as configurações possíveis de um sistema com grandezas (pressão, volume, temperatura ou número de partículas) de mesmos valores.

Como a energia potencial não tem dependência explícita com o momento, a função de partição pode ser escrita como

$$Z = \int e^{[-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i}]} d\mathbf{p} \int e^{[-\beta U(\mathbf{r})]} d\mathbf{r} \tag{2.76}$$

A integral que envolve a parte cinética é de fácil solução [54], de modo que o problema se restringe à determinação da parte configuracional

$$Z = \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} .Z_{conf} \tag{2.77}$$

Há duas formas de se gerar as configurações de um ensemble. A primeira é pela Dinâmica Molecular, método determinístico que consiste em resolver as equações de movimento de Newton e que gera médias temporais para as propriedades desejadas. A segunda é o método Monte Carlo, processo estocástico em que as configurações são geradas de forma aleatória perdendo, dessa forma, a seqüência temporal [55]. Em ambos os casos, o potencial deve ser conhecido. Como na prática isso em geral não é possível, utiliza-se um modelo para o potencial, com parâmetros conhecidos para descrever a interação do sistema em estudo e proceder uma das duas alternativas para determinar as configurações no espaço de fase.

Em nosso trabalho utilizamos o método Monte Carlo e o ensemble escolhido foi o NVT, onde o número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T) são mantidos constantes. Essa escolha deve-se ao fato de que esse ensemble é muito utilizado no estudo de propriedades e termodinâmicas de líquidos. Neste trabalho, as simulações clássicas foram realizadas usando o programa DICE [56].

Para realizar a simulação iniciamos com uma situação onde N moléculas são acondicionadas em uma caixa cúbica, que é replicada em todas a direções com o intuito de evitar os efeitos de borda. Na seqüência, uma nova configuração é gerada a partir da anterior, promovendo-se uma translação e uma rotação de uma molécula sorteada. A cada configuração são gerados cinco números aleatórios: um eixo cartesiano, uma rotação e três

novos valores para as coordenadas do centro de massa da molécula. De posse da nova configuração, a energia é calculada. Caso a diferença de energia entre essa configuração e a anterior seja negativa, a configuração é aceita. Todavia, se essa diferença for positiva, um número aleatório entre 0 e 1 é sorteado e comparado com a probabilidade de transição da configuração anterior para a atual, que é dada por

$$\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = e^{-\beta \Delta U} \tag{2.78}$$

Se esse número for maior ou igual à probabilidade de transição, então, a nova configuração é aceita. Caso contrário, ela é rejeitada e uma nova configuração é gerada, continuando o processo. Essa técnica de amostragem foi proposta por Metropolis [57] em 1953 e tem por objetivo a construção de uma sequência de configurações cuja probabilidade de obter cada configuração depende apenas desta e da anterior. Essa seqüência é chamada de cadeia de Markov [53].

Para cada configuração aceita, grandezas termodinâmicas são calculadas e armazenadas para, ao final da simulação, calcular as propriedades termodinâmicas desejadas através das médias. Vale a pena ressaltar que as primeiras configurações obtidas não se encontram em equilíbrio termodinâmico. Assim, nessa etapa de termalização, essas configurações não são levadas em consideração para os cálculos das médias. Uma descrição detalhada pode ser encontrada em [14, 55].

2.4.1 Potencial de interação

Como já dissemos, para que se possa realizar uma simulação computacional precisamos de um modelo para o potencial de interação molecular. De maneira geral, ele pode ser escrito como

$$U^{inter}(N) = U_2^N + U_3^N + ... \tag{2.79}$$

em que os termos representam, respectivamente, o potencial de pares, o potencial de três corpos e assim por diante. O potencial de pares apresenta a maior contribuição para a

energia de interação. Desse modo, a expressão (2.79) é reescrita como

$$U^{inter}(N) = \sum_i \sum_{j>1} U_2^{eff}(\mathbf{r}) \tag{2.80}$$

em que $U_2^{eff}(\mathbf{r})$ é um potencial efetivo freqüentemente escrito como uma soma de potenciais de pares entre os sítios das moléculas consideradas.

Para o estudo de líquidos, o potencial mais utilizado é o de Lennard-Jones [58] acrescido do potencial de Coulomb:

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{2.81}$$

em que ϵ_i e σ_i são os parâmetros Lennard-Jones obtidos individualmente de cada sítio, dados por

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}; \sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \tag{2.82}$$

e q_i é a carga do sítio i.

2.4.2 Função de distribuição radial (RDF)

As propriedades estruturais de sistemas líquidos podem ser estudadas utilizando a função de distribuição radial de pares, G(r). Ela dá a probabilidade de se encontrar um par de átomos a uma distância r, relativa à probabilidade para um gás ideal de mesma densidade e pode ser obtida experimentalmente por difração de raios-X e nêutrons [59]. Na simulação de líquidos, a RDF é calculada através da expressão [17]

$$G_{ij}\left(r + \frac{1}{2}dr\right) = \frac{n_{ij}(r, r+dr)}{n^{ideal}(r, r+dr)} \tag{2.83}$$

em que $n_{ij}(r, r+dr)$ é o número de pares separados por uma distância entre r e $r+dr$, e $n^{ideal}(r, r+dr)$ é o número de pares equivalente num gás ideal de mesma densidade, dados por

$$n^{ideal}(r, r+dr) = \frac{4\pi}{3}\rho[(r+dr)^3 - r^3] \tag{2.84}$$

Usualmente as funções de distribuição construídas para análise das estruturas de sistemas em fase líquida são: a RDF do centro de massa e a função de distribuição de mínima distância.

A função de distribuição do centro de massa não pode ser obtida experimentalmente e mostra a distribuição das moléculas de solvente em torno das moléculas do soluto. Todavia, essa distribuição não é corretamente representada caso o soluto seja uma molécula grande ou tenha formato muito alongado. Dessa forma, lança-se mão da função de distribuição de mínima distância, onde a distância entre duas moléculas é a menor dentre todas aquelas entre as moléculas do soluto e do solvente. Essa função representa de maneira mais real as camadas de solvatação, cujo formato será o da molécula do soluto. Mais detalhes podem ser vistos em [60].

2.5 Teoria de Perturbação Termodinâmica

Em nosso trabalho utilizamos a Teoria de Perturbação Termodinâmica para estudar a estabilidade conformacional da orto-betaína em água líquida. Para isso, escrevemos o hamiltoniano do sistema em função de um parâmetro de acoplamento λ onde, se $\lambda = \lambda_A$ o hamiltoniano se refere ao estado A $[H_A(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = H(p, r; \lambda_A)]$ e se $\lambda = \lambda_B$ o hamiltoniano indica o estado B $[H_B(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = H(p, r; \lambda_B)]$.

Como já foi mostrado na seção 2.4, a parte configuracional da função de partição do sistema é dada por

$$Z(N, V, T; \lambda) = \int e^{[-H(\mathbf{p},\mathbf{r};\lambda)/KT]} d\mathbf{p} d\mathbf{r} \tag{2.85}$$

Dessa maneira, a energia livre, dada por

$$F = -KTlnZ \tag{2.86}$$

agora é uma função de λ. No ensemble canônico, essa energia é chamada de energia livre de Helmholtz [53].

Podemos então calcular a diferença de energia livre entre dois estados como

$$\Delta F_{\lambda 0} = F_\lambda - F_0 = -KTln\frac{Z_\lambda}{Z_0} = -KTln\left(\frac{\int e^{[-U_\lambda/KT]}d\mathbf{p}d\mathbf{r}}{\int e^{[-U_0/KT]}d\mathbf{p}d\mathbf{r}}\right) \tag{2.87}$$

onde consideramos um potencial perturbativo

$$U(\lambda) = U_0 + \lambda(U_1 - U_0) \tag{2.88}$$

sendo que U_0 descreve o sistema não perturbado e U_1 descreve o sistema perturbado.

Multiplicando o numerador da equação (2.85) por 1, na forma

$$1 = e^{U_\lambda/KT}e^{-U_\lambda/KT} \tag{2.89}$$

obtemos

$$\Delta F_{\lambda 0} = -KTln\frac{\int e^{-[U_\lambda - U_0]/KT}e^{-U_0/KT}d\mathbf{p}d\mathbf{r}}{\int e^{-U_o/KT}d\mathbf{p}d\mathbf{r}} \tag{2.90}$$

que tem a forma de uma média no ensemble sobre o estado não perturbado

$$\Delta F_{\lambda 0} = -KTln\left\langle e^{-\lambda(U_\lambda - U_0/KT)}\right\rangle_0 \tag{2.91}$$

A equação acima é exata para qualquer perturbação. Caso a mudança seja pequena, podemos escrever

$$\Delta F = -KTln\left\langle e^{-(\Delta U)/KT}\right\rangle_0 \tag{2.92}$$

Neste trabalho a Teoria de Perturbação Termodinâmica foi utilizada para calcular a diferença de energia livre entre duas configurações diferentes da orto-betaína em meio solvente com o intuito de obter a estrutura mais estável.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Um importante aspecto de estudos teóricos de efeitos de solvente diz respeito à inclusão dos efeitos de polarização da densidade eletrônica do soluto pelo solvente. Para calcular a polarização do soluto utilizamos a metodologia desenvolvida recentemente [7] que descreve a polarização eletrônica de uma molécula em solução combinando seqüencialmente simulações Monte Carlo e cálculos de Mecânica Quântica (S-QM/MM) aplicada iterativamente para calcular a polarização da orto-betaína em água. Essa polarização é obtida calculando o momento de dipolo na presença das moléculas de água tratadas como cargas pontuais.

3.1 Aspectos Metodológicos

A análise das propriedades estruturais e eletrônicas da orto-betaína foi feita com 13 estruturas moleculares rígidas, obtidas variando-se o ângulo diedral entre os anéis fenóxido e piridínico, de 0° a 90° com intervalos de 7,5°. Essas estruturas foram usadas posteriormente nas simulações Monte Carlo com geometria fixa. Uma representação pictórica de um confôrmero da orto-betaína com ângulo diedral de 60° é ilustrada na figura 3.1.

O potencial de interação utilizado para descrever a interação entre soluto e solvente foi o potencial de Lennard-Jones acrescido do potencial coulombiano. Para a orto-betaína os parâmetros do potencial de Lennard-Jones foram obtidos do OPLS [61] a partir das moléculas de fenol [62] e piridina [63]. As cargas parciais do potencial coulombiano foram

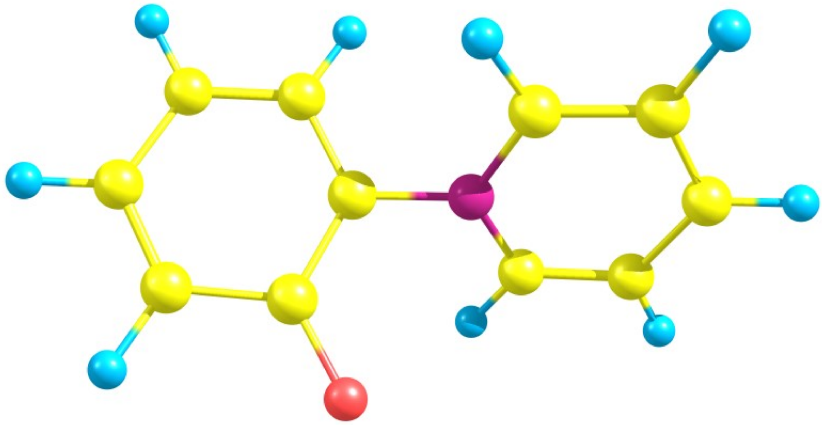

Figura 3.1 : Representação pictórica da orto-betaína para o ângulo de 60°.

obtidas usando o método CHELPG [64] (como implementado no GAUSSIAN 03), que faz um mapeamento das cargas atômicas a partir da densidade eletrônica da própria molécula e representa muito bem o momento de dipolo da molécula, calculado no mesmo nível (MP2). Para a água utilizamos o potencial SPC [65].

Escolhidos os potenciais, as simulações Monte Carlo foram realizadas utilizando a técnica de amostragem de Metropolis, no ensemble canônico (NVT), para 1 molécula de orto-betaína e 900 moléculas de água em uma caixa cúbica de lado L = 3,011 nm. Para evitar efeitos de borda, a caixa foi replicada em todas as direções; todavia, foi introduzido um raio de corte equivalente à metade do lado da caixa, além do qual não foi computada nenhuma interação intermolecular. Também foi utilizado o valor experimental da densidade da água, $\rho = 0,9966 g/cm^3$ a 25° C.

Nos primeiros passos das simulações Monte Carlo o sistema caminha para o equilíbrio termodinâmico numa etapa geralmente chamada de termalização. Aqui, as configurações obtidas não devem ser utilizadas nos cálculos das propriedades espectroscópicas desejadas. Para este sistema, o equilíbrio termodinâmico é atingido com cerca de 45.10^6 passos de Monte Carlo (ou 50.000 configurações). Nesse trabalho, as 230.000 configurações iniciais foram desprezadas com o intuito de superar qualquer dúvida sobre o estágio transiente.

Numa segunda etapa, cada simulação gera 200.000 configurações, das quais apenas 100 são selecionadas para a realização dos cálculos quânticos em nível MP2, com o conjunto de funções base cc-pVDZ. A seleção de 100 configurações estatisticamente descorrelacionadas foi obtida utilizando a função de auto-correlação de energia [66]. Aqui, as configurações selecionadas apresentam menos de 3% de correlação estatística.

De acordo com estudos anteriores [20], temos aplicado iterativamente a metodologia S-QM/MM para obter a polarização da orto-betaína na presença do solvente. Primeiro, as configurações do líquido são geradas pela simulação Monte Carlo utilizando as cargas atômicas obtidas de um cálculo de fase gasosa. Depois, as configurações estatisticamente descorrelacionadas são separadas para o cálculo das cargas atômicas médias dos sítios atômicos do soluto na presença das moléculas do solvente, tratadas como cargas pontuais do modelo SPC, como mencionado anteriormente. Neste trabalho as cargas atômicas foram obtidas usando o mapeamento CHELPG no nível de cálculo MP2/cc-pVDZ. Uma outra simulação é então realizada com essas cargas atômicas médias, uma nova amostragem é feita e outro conjunto de cálculos quânticos são realizados para se obter novos valores das cargas atômicas. Esse procedimento é repetido até que seja alcançada a convergência do momento de dipolo médio do soluto em solução. Do ponto de vista eletrostático, este é um procedimento iterativo autoconsistente no qual as moléculas de solvente também são permitidas a se rearranjarem em diferentes estruturas em torno do soluto até que a densidade de carga do soluto esteja em equilíbrio com o meio em que se encontra.

Neste trabalho, após alcançado o equilíbrio eletrostático, ainda estendeu-se a simulação em mais um *step* de 200.000 configurações para confirmar o resultado de um *step* anterior ou para obter a média sobre as médias no cálculo das propriedades de interesse, com o objetivo de diminuir as flutuações, que são inerentes ao processo de simulação. Cálculos testes mostraram que a média sobre média é particularmente importante para diminuir as flutuações de resultados da energia livre de Helmholtz da orto-betaína polarizada. Acrescentamos ainda que o processo foi realizado para as 13 estruturas moleculares da orto-betaína,

correspondentes aos diferentes ângulos diedrais escolhidos.

3.2 Polarização e análise conformacional da orto-betaína em água

Analisamos, inicialmente, a convergência do momento de dipolo em relação ao número de iterações. A evolução do momento de dipolo em função do processo iterativo para o confôrmero com ângulo diedral de 60° é ilustrado na figura 3.2. Esse procedimento foi iniciado a partir das cargas atômicas de fase gasosa. O valor de cada momento de dipolo corresponde a um resultado convergido estatisticamente obtido usando o procedimento ASEC [20] com 100 configurações descorrelacionadas. Como mostrado na figura 3.2, o rápido padrão de convergência apresentado pelo momento de dipolo com respeito ao número de iterações reflete a eficiente amostragem de configurações extraída da simulação computacional. Como em trabalhos anteriores [21], o intervalo de correlação estatística, obtido a partir da função de auto-correlação de energia, foi utilizado para selecionar configurações descorrelacionadas estatisticamente.

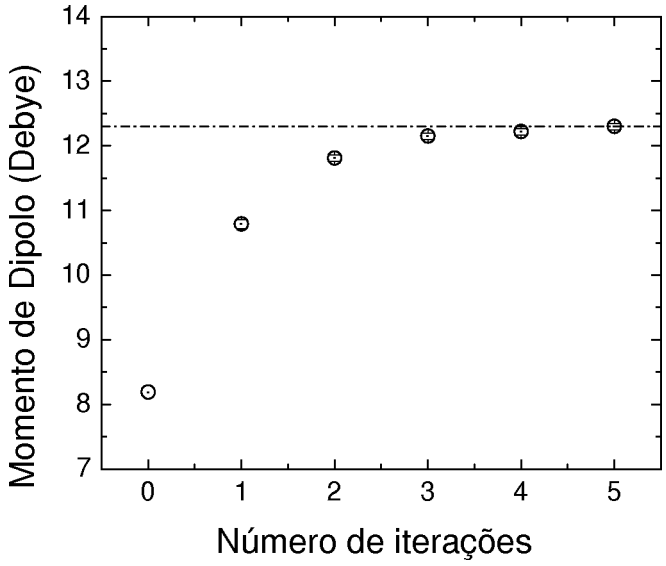

Figura 3.2 : Valores médios do momento de dipolo calculados em função do número de iterações.

Os resultados convergidos para os valores médios do momento de dipolo da orto-betaína, nas situações polarizada e não polarizada, em função do ângulo de torção, são mostrados na figura 3.3. Para comparação, os resultados obtidos em fase gasosa também

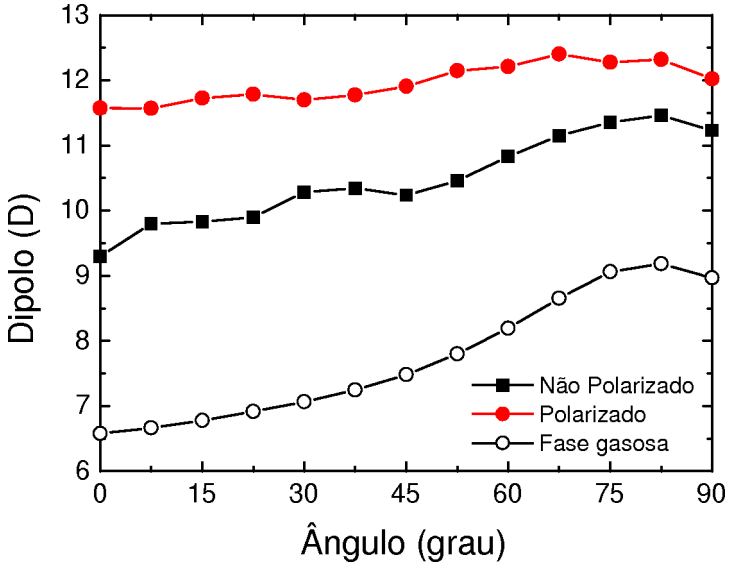

Figura 3.3 : Valores médios do momento de dipolo da orto-betaína em fase gasosa e em água, nas situações polarizada e não polarizada

estão incluídos. Em ambos os casos, os valores do momento de dipolo crescem gradualmente à medida em que se aumenta o ângulo diedral; todavia, percebemos que os resultados para a situação não polarizada são mais sensíveis à variação angular. Considerando o ângulo de 0° como referência, tais variações angulares fornecem incrementos que podem alcançar 23% no momento de dipolo da molécula não polarizada enquanto para a situação polarizada o incremento não passa de 8%. Resultados convergidos para o momento de dipolo dos confôrmeros não polarizados com 0° e 90° são, respectivamente, 9,30 D e 11,23 D. Comparados com os resultados para os confôrmeros polarizados de 11,57 D e 12,02 D, eles mostram que os efeitos de polarização são mais acentuados para ângulos menores e devem influenciar de maneira importante as propriedades espectroscópicas. Os efeitos de polarização são ainda mais importantes quando comparados com os resultados de fase gasosa. Nesse caso, o momento de dipolo calculado para os correspondentes confôrmeros, obtidos com cálculos MP2/cc-pVDZ são 6,58 D e 8,97 D. Isso leva a grandes acréscimos - de 76% e 34% - quando comparados

com os valores obtidos para a mólecula em água na situação polarizada.

Na figura 3.4 são apresentados os valores das cargas parciais do átomo de oxigênio q(O) da orto-betaína em função do ângulo de torção, obtidas a partir do potencial eletrostático nos cálculos quânticos MP2/cc-pVDZ. Podemos notar que a carga do oxigênio não sofre grandes variações à medida que o ângulo diedral é aumentado. Entretanto, a diferença entre os valores para as situações polarizada e não polarizada é bastante considerável. Por exemplo, para o ângulo de 60° a magnitude de q(O) para a orto-betaína polarizada é 37% maior do que o q(O) da orto-betaína não polarizada. A figura 3.7 mostra a energia

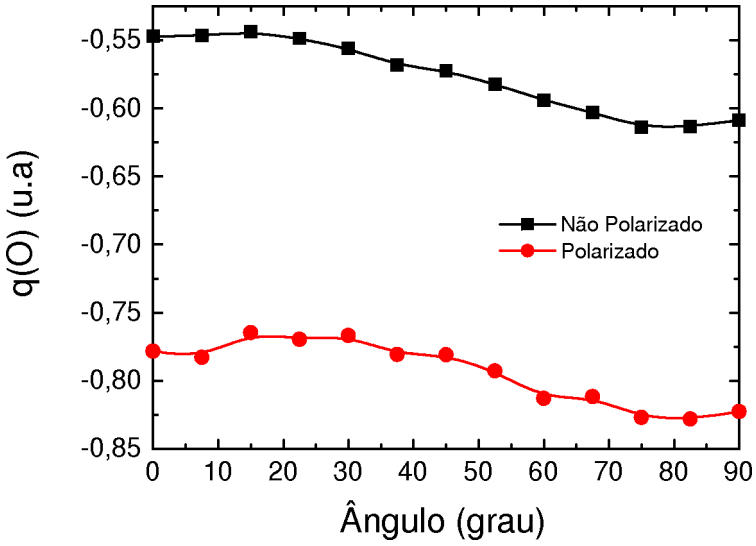

Figura 3.4 : Cargas atômicas do oxigênio em função do ângulo de torção

livre relativa de Helmholtz em função do ângulo, para os casos polarizado e não polarizado. Ela foi obtida somando-se as energias de fase gasosa e de fase líquida, representadas nas figuras 3.5 e 3.6, respectivamente. Podemos observar um perfil similar para a energia livre relativa em ambas as situações. O confôrmero não polarizado mais estável (correspondente ao mínimo da energia livre) é aquele cujo ângulo é de 45°, enquanto o polarizado mais estável está associado ao ângulo de 60°. Para o caso não polarizado, o mínimo da curva de energia livre relativa ocorre para um ângulo diedral menor do que o reportado em [21], em que a energia de fase gasosa também foi calculada no nível MP2, mas com conjunto de funções base 6-31G. Podemos também verificar que a curva de energia relativa para o caso não polarizado

é muito rasa, suave, e o confôrmero mais estável é encontrado para ângulos próximos de 60°. Outro aspecto a ser destacado é que a inclusão dos efeitos de polarização praticamente não afeta a barreira de rotação interna para ângulo menores. O resultado em torno de 5 Kcal/mol obtido aqui é similar ao resultado apresentado em [21].

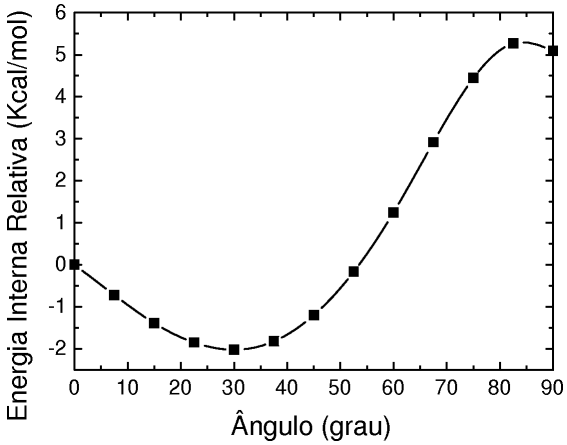

Figura 3.5 : Energia de fase gasosa em função do ângulo de torção

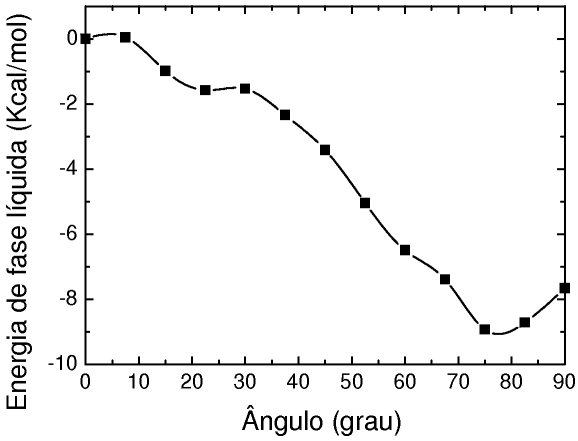

Figura 3.6 : Energia livre de Helmholtz intermolecular para orto-betaína polarizada em função do ângulo de torção

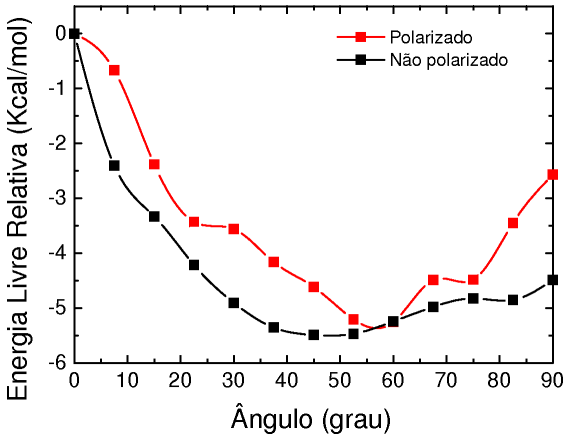

Figura 3.7 : Energia livre de Helmholtz em função do ângulo de torção

3.3 Propriedades estruturais da orto-betaína em água

As configurações de moléculas de água em torno da orto-betaína podem ser obtidas analisando as funções de distribuição radial entre pares de átomos das moléculas de soluto e solvente. A figura 3.8 mostra as funções de distribuição radial entre o oxigênio do confôrmero mais estável (60°) e o oxigênio da água, $G_{O-O}(r)$, e entre o oxigênio do confôrmero mais estável e o hidrogênio da água, $G_{O-H}(r)$, nas situações polarizada e não polarizada.

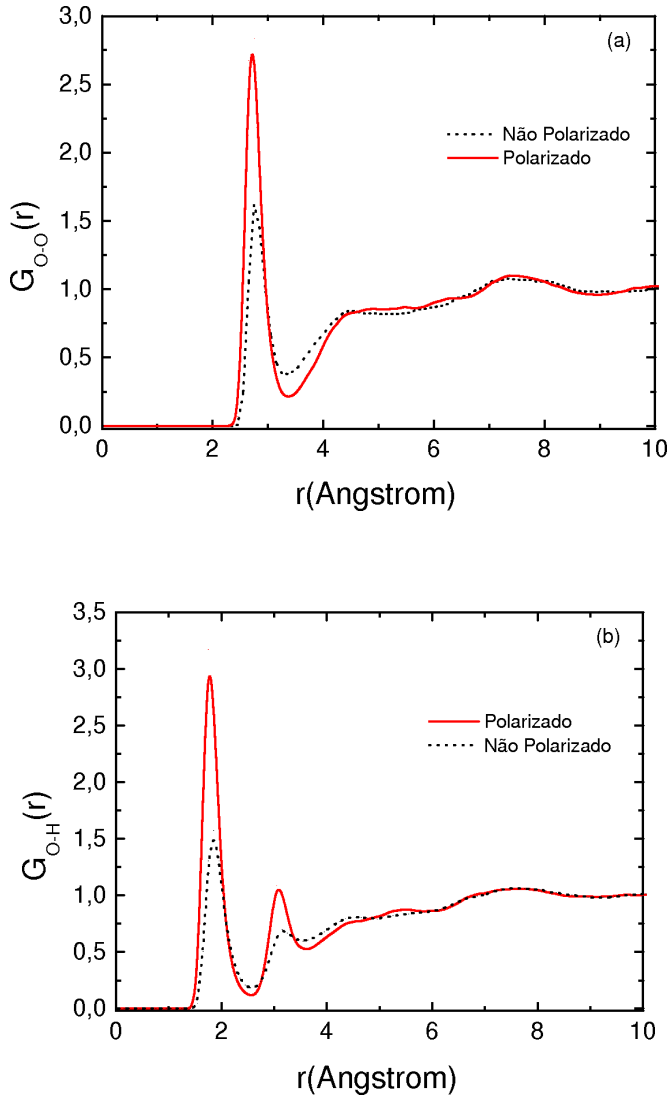

Figura 3.8 : Função de distribuição radial (a) entre o oxigênio da orto-betaína e o hidrogênio da água e (b) entre o oxigênio da orto-betaína e o oxigênio da água

A comparação entre a G(r) para essas duas situações mostra uma mudança estrutural significante da camada de ligações de hidrogênio, caracterizada principalmente por

mudanças nas alturas dos picos, com leve deslocamento nas posições dos picos. Para o caso polarizado [não polarizado] os primeiros picos em $G_{O-O}(r)$ e $G_{O-H}(r)$ são, respectivamente, centrados em 2,75Å[2,75Å] e 1,75Å[1,85Å]. A integração esférica do primeiro pico em $G_{O-O}(r)$ dá o número médio de moléculas de água mais próximas em torno do oxigênio da orto-betaína. Na situação polarizada [não polarizada] o número de coordenação é de 4 [2] moléculas de água. Esses resultados indicam um aumento substancial de 100% no número de coordenação da orto-betaína polarizada quando comparado com a situação não polarizada. Podemos notar ainda um comportamento similar para as respectivas funções quando

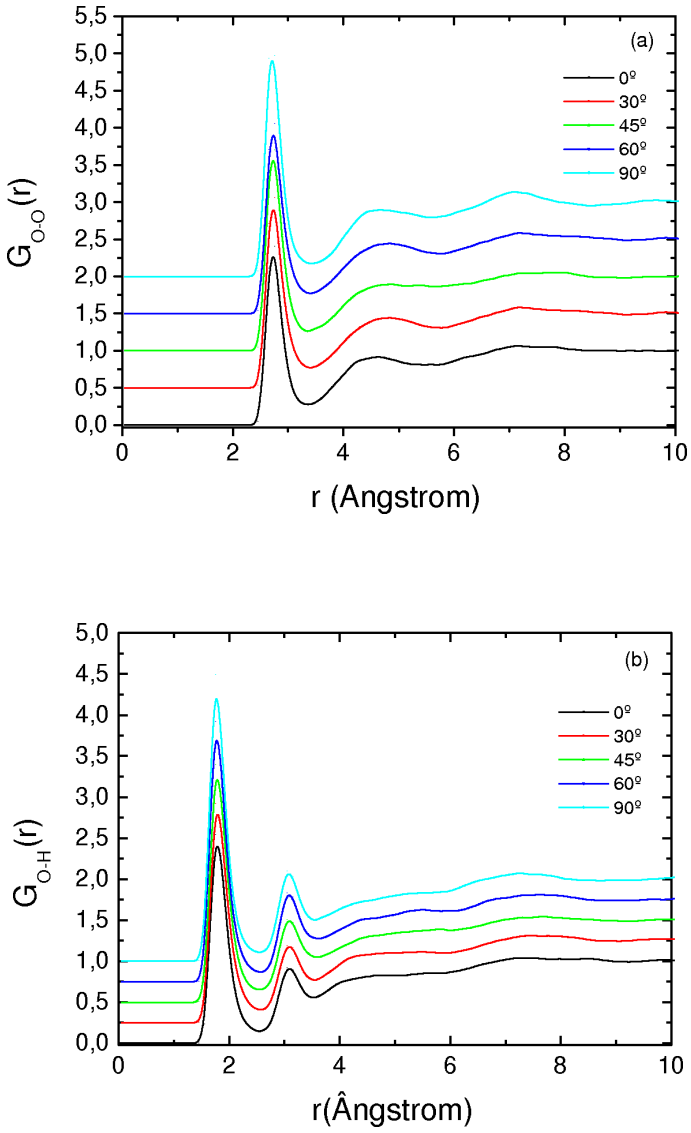

Figura 3.9 : Função de distribuição radial para vários ângulos (a) entre o oxigênio da orto-betaína e o hidrogênio da água e (b) entre o oxigênio da orto-betaína e o hidrogênio da água

variamos o ângulo entre os anéis da orto-betaína, como ilustrado na figura 3.9, já incluídos os efeitos de polarização. Devemos ressaltar que a seleção das moléculas de água que formam a primeira camada de coordenação foi realizada usando apenas critérios geométricos e não podemos assegurar que todas elas estejam formando ligações de hidrogênio com a orto-betaína. Neste trabalho, utilizamos, em adição, critérios energético e geométrico para identificar ligações de hidrogênio entre a orto-betaína e a água. Estudos anteriores [67] têm enfatizado também que uma análise quantitativa do número médio de ligações de hidrogênio em simulação computacional de líquidos requer a consideração de aspectos energético e direcional. Assim, para quantificar o número de ligações de hidrogênio entre o soluto e o solvente, foram utilizados os mesmos critérios geométricos e energéticos definidos em trabalho anterior sobre a orto-betaína [21]. Dessa maneira, as ligações de hidrogênio são definidas quando a separação entre os oxigênios (R_{O-O}) é menor ou igual a 3,5Å, o ângulo oxigênio-oxigênio-hidrogênio (Θ_{OOH}) é menor ou igual a 30° (a ligação de hidrogênio tem caráter direcional) e a energia de ligação mínima é de 3,6 Kcal/mol. A Tabela 3.2 mostra a análise estatística de ligações de hidrogênio para o confôrmero polarizado mais estável, obtida com os critérios definidos anteriormente. Os resultados apresentados na tabela foram obtidos a partir de 100 configurações estatisticamente descorrelacionadas extraídas das simulações Monte Carlo.

Tabela 3.1 : Estatística das ligações de hidrogênio entre a orto-betaína não polarizada e a água.

Número de ligações	% de configurações
0	3
1	28
2	53
3	16
Média	1,82

Tabela 3.2 : Estatística das ligações de hidrogênio entre a orto-betaína polarizada e a água.

Número de ligações	% de configurações
2	10
3	55
4	35
Média	3,25

Assim, temos que 10% das configurações fazem 2 ligações, 55% formam 3 ligações e 35%

fazem 4 ligações de hidrogênio, resultando um número médio de 3,25 ligações de hidrogênio, o que nos leva a concluir que o número mais provável de ligações é 3. Para a situação em que a orto-betaína não está polarizada, a a estatística das ligações mostra que 3% das configurações não fazem ligações de hidrogênio, 28% formam 1 ligação, 53% fazem 2 ligações e 16% formam 3 ligações. Não há configurações com 4 ou mais ligações de hidrogênio. Aqui, o número médio de ligações é, como esperado, menor e fornece 1,82 ligações. Isto representa uma redução de 44% quando comparado com a situação polarizada. Apresentamos nas figuras 3.10 e 3.11 , em adição, o espaço de configurações das ligações de hidrogênio para o confôrmero mais estável da orto-betaína para os casos polarizado e não polarizado.

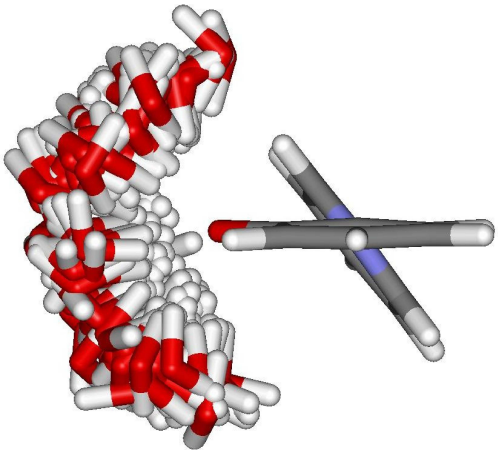

Figura 3.10 : Espaço de configurações das ligações de hidrogênio para o confôrmero mais estável não polarizado

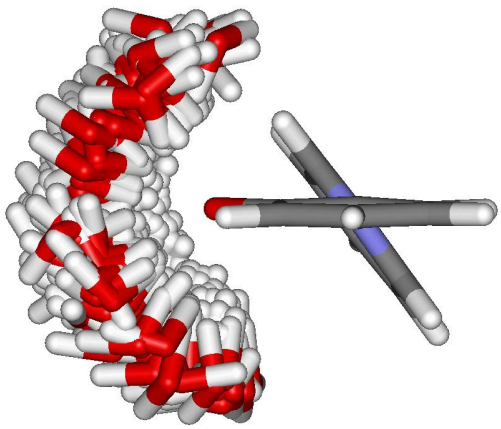

Figura 3.11 : Espaço de configurações das ligações de hidrogênio para o confôrmero mais estável polarizado

A evolução do número médio de ligações de hidrogênio em função do ângulo de torção é ilustrada na figura 3.12. Cada valor foi obtido a partir de 100 configurações estatisticamente descorrelacionadas extraídas das simulações Monte Carlo. Similarmente ao comportamento observado para o momento de dipolo, há um aumento no número de ligações de hidrogênio nas situações polarizada e não polarizada à medida em que se aumenta o ângulo de torção. Novamente, a maior dependência angular para esses valores é observada para a molécula não polarizada. Indo de 0° a 90°, notamos que o número de ligações de hidrogênio na molécula polarizada aumenta 21% enquanto que na molécula não polarizada

esse acréscimo é de 67%.

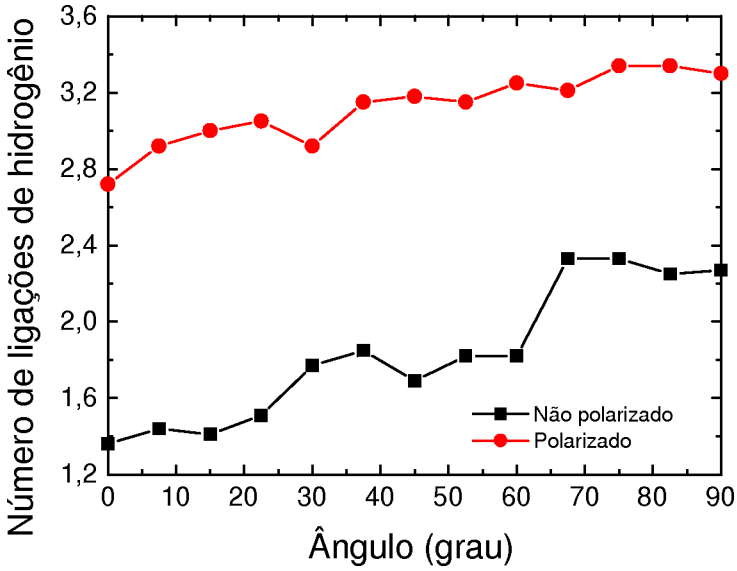

Figura 3.12 : Número médio de ligações de hidrogênio em função do ângulo de torção

Conforme discutido na seção 2.4.2, uma função de distribuição bastante útil é a de mínima distância ou de vizinhos mais próximos, por ser mais apropriada para a determinação das camadas de solvatação da orto-betaína. A figura 3.13 mostra a função de distribuição radial de todos os átomos da orto-betaína e o átomo mais próximo de cada molécula de água para vários ângulos, incluindo os efeitos de polarização. Para o confôrmero mais estável, a integração até o primeiro mínimo, próximo de 4,0Å, fornece o número de 42 átomos na primeira camada de solvatação. Analogamente ao que foi observado para as funções $G_{O-O}(r)$ e $G_{O-H}(r)$, o comportamento de G_{X-Y} é pouco afetado pela variação do ângulo de torção. Outro aspecto que deve ser ressaltado é que o número de átomos da primeira camada de solvatação é o mesmo tanto para o caso não polarizado quanto para o polarizado, indicando que os efeitos de polarização afetam particularmente a reorganização das ligações de hidrogênio com a orto-betaína. Em um estudo das propriedades estruturais da benzofenona em água, Georg *et al* [25] mostraram que as modificações da estrutura do solvente devidas aos efeitos de polarização do soluto residem principalmente na camada das ligações de hidrogênio e que a reorganização das moléculas que não formam ligações de hidrogênio com o soluto é

desprezível.

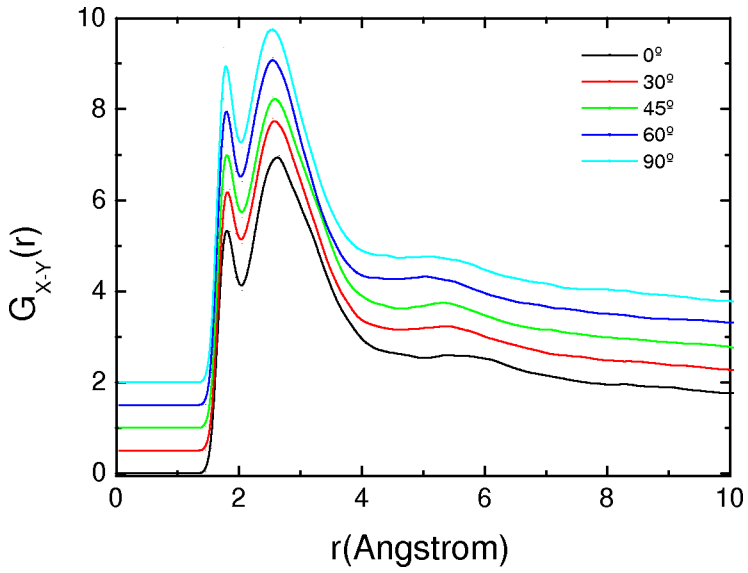

Figura 3.13 : Função de distribuição radial de todos os átomos da orto-betaína e o átomo mais próximo de cada molécula de água

3.4 Efeitos da polarização sobre as energias de excitação

Para analisar os efeitos de solvente sobre o espectro de absorção consideramos as moléculas de solvente como cargas pontuais. Em todos os cálculos as energias de excitação foram obtidas com os confôrmeros embebidos em campos eletrostáticos de uma camada de solvatação de 320 moléculas de água tratadas como cargas pontuais do modelo SPC. Neste caso, os efeitos de polarização mútua soluto-solvente (interação de dispersão) que contribuem para o solvatocromismo com um deslocamento para o vermelho (comprimentos de ondas menores) não são levados em consideração e estimativas de deslocamentos solvatocrômicos maiores devem ser esperados para as propriedades espectroscópicas.

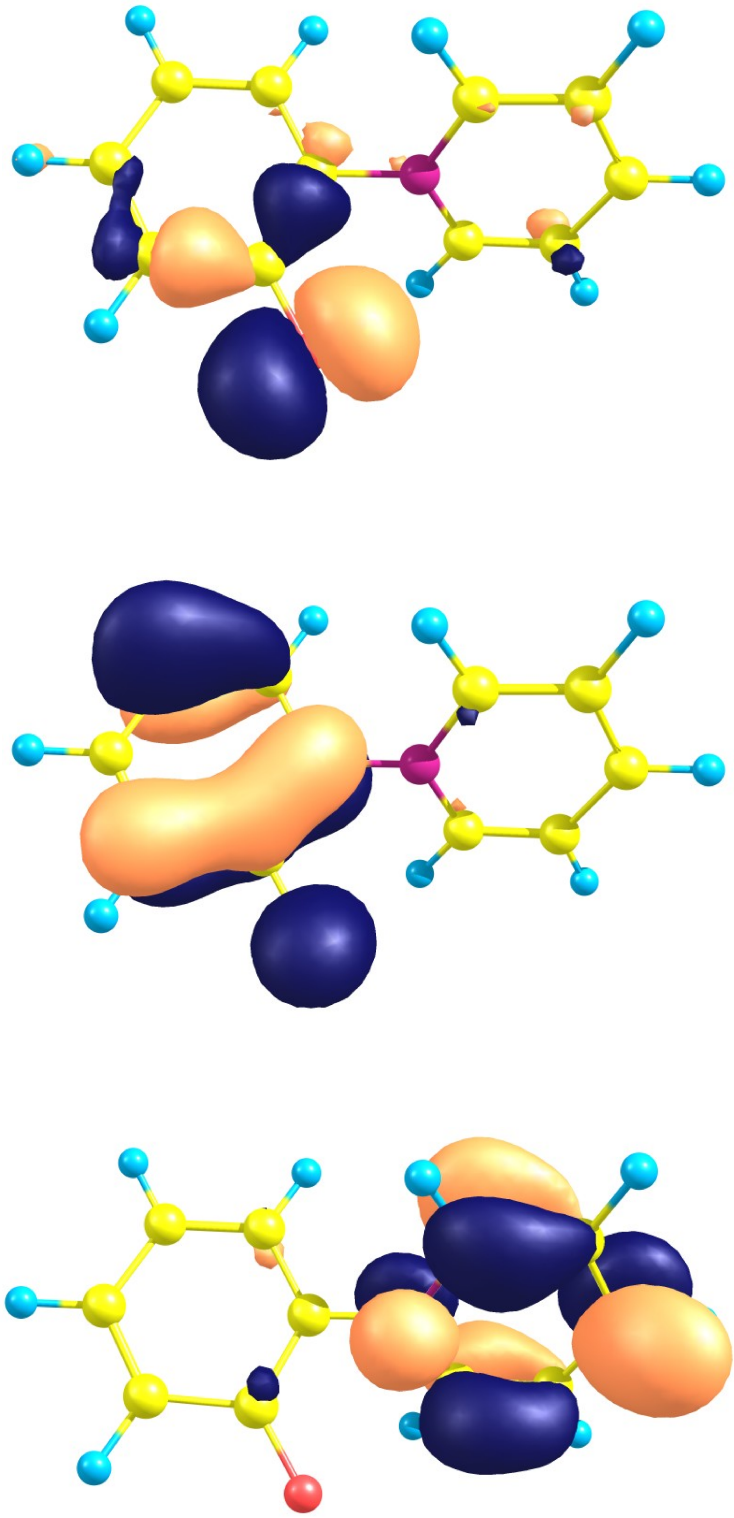

Figura 3.14 : Orbitais moleculares envolvidos nas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ da orto-betaína polarizada. Na seqüência HOMO-2, HOMO e LUMO.

Os resultados TD-DFT dão o primeiro estado excitado, tanto em água como em fase gasosa como um estado $\pi \rightarrow \pi^*$. O estado $n \rightarrow \pi^*$ é, em geral, o quarto estado excitado em fase gasosa e o quinto estado excitado em solução. Como podemos ver na figura 3.14, as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ envolvem a excitação HOMO→LUMO e a excitação HOMO-2→LUMO, respectivamente, e são caracterizados por transferência de carga do anel fenóxido e piridínico.

Na Tabela 3.3 são apresentados os resultados TD-BHandHLYP/6-311+G(2d,p) e TD-B3LYP/6-311+G(2d,p) convergidos estatisticamente para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos confôrmeros da orto-betaína em fase gasosa e em água para as situações não polarizada e polarizada. Podemos observar que a diferença de valores obtida com o modelo BHandHLYP [B3LYP] para essa transição entre os ângulos de 0° e 90° é de 0,82 eV [0,94 eV].

Tabela 3.3 : Energias de excitação $\pi \rightarrow \pi^*$ (em eV) da orto-betaína obtidas com os métodos TD-BHandHLYP/6-311+G(2d,p) e TD-B3LYP/6-311+G(2d,p). Os correspondentes comprimentos de onda (em nm) estão entre parênteses.

Ângulo	Fase gasosa		Não Polarizado		Polarizado	
	BHandHLYP	B3LYP	BHandHLYP	B3LYP	BHandHLYP	B3LYP
0°	2,64 [470]	2,31 [537]	2,98 [417]	2,54 [487]	3,22 [384]	2,75 [451]
7,5°	2,60 [476]	2,23 [556]	2,99 [415]	2,52 [492]	3,29 [377]	2,78 [446]
15°	2,56 [484]	2,17 [571]	2,96 [418]	2,48 [500]	3,28 [378]	2,72 [456]
22,5°	2,51 [493]	2,09 [590]	2,95 [421]	2,43 [511]	3,29 [377]	2,70 [459]
30°	2,46 [505]	2,02 [614]	2,98 [416]	2,42 [511]	3,25 [381]	2,64 [470]
37,5°	2,39 [519]	1,94 [639]	2,95 [420]	2,36 [525]	3,25 [381]	2,62 [473]
45°	2,31 [536]	1,84 [674]	2,88 [430]	2,26 [549]	3,28 [378]	2,59 [479]
52,5°	2,22 [559]	1,71 [725]	2,91 [427]	2,22 [559]	3,33 [372]	2,57 [482]
60°	2,11 [587]	1,56 [795]	2,88 [430]	2,12 [584]	3,36 [369]	2,54 [488]
67,5°	1,99 [622]	1,35 [918]	3,00 [413]	2,13 [581]	3,37 [367]	2,48 [500]
75°	1,87 [663]	1,08 [1148]	3,05 [406]	2,08 [595]	3,36 [369]	2,43 [510]
82,5°	1,80 [690]	0,84 [1476]	3,16 [392]	2,13 [583]	3,44 [360]	2,45 [506]
90°	1,82 [681]	0,91 [1363]	3,09 [401]	2,08 [596]	3,47 [357]	2,43 [510]

A figura 3.15 mostra como variam em função do ângulo de torção as energias dessa transição. Em fase gasosa, ambos os modelos indicam que os valores das energias decrescem monotonicamente à medida em que se aumenta o ângulo de torção, alcançando um valor mínimo para o ângulo de 82,5°. As mudanças conformacionais afetam drasticamente os valores das energias.Diferentemente, os modelos predizem para essa transição em água

dependências angulares em direções opostas. Os cálculos BHandHLYP [B3LYP] mostram um leve crescimento [decrescimento] monotônico para ângulos diedrais maiores. Para os ângulos de 0° e 90° a diferença entre os valores para essa transição obtida com o modelo BHandHLYP [B3LYP] é de 0,24 eV [0,28 eV], indicando que esta transição em água é menos afetada pelo ângulo de torção.

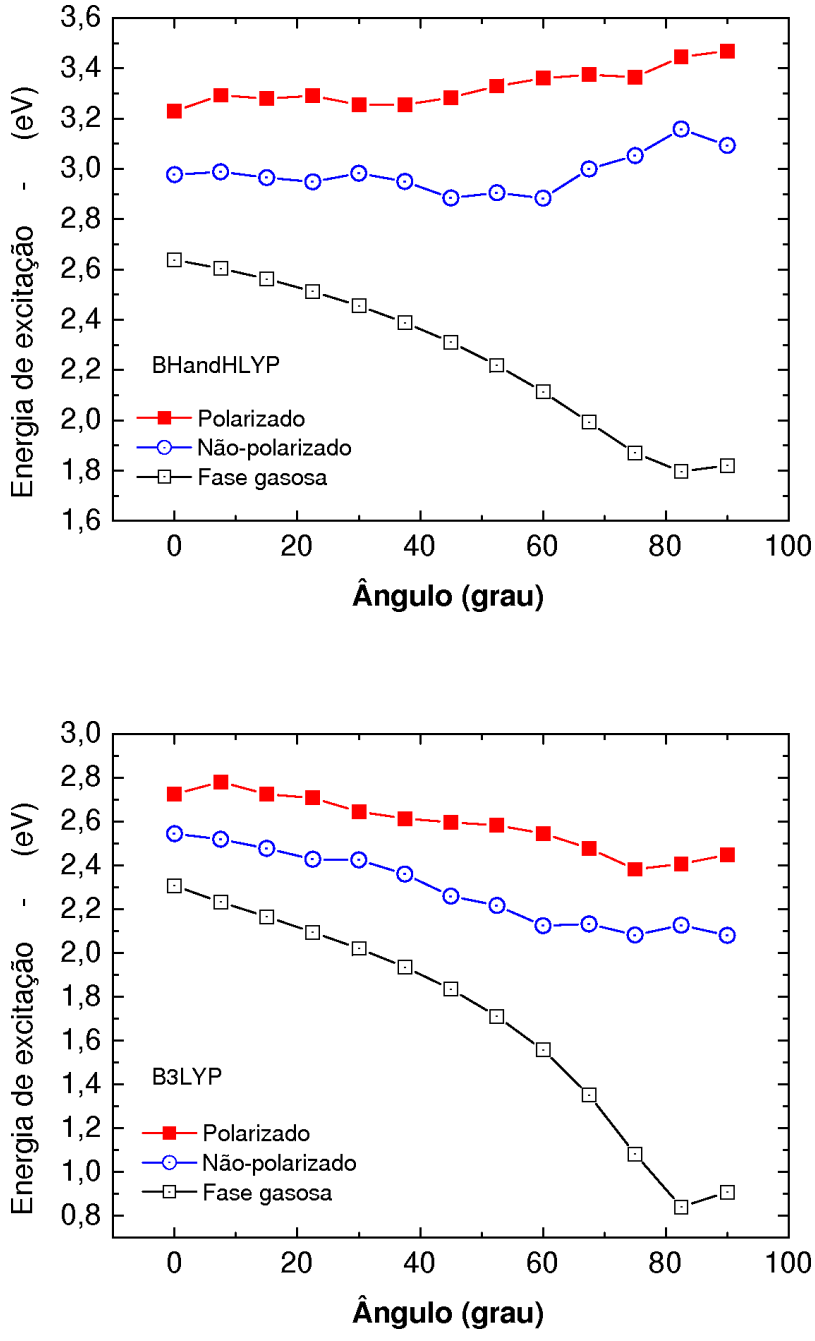

Figura 3.15 : Energias de excitação $\pi \rightarrow \pi^*$ da orto-betaína obtidas com os métodos TD-BHandHLYP/6-311+G(2d,p) e TD-B3LYP/6-311+G(2d,p)

A dependência angular do estado $n \rightarrow \pi^*$ em fase gasosa e em água apresenta um comportamento complexo quando comparado com o estado $\pi \rightarrow \pi^*$. Os cálculos TD-BHandHLYP mostram que, em fase gasosa, o estado $n \rightarrow \pi^*$ sofre inversões de estados excitados em virtude da variação do ângulo de torção entre os anéis. Para os ângulos de 0° e 7,5° ele é caracterizado como o segundo estado excitado. À medida em que se aumenta o ângulo de torção, ele migra para o terceiro estado excitado para o ângulo de 15°, alcança o quarto estado excitado para o ângulo de 37,5° e permanece como quarto estado excitado em fase gasosa para ângulos maiores do que 37,5°. Para a situação em que a orto-betaína está polarizada, o estado $n \rightarrow \pi^*$ se apresenta como quarto estado excitado para os ângulos menores do que 52,5° e desloca-se para o quinto estado excitado quando a variação angular atinge 52,5°, exibindo contribuições do sexto e sétimo estados excitados para ângulos maiores do que 60°. Para os confôrmeros cujos ângulos são de 82,5° e 90°, o estado $n \rightarrow \pi^*$ é encontrado com intensidades praticamente idênticas no quinto e sexto estados excitados. Essas variações refletem, agora, não somente mudanças conformacionais, mas também os efeitos da polarização da molécula em meio solvente.

Os valores absolutos das energias de transição obtidos nos cálculos TD-DFT mostram ainda que a contribuição da polarização do soluto pode ter um papel crucial na determinação de resultados realistas para o espectro de absorção da orto-betaína em solução aquosa [20]. As tabelas 3.4 e 3.5 mostram os valores absolutos das energias de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ da orto-betaína nas situações polarizada não polarizada e os resultados experimentais. Podemos observar que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ sofre um aumento de 17% comparada com a situação polarizada enquanto que para a transição $n \rightarrow \pi^*$ esse aumento é de 13%. Estes resultados revelam que a inclusão dos efeitos de polarização é particularmente importante para a descrição quantitativa da energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Já a transição $n \rightarrow \pi^*$, que envolve um orbital molecular mais localizado, é menos afetada pela polarização do soluto. Note que os valores experimentais das energias de excitação são bem reproduzidas pelo modelo teórico TD-BHandHLYP para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ após a inclusão dos efeitos

Tabela 3.4 : Valores absolutos das energias de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (em eV) da orto-betaína obtidas com os funcionais BHandHLYP e B3LYP para as situações não polarizada e polarizada para o confôrmero de 60°.

	Fase Gasosa	Fase Líquida	
		Não polarizado	Polarizado
BHandHLYP	2,46	2,88	3,36
B3LYP	2,02	2,12	2,55
Experimental	2,35	3,28	

Tabela 3.5 : Valores absolutos das energias de transição $n \rightarrow \pi^*$ (em eV) da orto-betaína obtidas com os funcionais BHandHLYP e B3LYP para as situações não polarizada e polarizada para o confôrmero de 60°.

	Fase Gasosa	Fase Líquida	
		Não polarizado	Polarizado
BHandHLYP	3,97	4,50	5,07
B3LYP	3,46	3,71	3,97
Experimental	2,35	3,28	

de polarização. Para o soluto polarizado, por exemplo, o modelo TD-BHandHLYP [B3LYP] dá resultado para essa energia superestimado [subestimado] em apenas 0,08 eV [0,73 eV], quando comparado com o resultado experimental. Isto corrobora estudos anteriores [47–49] onde o comportamento assintótico incorreto da parte de troca do funcional B3LYP fica evidenciado na descrição qualitativa das energias de transição com transferência de carga.

A tabela 3.6 mostra os deslocamentos solvatocrômicos obtidos com os modelos BHandHLYP e B3LYP para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

Tabela 3.6 : Deslocamentos solvatocrômicos para as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ (em eV) da orto-betaína obtidas com os funcionais BHandHLYP e B3LYP para as situações não polarizada e polarizada.

	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$	
	Não polarizado	Polarizado	Não polarizado	Polarizado
BHandHLYP	0,43	0,90	0,53	1,10
B3LYP	0,10	0,52	0,25	0,51
Experimental		0,94		

Os resultados não polarizados obtidos para esses deslocamentos são pequenos, indicando que os efeitos de polarização do soluto são também muito importantes para a descrição realista dos deslocamentos espectrais. Os resultados baseados nos cálculos TD-BHandHLYP para o deslocamento solvatocrômico da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ na situação polarizada é de 0,90 eV, em muito bom acordo com o resultado experimental de 0,94 eV. Para esta transição o modelo TD-B3LYP dá o valor correspondente de 0,52 eV, que é um resultado con-

sideravelmente subestimado. É interessante estimar a contribuição da mudança geométrica em água para o deslocamento solvatocrômico dessa transição. Comparando os resultados TD-BHandHLYP obtidos em água, para os ângulos de 30° e 60°, temos um deslocamento solvatocrômico de 0,11 eV. Assim, a modificação conformacional representa cerca de 12% do deslocamento solvatocrômico da transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Embora o deslocamento espectral da transição $n \rightarrow \pi^*$ esteja em boa concordância com o experimento, devemos ressaltar que os valores teóricos para as energias de transição $n \rightarrow \pi^*$ com os modelos TD-DFT são muito maiores do que os valores experimentais correspondentes. Isto é uma forte indicação que a transição $n \rightarrow \pi^*$ não é atribuída aqui como a envolvida no deslocamento solvatocrômico da orto-betaína em água. Isto está também em contraste com resultados anteriores para o deslocamento solvatocrômico da orto-betaína polarizada obtido usando o modelo INDO/CIS e relacionado com a transição $n \rightarrow \pi^*$ [20, 21].

Conclusões

Neste trabalho analisamos as propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas da molécula de orto-betaína em fase gasosa e em água em função do ângulo de torção entre os anéis fenóxido e piridínico. Utilizamos a metodologia seqüencial que combina simulações clássicas de Monte Carlo com cálculos de Mecânica Quântica para simular o ambiente molecular composto de uma molécula de orto-betaína e 900 moléculas de água.

Como estrutura conformacional mais estável para a molécula de orto-betaína em água, nossos cálculos teóricos confirmaram o resultado de trabalhos anteriores que indicavam o confôrmero cujo ângulo entre os anéis é de 60°. Cálculos MP2/cc-pVDZ mostraram que o momento de dipolo sofreu alteração significativa ao se considerar a polarização do soluto. Para o confôrmero mais estável seu valor é 12,2 D, revelando um aumento de 49% em relação à fase gasosa. O número médio de ligações de hidrogênio que a molécula de orto-betaína faz com as moléculas de água aumenta de 1,82 na situação não polarizada para 3,25 no caso polarizado.

Cálculos TD-BHandHLYP/6-311+G(2d,p) [TD-B3LYP/6-311+G(2d,p)] foram realizados para determinar as energias de excitação e os resultados mostraram um deslocamento solvatocrômico, em relação à fase gasosa, de 0,90 eV [0,52 eV] para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da orto-betaína polarizada em água. Nossos resultados estão muito bom acordo quando comparados com o valor obtido experimentalmente de 0,94 eV, o que nos leva a concluir que a inclusão dos efeitos da polarização do soluto é imprescindível para a descrição realista das transições eletrônicas da orto-betaína em meio solvente.

Por último, o funcional BHandHLYP, utilizado para modelar o potencial de troca-correlação na Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo, se mostrou muito eficiente para descrever as transições eletrônicas da orto-betaína em água, em face da deficiência do funcional mais utilizado atualmente, o B3LYP, que apresenta um comportamento

assintótico incorreto, fazendo com que ele não descreva de maneira apropriada as transições eletrônicas em processos nos quais ocorra transferência de carga.

Referências Bibliográficas

[1] J. G Kirkwood. J. Chem. Phys., **2**, 351, 1934.

[2] L. Onsager. J. Am. Chem. Soc., **58**, 1486, 1936.

[3] S. Miertuš, E. Scrocco, e J. Tomasi. J. Chem. Phys., **55**, 117, 1981.

[4] R. Car e M. Parrinello. Phys. Rev. Lett., **55**, 2471, 1985.

[5] N. H. Morgon e K. Coutinho [Eds]. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.

[6] M. P. Allen e D. J. Tildesley. Computer Simulation of Liquids. Oxford, New York, 1989.

[7] K. Coutinho e S. Canuto. Adv. Quantum Chem., **28**, 89, 1997.

[8] S. Canuto, K. Coutinho, e M. C. Zerner. J. Chem. Phys., **112**, 7293, 2000.

[9] C. Reichardt. Solvents and Solvent effects in Organic Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

[10] S. R. Marder, Beratan D. N, e L. T. Cheng. Science, **252**, 103, 1991.

[11] T. Ishida e P. J. Rossky. J. Phys. Chem. A., **105**, 558, 2001.

[12] W. L. Liptay. Chem 8(3), **8**, 177, 1969.

[13] C. Reichardt. Chem. Rev., **94**, 2319, 1994.

[14] H. C. Georg. Efeitos do Meio em Propriedades Conformacionais e Eletrônicas de Moléculas. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Física, USP, São Paulo, 2006.

[15] K. Wittel e S. P. McGlynn. Chem. Rev., **77**, 745, 1977.

[16] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, e F. Bohlmann. Justus Liebgis Ann. Chem., **661**, 1, 1963.

[17] C. Reichardt. Angew. Chem., **4**, 29, 1965.

[18] M. Caricato, B. Mennucci, e J. Tomasi. Mol. Phys., **104**, 875, 2006.

[19] D. González, O. Neilands, e M. C. Rezende. J. Chem. Soc. Perkin Trans., **2**, 713, 1999.

[20] T. L. Fonseca, K. Coutinho, e S. Canuto. Chem. Phys., **349**, 109, 2008.

[21] M. Z. Hernandes *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys., **6**, 2088, 2004.

[22] J. Ridley e M. C. Zerner. Theor. Chim. Acta, **32**, 111, 1973.

[23] M. C. Zerner. INDO, A Semi-empirical Program Package. University of Florida, FL, USA, 2000.

[24] N. A. McDonald, H. A. Carlson, e W. L. Jorgensen. J. Phys. Org. Chem., **10**, 563, 1997.

[25] H. C. Georg, K. Coutinho, e S. Canuto. J. Chem. Phys., **126**, 034507, 2007.

[26] I. N. Levine. Quantum Chemistry. Prentice Hall, New Jersey, 4th ed., 1991.

[27] M. A. Castro. A Aproximação de Hartree-Fock. Notas de Aula. Universidade Federal de Goiás, 1999.

[28] S. Gasiorowicz. Física Quântica. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.

[29] A. Szabo e N. S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory. Dover Publications, New York, 1996.

[30] C. C. J. Roothaan. Rev. Mod. Phys., **26**, 69, 1951.

[31] P. O Lowdin. Adv. Chem. Phys., **2**, 207, 1959.

[32] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, e F. Laloë. Quantum Mechanics, vol 2. J. Willey, New York, 1977.

[33] C. Møller e M. S. Plesset. Phys. Rev., **46**, 618, 1934.

[34] M. J. Frish *et al.* Gaussian 03, Revision C2. Gaussian, Inc. Products, Pittsburgh, PA, USA, 2004.

[35] T. Ziegler. Chemical Reviews, **91**, 651, 1991.

[36] R. G. Parr e W. Yang. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, New York, vol 16, 1989.

[37] W. Koch e M.C. Holthausen. Chemist's Guide to Density Functional Theory. Willey-VCH, Weinheim, 2nd ed, 2001.

[38] P. Hohenberg e W. Kohn. Phys. Rev. B, **136**, B864, 1964.

[39] Stephens *et al.* J. Chem. Phys., **98**, 11623, 1994.

[40] C. Lee, W. Yang., e R. G. Parr. Phys. Rev. B, **37**, 785, 1988.

[41] D. Jacquemin *et al.* J. Chem. Phys., **126**, 144105, 2007.

[42] E. Runge e E. K. U. Gross. Phys. Rev. Lett., **52**, 997, 1984.

[43] M. A. L. Marques e E. K. U. Gross. Annu. Rev. Phys. Chem., **55**, 427, 2004.

[44] F. Furche *et al.* J. Am. Chem. Soc., **122**, 1717, 2000.

[45] T. Yanai *et al.* Chem. Phys. Lett., **393**, 51, 2004.

[46] R. van Leeuwen e E. J. Baerends. Phys. Rev. A, **49**, 2421, 1994.

[47] D. J. Tozer *et al.* Mol. Phys., **97**, 859, 1999.

[48] A. Dreuw, J. L. Weisman, e M. Head-Gordon. J. Chem. Phys., **119**, 2943, 2003.

[49] S. Grimme e M. Parax. ChemPhysChem, **3**, 292, 2003.

[50] A. Dreuw e M. Head-Gordon. J. Chem. Phys., **126**, 4007, 2004.

[51] A. D. Becke. J. Chem. Phys., **98**, 5648, 1988.

[52] Y. Tawada *et al.* J. Chem. Phys., **120**, 8425, 2004.

[53] L. E. Reichl. A Modern Course in Statistical Physics. John Wiley & Sons, InC, New York, 1998.

[54] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, e S. Canuto. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos. Livraria da Física, São Paulo, 2004.

[55] K. Coutinho. Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos. Livro de Resumos da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, pp. 48-73, 2000.

[56] K. Coutinho e S. Canuto. DICE: A Monte Carlo program for molecular liquid simulation. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2003.

[57] N. Metropolis *et al.* J. Chem. Phys., **21**, 1087, 1953.

[58] J. E. Lennard-Jones. Physica, **4**, 957, 1937.

[59] N. S. Gingrich. Rev. Mod. Phys., **15**, 90, 1943.

[60] S. Canuto, K. Coutinho, e D. Trzesniak. Adv. Quantum Chem., **41**, 161, 2002.

[61] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, e J. Tirado-Rives. J. Am. Chem. Soc., **118**, 11225, 1996.

[62] W. L. Jorgensen e T. B. Nguyen. J. Comput. Chem., **14**, 195, 1993.

[63] W. L. Jorgensen, J. M. Briggs, e M. L. Contreras. J. Phys. Chem., **94**, 1683, 1990.

[64] C. M. Breneman e K. B. Wiberg. J. Comp. Chem., **11**, 361, 1990.

[65] H. J.C. Berendsen *et al.* Intermolecular Forces. B. Pullman. Reidel, Dordrecht, p.331, 1981.

[66] C. Chatfield. The analysis of Time Series. An Introduction. 3rd ed. Chapman and Hall, London, England, 1994.

[67] H. C. Georg, K. Coutinho, e S. Canuto. J. Braz. Chem. Soc., **123**, 124307, 2005.