



Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física

ANDRÉS MEDINA HERRERA

**Estrutura eletrônica da amino- e
dimetilamino-benzonitrila em meio
usando métodos híbridos de
QM/MM**

Orientador: Prof. Dr. Herbert de Castro Georg

Goiânia
2015

ANDRÉS MEDINA HERRERA

**Estrutura eletrônica da amino- e
dimetilamino-benzonitrila em meio
usando métodos híbridos de
QM/MM**

Orientador: Prof. Dr. Herbert de Castro Georg

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de pesquisa: Física Atômica e Molecular,
Física Computacional

Orientador: Prof. Dr. Herbert Georg de Castro

Goiânia
2015

Dedico este trabalho a minha noiva Angélica Marcela Castillo Paz.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço à toda minha família, pelo apoio e incentivo que vem tendo durante minha vida. Agradeço ao meu pai Heriberto Medina, à minha mãe Gloria Inés Herrera Naranjo e a meus irmãos, Alfonso Medina, Olga Medina, Aldolfo Medina, Andrea Medina e Adrian Medina, porque sempre encontro neles palavras que ajudam a continuar e não desistir.
- Agradeço ao professor Dr. Herbert Georg de Castro pela orientação e pela paciência para ensinar.
- Agradeço aos meus amigos Brasileiros, do Instituto de Física pelo apoio que deram para mim, de alguma ou outra forma. Agradeço a todos meus amigos da sala 223, em especial, Emanuel Melo, Leandro Tolentino, Andesson Nascimento e Ana lúvia pelo incentivo na física e ajuda com o português.
- Agradeço a meus amigos Colombianos que conheci em Brasil pela motivação, e em especial a Oscar Ramírez por todas as palavras de incentivo nos tempos difíceis.
- Agradeço ao Instituto de Física e à CAPES.
- Agradeço a Deus, pela imensa graça para comigo.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e eletrônicas do estado fundamental das moléculas amino-benzonitrila (ABN) e dimetilamino-benzonitrila (DMABN), isoladas e em diferentes meios solventes. Foram realizadas simulações computacionais das moléculas em diferentes meios como, ciclohexano, diclorometano, acetonitrila e água. O método de estrutura eletrônica MP2 (Møller-Plesset em segunda ordem de perturbação) foi usado para fazer os cálculos quânticos. Para o estudo das moléculas em meio foi utilizado o método híbrido QM/MM sequencial combinado com o método de gradiente de energia livre. A dupla fluorescência para este tipo de moléculas é um processo que tem sido bastante estudado, mas ainda não está bem esclarecido qual é o causador do processo.

Foram realizadas as otimizações das moléculas em estado isolado e nos diferentes meios, para determinar a estrutura do estado fundamental. No caso da molécula de DMABN a otimização foi feita tanto em temperatura ambiente como em baixas temperaturas, próximas do ponto de fusão dos solventes.

Foram estudados pontos de mínimo e alguns estados de transição dessas moléculas associados à piramidalização ou à rotação do grupo amino. Os resultados mostram que essas moléculas são piramidais quando isoladas, e que em meio polar elas se tornam menos piramidais. A rotação do grupo amino é desfavorável em ambas as moléculas, aumentando esse efeito em meios polares.

Palavras - chave: Transferência de carga, otimização estrutural, simulação computacional, gradiente de energia livre.

ABSTRACT

In this research we studied the structural and electronic properties of the ground state of molecules amino-benzonitrile (ABN) and dimethylamino-benzonitrile (DMABN), isolated and in different solvents. We performed computer simulations of those molecules in different solvents as cyclohexane, dichloromethane, acetonitrile and water. The structure electronic method MP2 (second order perturbation Møller-Plesset) was used to perform quantum calculations. To study the molecules in solvent we used the hybrid sequential QM/MM method combined with the free energy gradient method. The dual fluorescence to this type of molecules is a process that has been much studied but it is not well clarified that is the cause of the process.

We performed the optimization of the molecules in an isolated state and in different solvents to determine the ground state structure. In the case of the DMABN molecule the optimization was performed both at room temperature and at low temperature, near the melting point of the solvent.

We studied minimum energy point and some transition states of this molecules associated with the pyramidalization or the rotation of the amino group. The results showed that the molecules are pyramidal when they are isolated, and that in polar solvent they became less pyramidal. The rotation of amino group is unfavored in both molecules, increasing this effect in polar solvents.

Key words: Charge transfer, structural optimization, computer simulation, free energy gradient.

LISTA DE ABREVIATURAS

ABN:	Amino-Benzonitrila
DMABN:	Dimetilamino-Benzonitrila
MP2:	Møller-Plesset em segunda ordem de Pertubação
CT:	Transferência de Carga
ICT:	Transferência de Carga Intramolecular
LE:	Estado Localmente Excitado
TICT:	Transferência de Carga Intramolecular por Rotação
WICT:	Transferência de Carga Intramolecular por <i>Wagging</i>
PICT:	Transferência de Carga Intramolecular Planar
RICT:	Transferência de Carga Intramolecular por Rehibridização
PES:	Superfície de Energia Potencial
MO:	Orbitais Moleculares
SD:	Determinante de Slater
MBPT:	Teoria de Pertubação de Muitos Corpos
DFT:	Teoria do Funcional da Densidade
LDA:	Aproximação de Densidade Local
GGA:	Aproximação de Gradiente Generalizado
DM:	Dinâmica Molecular
MC:	Monte Carlo
PCM:	Modelo Contínuo Polarizável
SCRF:	Campo de Reação Auto-Consistente
COSMO:	<i>Conductor-like Screening Model</i>
IEF:	Formalismo de Funções Integrais
ASEC:	Média Configuracional Eletrostática do Solvente
ASEP:	Potencial Eletrostático Médio do Solvente
FES:	Hiper-Superfície de Energia Livre
FEG:	Gradiente de Energia Livre
MFA:	Aproximação de Campo Médio

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	17
Capítulo 2: Métodos de primeiros princípios de estrutura eletrônica	23
2.1 O Método de Hartree-Fock	27
2.2 O Método Møller Plesset MP2	30
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	32
2.3.1 DFT dependente do tempo (TD-DFT)	36
Capítulo 3: Simulação computacional	39
3.1 Introdução	39
3.2 Monte Carlo	41
Capítulo 4: Modelos para tratamento do meio solvente	47
4.1 Modelos Contínuos de Solvente	47
4.2 Modelos Discretos de Solvente	50
4.2.1 Métodos de Mecânica Quântica (QM)	50
4.2.2 Potencias Empíricos	51
4.2.3 Método Híbrido QM/MM	52
Capítulo 5: Resultados das moléculas isoladas	57
5.1 ABN	57
5.1.1 Estrutura geométrica	57
5.1.2 Distribuição de carga	61
5.1.3 Excitações eletrônicas	63
5.2 DMABN	67
5.2.1 Estrutura geométrica	67
5.2.2 Distribuição de carga	70
5.2.3 Excitações eletrônicas	72
Capítulo 6: Resultados das moléculas em meio	77
6.1 Procedimentos utilizados nas otimizações em meio	77
6.2 ABN	79

6.2.1	Estrutura geométrica	79
6.2.2	Distribuição de carga	97
6.2.3	Excitações eletrônicas	98
6.3	DMABN	99
6.3.1	Estrutura geométrica	99
6.3.2	Distribuição de carga	108
6.3.3	Excitações eletrônicas	109
Capítulo 7: Conclusões e Perspectivas		111
APÊNDICES		113
Apêndice A: Valor médio do hamiltoniano eletrônico H_e		115
Apêndice B: Minimização do funcional de energia		119
Apêndice C: Método variacional		123
C.1	Método Variacional	123
Apêndice D: Teoria de perturbação		125
D.1	Teoria Pertubação de Rayleigh-Schrödinger	125
D.1.1	A Primeira Correção da Energia	126
D.1.2	A Primeira Correção da Função de Onda	127
D.1.3	A Segunda Correção da Energia	127
Apêndice E: Primeira correção de energia		129
E.1	Primeira Correção de Energia	129

INTRODUÇÃO

Os processos de transferência de carga são processos fotofísicos e fotoquímicos importantes, tanto em química quanto em biologia, como a fotossíntese ou a degradação de componentes contaminantes em superfícies ou fluidos. A transferência de carga ocorre tanto no estado fundamental quanto no estado excitado da molécula. O primeiro a desenvolver uma teoria foi Mulliken na década de 60 [1–3], que introduz o conceito de transferência de carga (CT, *Charge Transfer*), o qual consiste na transferência de um elétron de um grupo doador D a um receptor A devido a uma excitação direta. Existe um tipo de transferência intramolecular de carga, (ICT, *Intramolecular Charge Transfer*) que é produzido em moléculas com grupo doador-receptor unidos por ligação química (ver figura 1.1), como é o caso da molécula 4-(N,N-dimetilamino) benzonitrila (DMABN).

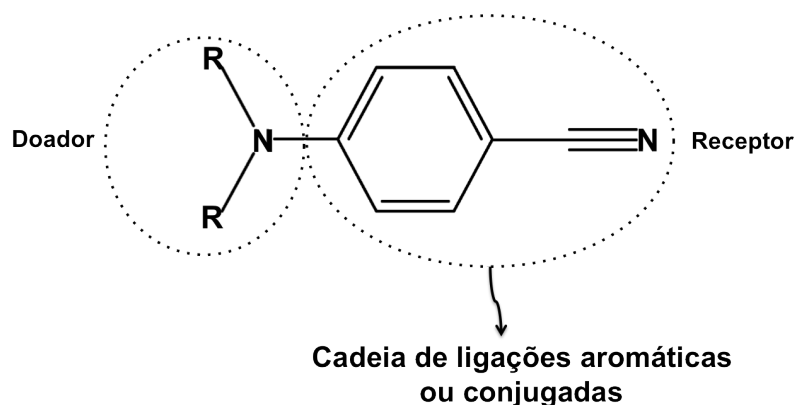


Figura 1.1: Representação esquemática de aminobenzonitrilas com grupo doador e receptor.

Neste trabalho estamos interessados em estudar a estrutura do DMABN no estado fundamental e em meios de diferentes polaridades. Há um grande interesse no entendimento da estrutura dessa molécula desde a década de 60, quando Lippert et al. descobriram que ela exibe dupla fluorescência [4], o que é um fenômeno muito interessante tanto de ponto de vista teórico quando do ponto de vista prático. A relação entre as

intensidades das duas bandas depende da polaridade do meio e em algumas situações a segunda banda é suprimida totalmente. Por isso o DMABN (e diversas moléculas com estrutura semelhante) tem sido largamente empregados como sondas do ambiente em sistemas biomoleculares.

O espectro de fluorescência dessas moléculas mostra duas bandas: uma com um pequeno deslocamento de Stokes é associada a um estado localmente excitado (LE), e é conhecida como banda de fluorescência normal ou banda B; e uma segunda banda que aparece em um comprimento de onda maior que o anterior, que é denominada banda de fluorescência anômala ou banda A, associada a um estado de transferência de carga (CT). Esse fenômeno depende fundamentalmente da energia relativa dos estados e da energia de ativação do processo que pode ser modificada com a polaridade do solvente. Um dos primeiros desenvolvimentos feitos por Lippert et al. [4] para explicar a dupla fluorescência de DMABN foi a reversão de estado, a qual considera dois estados excitados da molécula muito próximos, indicados na figura 1.2 como **A** e **B**. Onde em meios não polares **B** é o estado de menor energia, do qual origina a fluorescência. Enquanto a estabilização do estado **A** para meios polares, gera uma inversão em relação a estado **B**, ficando como o estado de menor energia, do qual a molécula emite.

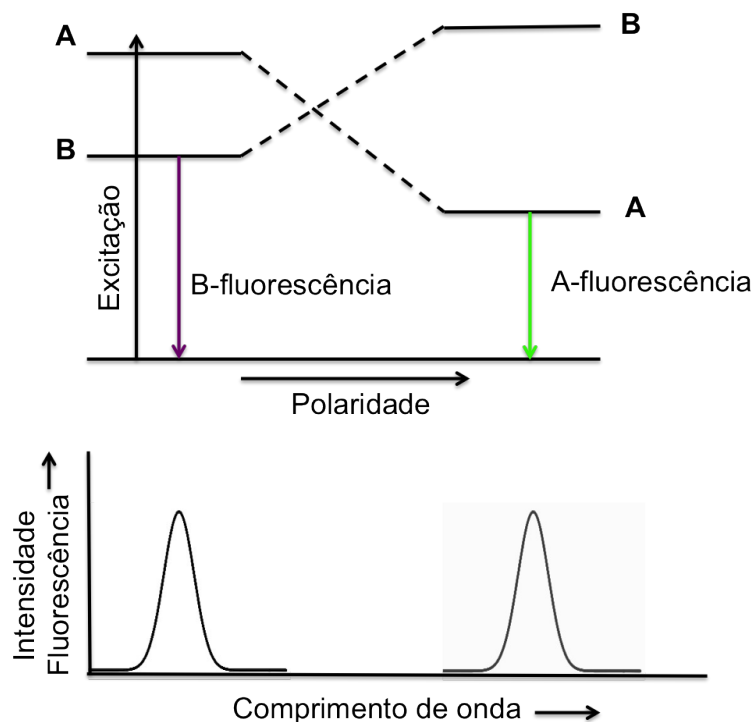


Figura 1.2: Representação esquemática do primeiro modelo para tentar explicar a dupla fluorescência de moléculas com grupo doador e receptor.

Em 1973 Grabowski et al. [5] estudaram o comportamento de estados eletrônicos excitados da molécula de DMABN. Observando mudanças fotofísicas, concluíram que a transferência de carga deve ocorrer mediante uma distorção geométrica. Eles propuseram um mecanismo em que esse processo é causado por uma torção (twist) ou rotação do grupo amino e chamaram esse mecanismo de TICT (*Twisted Intramolecular Charge Transfer*)[6, 7]. Em consequência, obtém-se uma geometria que está distorcida com as duas partes da molécula (doador e receptor) perpendicularmente entre si. Foi necessário um modelo que envolvesse uma mudança estrutural da molécula, para explicar as observações experimentais que se sabia de uma família de moléculas relacionadas [8, 9].

Em 1992, Zachariasse et al. observaram que várias moléculas derivadas do DMABN exibiam dupla fluorescência mesmo em meios não polares [10]. Eles propuseram um outro mecanismo onde se pressupõe que o grupo amino esteja inicialmente planar, ou seja, o átomo de nitrogênio com hibridização sp^2 , e que o estado ICT é alcançado através da piramidalização (*wagging*) do grupo amino, ou seja, mudando a hibridização para sp^3 . Gorse e Pesquer [11] posteriormente denominaram esse mecanismo de WICT (*Wagged Intramolecular Charge Transfer*) [12].

Já em 1996, Zachariasse et al. realizaram estudos de fluorescência de outros compostos [13] e propuseram outro mecanismo, contrário ao WICT, em que se assume que a molécula esteja inicialmente com o grupo amino piramidal (nitrogênio sp^3) e o estado ICT é alcançado através da planarização do grupo amino (nitrogênio sp^2). Esse mecanismo é denominado PICT (*Planar Intramolecular Charge Transfer*) [14–16]. Na figura 1.3 são apresentados as representações esquemáticas dos três processos explicados anteriormente.

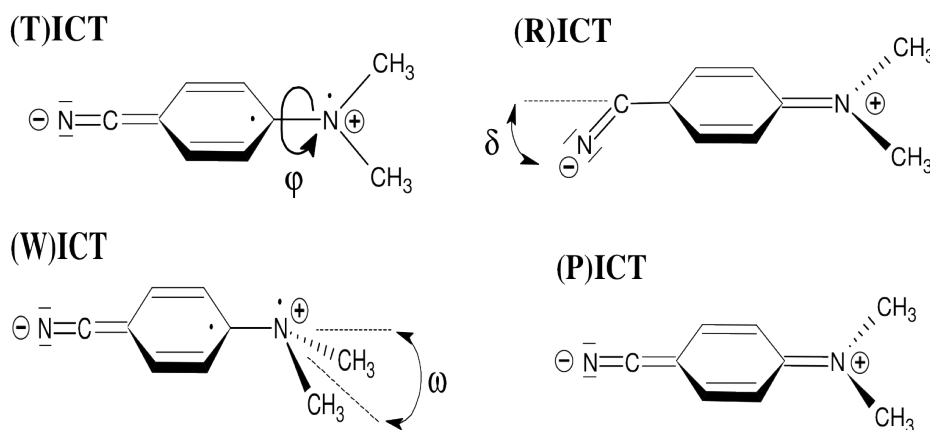


Figura 1.3: Esquema dos principais processos usados para explicar a transferência de carga no DMABN.

Por fim, um outro mecanismo foi proposto em 1996 por Sobolewski e Domcke [17, 18] através de estudos dos estados excitados do DMABN e derivados através de cálculos de primeiros princípios. Seus resultados sugerem um outro mecanismo onde o estado ICT é alcançado através da re-hibridização do carbono do grupo ciano. O carbono inicialmente sp passaria para uma hibridização sp^2 com o dobramento da ligação $C\equiv N$. Esse mecanismo foi denominado RICT (*Rehybridized Intramolecular Charge Transfer*)[19]. Essa possibilidade já havia sido cogitada anteriormente no estudo de 1973 de Grabowski et al.[5]. Estudos recentes tanto experimentais como teóricos mostram dados que reforçam a ideia de que os processos TICT, WICT e PICT são os mais prováveis mecanismos responsáveis pela transferência de carga na molécula, deixando de lado o RICT [12–16, 20].

Apesar de haver muitos estudos teóricos da estrutura eletrônica desses sistemas, tanto no estado fundamental quando nos primeiros estados excitados, estudos teóricos dessas moléculas em meio são escassos e os poucos que existem utilizam modelos contínuos para representar o meio em que a molécula se encontra. O estudo dessas moléculas em meio é importante para elucidar esse fenômeno e, dada a forte dependência da dupla fluorescência com o tipo de meio, é necessária uma abordagem mais sofisticada que modele o ambiente com detalhe microscópico.

Mais recentemente, em 2013 e 2014, Catalán, através de estudos de fluorescência do DMABN em meios altamente polares [8, 20], observou a existência de dois estados diferentes produzidos pela excitação do DMABN. Assim como é observado na figura 1.4, com a diminuição da temperatura nos diferentes meios solvente, como 1-clorobutano e diclorometano.

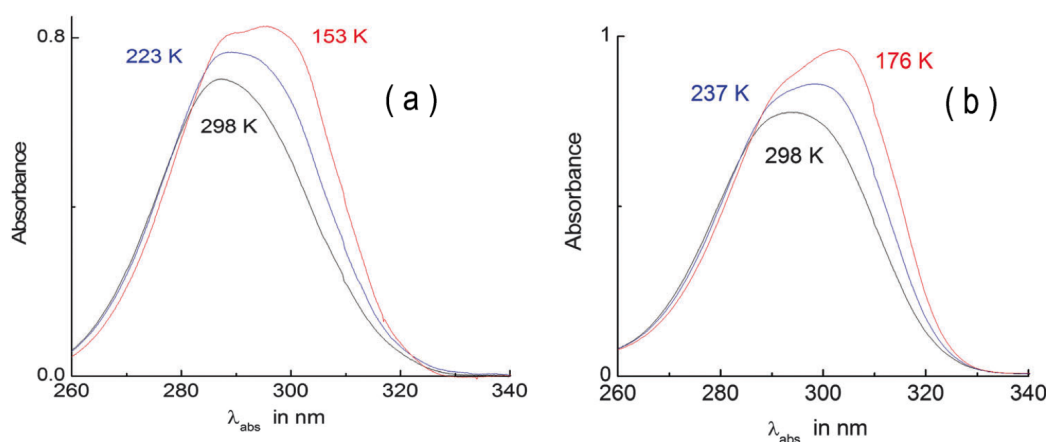


Figura 1.4: Espectro de absorção UV do DMABN em (a) 1-clorobutano e (b) diclorometano, para diferentes temperaturas. Figura extraída da referência [20].

Para tentar explicar o efeito Catalán fez o espectro de excitação de fluorescência com a diminuição da temperatura, onde é observado duas bandas de absorção em temperaturas próximas da temperatura de fusão de cada solvente (ver figura 1.5), o que leva a pensar que se tem duas espécies absorvendo em diferentes frequências.

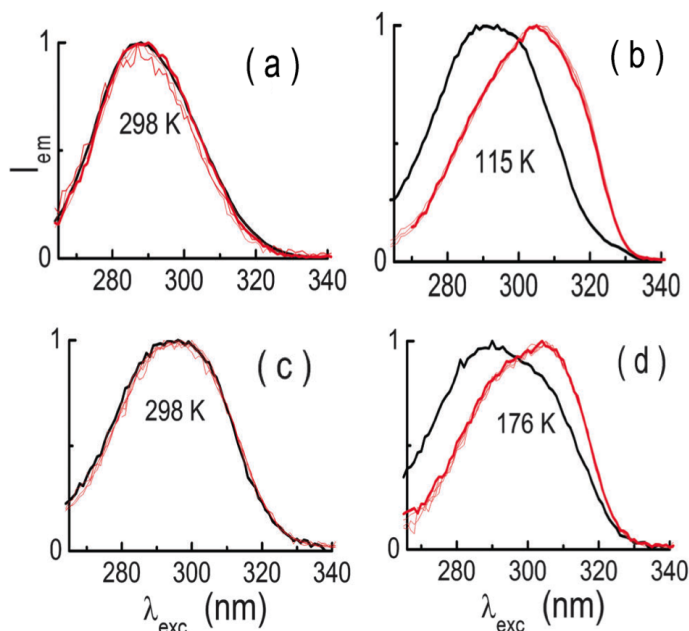


Figura 1.5: Espectro de excitação de fluorescência do DMABN normalizado, monitorado a 355 nm (curva preta) e 430, 450, 470 e 510 nm (curva vermelha). (a) 1-clorobutano à 298 K (b) 1-clorobutano à 115 K (c) diclorometano à 298 K e (d) diclorometano à 176 K. Figura extraída da referência [20].

Assim para explicar estes efeitos ele propôs então que em meios altamente polares, é possível que um estado CT seja ativado no estado fundamental e que haja excitação direta para o estado TICT do qual emitirá (ver figura 1.6). Essa proposta contraria o mecanismo já muito bem estabelecido onde a excitação sempre leva ao estado LE, a partir do qual a molécula pode emitir ou transitar para o estado CT e daí emitir. Para definir meios altamente polares, Catalán utiliza uma nova escala denominada SdP (*Solvent Dipolarity Scale*), a qual foi determinada por ele [21], onde a polaridade do solvente está definida em uma faixa de 0 a 1, sendo a fase gasosa o limite inferior com SdP= 0.0 e para dimetil sulfoxido (DMSO) com SdP= 1.0.

Ao reduzir a temperatura para próxima da temperatura de fusão, Catalán observou um aumento no valor de SdP de 0.54 para 1.01 no caso do 1-clorobutano e de 0.81 para 1.25 em diclorometano.

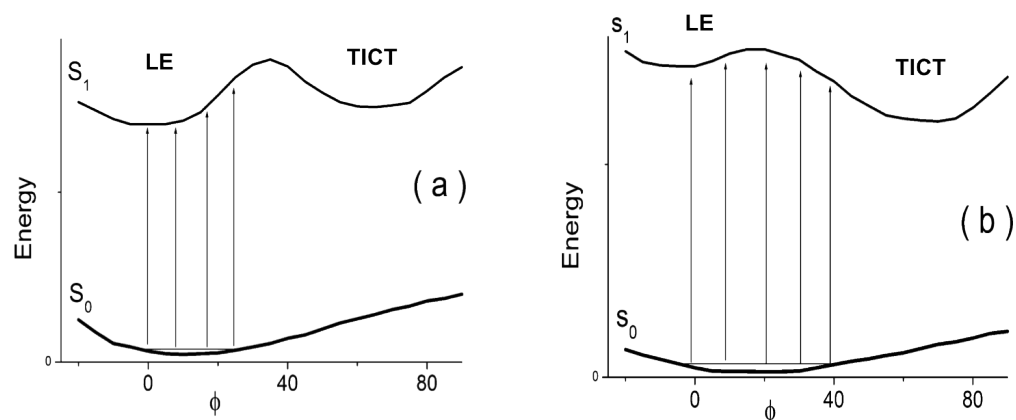


Figura 1.6: Diagrama fotofísico qualitativo do DMABN em meio apolar ($SdP = 0.0$) (a) e em meio polar ($SdP = 0.9$) (b), proposto por J. Catalán [20].

Esse estudo recente mostra que ainda não se conhece bem o comportamento dessas moléculas em meio solvente nem mesmo no estado fundamental. Esse fato, aliado à ausência de estudos teóricos mais precisos considerando apropriadamente o efeito de meio, nos motivou a realizar o estudo dessa molécula no estado fundamental, e por isso esse é o tema dessa dissertação.

Inicialmente iremos realizar o estudo da molécula de DMABN e também de ABN, por ser uma variante mais simples, para tentar entender o efeito da troca do grupo amino pelo dimetil-amino. Esse estudo será realizado primeiro com as moléculas em fase gasosa. Posteriormente iremos colocar as moléculas em vários meios de diferentes polaridades e estudar o efeito do meio na geometria e estrutura eletrônica das mesmas. Usando métodos híbridos de QM/MM em conjunto com o método de Gradiente de Energia Livre, pretendemos obter uma contribuição relevante para esclarecer a estrutura eletrônica desse tipo de sistema em meio.

MÉTODOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

A equação básica da física quântica não-relativista é conhecida como equação de Schrödinger, que em sua versão independente do tempo pode ser escrita como:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Onde \mathbf{H} é operador Hamiltoniano, E é a energia total e Ψ é a função de onda do sistema. Esta função de estado tem normalmente um número de variáveis independentes muito grande, pelo menos três variáveis por cada partícula que integra o sistema. Para sistemas moleculares esta equação ainda não tem uma solução exata, portanto, para encontrar uma solução faz-se necessário recorrer às aproximações, uma delas é conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer, a qual consiste em separar o movimento eletrônico do movimento nuclear. Para chegar a esta aproximação vamos partir do operador Hamiltoniano molecular não-relativístico, o qual pode ser escrito (unidades atômicas) como a energia cinética dos núcleos e dos elétrons mais a energia potencial,

$$\mathbf{H}_{\text{Tot}} = -\sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Onde:

$$r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|; \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|; \quad R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$$

$$\mathbf{H}_{\text{Tot}} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2.3)$$

Sendo T_n o operador de energia cinética nuclear, T_e a energia cinética dos elétrons, V_{ne} a energia potencial de atração dos núcleos com elétrons, V_{ee} a energia potencial de repulsão do elétrons e V_{nn} a energia de repulsão entre os núcleos. Portanto, fazendo uma

transformação para o centro de massa do sistema o Hamiltoniano total se separa em três termos, uma parte eletrônica, a parte cinética associada aos núcleos e um termo a mais chamado polarização de massa (mass-polarization), que aparece devido a impossibilidade de separar rigorosamente o movimento de centro de massa do movimento interno para um sistema com mais de duas partículas.

$$\mathbf{H}_{\text{Tot}} = T_n + H_e + H_{mp} \quad (2.4)$$

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad H_{mp} = -\frac{1}{2M_{\text{Tot}}} \left(\sum_A^N \nabla_A \right)^2.$$

Observando que o Hamiltoniano eletrônico só depende das posição dos núcleos, mas não de seus momentos, portanto, pode-se considerar que seja conhecido o conjunto completo de soluções $\Psi_i(r; R)$ para a equação eletrônica de Schrödinger, onde R denota posição nuclear e r as coordenadas eletrônicas.

$$H_e(r; R)\Psi_i(r; R) = E_i(R)\Psi_i(r; R) \quad i = 1, 2, 3 \dots \infty$$

A equação anterior está escrita para cada uma das posições dos núcleos, como a função de onda é completa deve atender as condições de ortonormalização.

$$\int \Psi_i(r; R)\Psi_i^*(r; R)dr = \delta_{ij} \quad \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = \delta_{ij}$$

Dado que a função de onda anterior é solução somente da parte eletrônica do Hamiltoniano total, é possível escrever a função de onda total em termos de uma combinação linear da seguinte forma:

$$\Psi_{\text{Tot}}(R, r) = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni}(R)\Psi_i(r; R) \quad (2.5)$$

Onde $\Psi_{ni}(R)$ são os coeficientes que só dependem das posições dos núcleos, porque uma pequena variação nas posições dos núcleos, faz que a parte eletrônica percebe uma nova perturbação devido à mudança de configuração, desta maneira, obtém-se informação do acoplamento entre os núcleos e os elétrons. Tomando a função de onda total e substituindo na equação (2.1) tem-se.

$$(T_n + H_e + H_{mp}) \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni}(R)\Psi_i(r; R) = E_{\text{Tot}} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni}(R)\Psi_i(r; R) \quad (2.6)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} (T_n + H_e + H_{mp})\Psi_{ni}(R)\Psi_i(r; R) = E_{\text{Tot}} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni}(R)\Psi_i(r; R)$$

Reescrevendo a energia cinética dos núcleos como

$$T_n = - \sum_a \frac{1}{2M_a} \nabla_a^2 = \nabla_n^2$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} (\nabla_n^2 + H_e + H_{mp}) \Psi_{ni} \Psi_i = E_{Tot} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni} \Psi_i$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \nabla_n^2 (\Psi_{ni} \Psi_i) + H_e (\Psi_{ni} \Psi_i) + H_{mp} (\Psi_{ni} \Psi_i) = E_{Tot} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni} \Psi_i$$

Levando em conta que

$$\nabla_n^2 (\Psi_{ni} \Psi_i) = \nabla_n \cdot (\nabla_n (\Psi_{ni} \Psi_i)) = \nabla_n \cdot (\Psi_i \nabla_n \Psi_{ni} + \Psi_{ni} \nabla_n \Psi_i)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \Psi_i \nabla_n^2 \Psi_{ni} + 2 \nabla_n \Psi_{in} \nabla_n \Psi_i + \Psi_{in} \nabla_n^2 \Psi_i + \Psi_{ni} H_e \Psi_i + \Psi_{ni} H_{mp} \Psi_i = E_{Tot} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni} \Psi_i$$

Onde os operadores H_e e H_{mp} só atuam sobre a função de onda eletrônica, lembrando que Ψ_i é a solução exata da equação de Schrödinger eletrônica, multiplicando ambos lados da equação por uma função de onda eletrônica específica Ψ_j^* e integrando sobre todas as coordenadas eletrônicas e considerando a ortogonalidade das funções de onda.

$$\sum_{i=1}^{\infty} \int (\Psi_j^* \Psi_i \nabla_n^2 \Psi_{ni} + 2 \Psi_j^* \nabla_n \Psi_{in} \nabla_n \Psi_i + \Psi_j^* \Psi_{in} \nabla_n^2 \Psi_i + \Psi_j^* \Psi_{ni} E_i \Psi_i + \Psi_j^* \Psi_{ni} H_{mp} \Psi_i) dr =$$

$$E_{Tot} \sum_{i=1}^{\infty} \int (\Psi_j^* \Psi_{ni} \Psi_i) dr$$

$$\nabla_n^2 \Psi_{nj} + \Psi_{nj} E_j + \sum_{i=1}^{\infty} 2 \langle \Psi_j | \nabla_n | \Psi_i \rangle (\nabla_n \Psi_{ni}) + \Psi_{ni} \langle \Psi_j | \nabla_n^2 | \Psi_i \rangle + \Psi_{ni} \langle \Psi_j | H_{mp} | \Psi_i \rangle = E_{Tot} \Psi_{nj}$$

Na equação anterior é possível observar que a função de onda eletrônica foi eliminada dos dois primeiros termos, enquanto que os termos dentro da soma contém os diferentes estados de acoplamento eletrônico não-adiabáticos de primeira $[2 \langle \Psi_j | \nabla_n | \Psi_i \rangle (\nabla_n \Psi_{ni})]$ e segunda ordem $[\Psi_{ni} \langle \Psi_j | \nabla_n^2 | \Psi_i \rangle]$ e de polarização de massa $[\Psi_{ni} \langle \Psi_j | H_{mp} | \Psi_i \rangle]$. Desprezando o termo de polarização de massa e de acoplamento eletrônico, sendo cuidadoso com esta aproximação, porque são importantes para os sistemas que envolvem mais de uma superfície eletrônica, reações fotoquímicas, obtendo a aproximação de Born-Oppenheimer, onde o termo da correção diagonal $\langle \Psi_j | \nabla_n^2 | \Psi_j \rangle$ foi desprezado porque é muito menor que $E_j(R)$, aproximadamente da ordem de grandeza da relação das massas eletrônica e nucleares.

$$(T_n + E_j(R)) \Psi_{nj}(R) = E_{Tot} \Psi_{nj}(R) \quad (2.7)$$

Resultando na equação usual de Schrödinger, a energia $E_j(R)$ tem o papel de energia potencial, a qual gera uma superfície de energia potencial (PES), onde os núcleos se movimentam. As funções de onda totais podem ser escritas como o produto de funções eletrônicas e nucleares [22, 23].

Entretanto, o estudo de sistemas moleculares tem limitações, só podem ser resolvido exatamente para moléculas de H_2^+ e sistemas com apenas um elétron, em outros casos se devem usar métodos aproximados que ajudem a encontrar uma solução que seja compatível com os resultados experimentais; a forma de obter uma solução aproximada é por meio do princípio variacional, este princípio garante que o, valor médio da energia é um limite superior para a energia exata do estado fundamental do sistema.

A energia da função de onda aproximada é calculada por meio do teorema variacional

$$\bar{H} = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (2.8)$$

Quando se tem uma função de onda normalizada $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$ e tendo em conta que o valor esperado do Hamiltoniano $\bar{H} \geq E_{exata}$ a expressão fica

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_{exata}$$

A função de onda eletrônica deve ser antissimétrica perante uma troca de coordenadas espacial ou spin de dois elétrons. Quando são omitidos os efeitos relativísticos, a introdução do spin do elétron faz-se necessária, devido ao efeito quântico natural, pois a função de onda orbital espacial não é suficiente para descrever totalmente os elétrons, cada elétron tem um número quântico associado de spin $\frac{1}{2}$, o qual tem dois estados possíveis que correspondem a função de spin, e são denotados por $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, os quais devem obedecer as condições de ortonormalização.

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

Portanto, as funções de onda do elétron são o produto da função orbital espacial $\phi_i(\mathbf{r})$ e a função de Spin $\varepsilon_i(\omega)$, que são conhecidas como Orbitais Moleculares (MO).

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \phi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \phi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.9)$$

Onde as quatro coordenadas são denotados simultaneamente por $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}$. Sempre trabalharemos com um conjunto finito de $\phi_i(\mathbf{r})$, $\{\phi_i(\mathbf{r})|i = 1, 2, 3 \dots K\}$ com isso o conjunto de spin-orbitais irá até $2K$ $\{\chi_i(\mathbf{x})|i = 1, 2, 3 \dots 2K\}$. Como os orbitais espaciais e as funções de spin são ortonormais, os spin-orbitais também serão.

$$\int \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.10)$$

Tal como mencionado anteriormente, a função de onda eletrônica deve obedecer ao princípio de antissimetria, também conhecido como princípio de exclusão de Pauli. O determinante de Slater (SD) satisfaz a antissimetria da função de onda.

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

Onde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é a constante de normalização, haja vista que se havia falado que os Orbitais Moleculares são ortonormais, além do mais cada coluna no determinante é a função de onda para um só elétron, por enquanto as coordenadas são as linhas. O anteriormente exposto é uma base fundamental para introduzir a aproximação de Hartree-Fock que é um ponto de partida para outros modelos que inclui os efeitos de correlação eletrônica [24, 25].

2.1 O Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock tem como ponto de partida fazer uma aproximação, que consiste em considerar uma função de onda teste para orbitais moleculares, como um só determinante de Slater, onde a repulsão elétron-elétron só é incluída como um efeito médio. É preciso determinar uma expressão para energia da função de onda de muitos corpos, que é representada pela equação (2.11) determinante do Slater. Uma forma de representar o determinante de Slater é por meio de um produto do operador de antissimetriação e seus termos diagonais.

$$\Phi_0 = \hat{A}[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\chi_3(\mathbf{x}_3)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)]$$

Onde, \hat{A} é o operador da soma das permutações, a soma sobre os P_{ij} geram todas as possíveis permutações entre as coordenadas dos elétrons, e a soma P_{ikj} todas as possíveis

permutações entre as coordenadas de três elétrons, e assim por diante.

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N!} (-1)^p \hat{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left[\mathbf{I} - \sum_{ij} P_{ij} + \sum_{ijk} P_{ijk} - \dots \right] \quad (2.12)$$

O operador de antissimetria satisfaz as seguintes propriedades

$$\hat{A}\hat{A} = \sqrt{N!}\hat{A} \quad \hat{A}\mathbf{H} = \mathbf{H}\hat{A} \quad \hat{A} = A^\dagger$$

No Hamiltoniano eletrônico, a repulsão núcleo-núcleo não depende das coordenadas eletrônicas e é constante para uma configuração geométrica nuclear dada. A interação elétron-núcleo e a energia cinética só dependem da coordenada de um elétron, enquanto que a repulsão elétron-elétron depende das coordenadas de dois elétrons [26].

$$H_e = T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$$

$$T_e = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad V_{en} = - \sum_a^N \sum_i^N \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} \quad (2.13)$$

$$V_{ee} = - \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad V_{nn} = - \sum_a^N \sum_{b>a}^N \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}$$

As condições anteriores permitem que o Hamiltoniano possa ser escrito em termos de dois novos operadores.

$$H_e = \hat{O}_1 + \hat{O}_2 + cte \quad (2.14)$$

Onde, o primeiro dos termos é uma soma de operadores de um elétron, estes operadores representam as variáveis dinâmicas que dependem somente da posição ao momento do elétron. Enquanto o segundo operador depende da posição de ambos os elétrons i th e j th.

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad \hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.15)$$

Comparando as equações (2.13), (2.14) e (2.15), se pode escrever os operadores como:

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{r_{iA}} \quad (2.16)$$

No *Apêndice A* se encontram os cálculos para determinar o valor esperado do Hamiltoniano eletrônico $\langle \Phi_0 | H_e | \Phi_0 \rangle$, os quais conduzem ao seguinte resultado

$$E = \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left(J_{ij} - K_{ij} \right) + cte \quad (2.17)$$

Cada um dos termos da equação anterior podem ser escritos em forma integral ou por meio de braket que é uma notação mais útil para o desenvolvimento dos cálculos.

$$\begin{aligned}
 h(i) &= \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \langle i|h|i \rangle \\
 J_{ij} &= \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \langle ij|ij \rangle \\
 K_{ij} &= \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \langle ij|ji \rangle \\
 \langle ij||ij \rangle &= \langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle
 \end{aligned}$$

O primeiro termo da equação (2.17), corresponde à soma dos valores médios das energias de uma só partícula $h(i)$ pelos n estados ocupados dos elétrons. O segundo termo representa as energias de interação coulombianas entre dois elétrons que estão nos estados i e j , os quais são somados sobre todos os estados ocupados possíveis e o último termo é conhecido como integral de troca, o qual não tem análogo clássico e é o resultado do princípio de indistinguibilidade dos elétrons.

O método de HF combina o princípio variacional com a suposição de que a função de onda do sistema molecular é um determinante de Slater. Portanto, o objetivo agora é determinar o conjunto de Orbitais Moleculares (*MOs*) que minimize a energia. Como nossa função de onda é escrita em termos de spin-orbitais, podemos escrever um funcional para energia, de acordo com a equação (2.17). Dizemos que a energia é um funcional dos spin-orbitais moleculares.

$$E[\chi] = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i|h|\chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle \chi_i \chi_j|\chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j|\chi_j \chi_i \rangle) \quad (2.18)$$

A equação anterior tem a restrição de que os spin-orbitais moleculares são ortonormais $\langle \chi_i|\chi_j \rangle = \delta_{ij}$, assim problemas deste tipo, onde as condições de vínculo se fazem presentes, podendo ser resolvidos utilizando o método de multiplicadores de Lagrange, que consiste em minimizar o funcional da seguinte maneira:

$$\mathcal{L}[\chi] = E[\chi] - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} (\langle \chi_i|\chi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.19)$$

No *Apêndice B* se encontram os cálculos desenvolvidos da minimização do funcional anterior. Os quais conduzem a escrever a equação de Hartree-Fock como

$$\mathbf{F}_i \chi_i = \sum_{ij} \epsilon_{ij} \chi_j \quad (2.20)$$

Se os MOs são funções base onde os multiplicadores de Lagrange ϵ_{ij} tem a forma diagonal a equação se simplifica, estes orbitais que garantem essa condição são chamados de Orbitais Canônicos de Hartree-Fock [27–29].

$$\mathbf{F}_i \chi_i' = \epsilon_i \chi_i' \quad (2.21)$$

2.2 O Método Møller Plesset MP2

Uma maneira de estudar a correlação eletrônica¹, de um sistema de muitas partículas é pelo método de aproximação conhecido como teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT), como é o caso de Moller-Plesset. No *Apêndice D* se encontra uma descrição mais detalhada da teoria de perturbação. Neste trabalho se tem interesse em estudar a teoria de perturbação de Moller-Plesset, no qual se considera que o Hamiltoniano não-perturbado é a soma de operadores de Fock.

$$H = H_0 + H' \quad (2.22)$$

$$H_0 = \sum_i^N \hat{F}_i = \sum_i^N [h(i) + \nu^{HF}(i)] \quad H = \sum_i^N h(i) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.23)$$

$$\nu^{HF}(i) = \sum_{a=1}^N (\hat{J}_a(i) - \hat{K}_a(i)) \quad (2.24)$$

Onde H_0 e H são o Hamiltoniano de Hartree-Fock e o Hamiltoniano molecular na aproximação de Born-Oppenheimer. Note-se que a soma em i é sobre os elétrons do sistema. O sistema não perturbado tem um termo $\nu^{HF}(i)$, que é o potencial médio experimentado pelo elétron i devido à presença de outros elétrons e é conhecido como potencial de Hartree-Fock, se representa através $\hat{J}_a(i)$ operador de Coulomb e $\hat{K}_a(i)$ o operador de troca. Substituindo as equações (2.24) e (2.23) em (2.22), a perturbação pode ser escrita como

$$H' = \sum_i^N h(i) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N h(i) - \sum_i^N \nu^{HF}(i)$$

$$H' = \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \nu^{HF}(i) \quad (2.25)$$

1. A correlação eletrônica pode ser definida como a influência mutua entre um par de elétrons, que gera como efeito alterar sua dinâmica, em relação a dinâmica que teriam se a interação não existisse.

Segundo a teoria de perturbação o termo H' deve ser menor que H_0 , e a primeira correção da energia é a média da perturbação em relação a função de onda não-perturbada. Portanto a primeira correção da energia está dada pela equação (2.26), uma descrição detalhada dos cálculos são apresentados no *Apêndice E*.

$$E_0^1 = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle) - \sum_{i,j}^N (\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle)$$

$$E_0^1 = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle ij||ij \rangle \quad (2.26)$$

A energia corrigida até primeira ordem é exatamente a energia de Hartree-Fock, o que significa que as correções na energia Hartree-Fock só são obtidas a partir de MP2, esta energia é dada através da soma da energia para o sistema não perturbado, mais a correção de primeira ordem encontrada na equação (2.26).

$$E^{HF} = E_0^0 + E_0^1 = \sum_i e_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle ij||ij \rangle \quad (2.27)$$

De acordo com a teoria de perturbação, a correção de segunda ordem é dada pela equação

$$E_0^2 = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle n^0|H'|k^0 \rangle|^2}{(E_0^0 - E_k^0)}$$

Onde a soma é feita em todos os estados exceto pelo estado fundamental do sistema, sendo n^0 , para compreender o significado do estado k^0 , se introduz o conceito de estado excitado. Quando se faz um cálculo SCF, se realiza com um conjunto de k funções base, gerando um total de $2k$ spin-orbitais moleculares, dos quais apenas N estão ocupados, enquanto os $2k - N$ são chamados de spin-orbitais virtuais e estão desocupados. Lembrado que a função de onda se representa por meio de um determinante de Slater, que por sua vez está constituída pelos spin-orbitais, desta forma é possível fazer analogia com spin-orbitais e os determinantes substituído, onde são construídos trocando-se um ou mais spin-orbitais ocupados por spin-orbitais virtuais e se encontram expressos ϕ_{ab}^{rs} . Para completar a ideia, os determinantes substituídos também são autofunções de H^0 , o Hamiltoniano não perturbado. Portanto, devido ao teorema de Brillouin a aproximação de segunda ordem fica expressa apenas em termos de determinantes duplamente substituídos [30, 31].

$$E_0^2 = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle \phi_0|H'|\phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{E_0^0 - E_{ab}^{rs}}$$

O numerador desta equação é dado pela condição de comutação.

$$H_0|\phi_{ab}^{rs} \rangle = (E^0 - \epsilon_a - \epsilon_b + \epsilon_r + \epsilon_s)|\phi_{ab}^{rs} \rangle$$

A perturbação tem dois termos, o segundo deles é zero, quando as duas funções de onda diferem por mais de dois spin-orbitais, enquanto o primeiro dos termos é diferente de zero.

$$\langle \phi_0 | \frac{1}{r_{ij}} | \phi_{ab}^{rs} \rangle = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \langle ab || rs \rangle \quad \langle \phi_0 | \nu^{HF}(i) | \phi_{ab}^{rs} \rangle = 0 \quad (2.28)$$

A correção da energia de segunda ordem se reduz.

$$E_0^2 = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (2.29)$$

O método MP2 fornece aproximadamente 80-90% da energia de correlação para uma base determinada. Para obter uma boa relação entre precisão e o custo computacional se utiliza até ordem de MP2, o que faz um dos método padrão para introduzir os efeitos da correlação.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT) tem origem na teoria de Thomas e Fermi [32], na qual eles consideraram fundamentos estatísticos para determinar a distribuição eletrônica aproximada do átomo. Entretanto, DFT é uma metodologia pós-HF que inclui correlação eletrônica com um custo computacional similar da teoria de HF. A desvantagem é que o método não apresenta uma melhora sistemática nos resultados.

A teoria DFT foi formulada por Hohenberg, Kohn e Shan [33], que consideraram um número arbitrário de elétrons sendo perturbados por um potencial externo $\nu(\mathbf{r})$ e a repulsão Coulombiana mútua entre eles. O Hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}. \quad (2.30)$$

O primeiro termo \hat{T} , da equação (2.30) representa o operador de energia cinética; o segundo termo, \hat{U} , é a interação elétron-elétron e o último termo descreve o potencial externo sentido pelos elétrons, que é definido como:

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N \nu(r_i). \quad (2.31)$$

Para um sistema molecular, esse termo representa a interação dos elétrons com os núcleos. A densidade eletrônica associado ao estado fundamental $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ não degenerado é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}. \quad (2.32)$$

O método DFT está fundamentado em dois teoremas propostos por Hohenberg-Kohn (HK). O primeiro está enunciado da seguinte maneira:

Teorema 1: *O potencial externo $\nu(\mathbf{r})$, sentido pelos elétrons, é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, a menos de uma constante aditiva.*

Considerando uma função de onda teste Ψ' , para um Hamiltoniano \hat{H} , e o princípio variacional da energia, se obtém

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\nu(\mathbf{r}) - \nu'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Onde E_0 e E'_0 são as energias dos estados fundamentais para \hat{H} e \hat{H}' , respectivamente. Agora, tomando uma nova função teste Ψ para um Hamiltoniano \hat{H}' , temos

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [\nu(\mathbf{r}) - \nu'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Somando as equações (2.33) e (2.34), se obtém uma expressão inconsistente

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.35)$$

A consideração de que dois potenciais diferentes $\nu'(\mathbf{r})$ e $\nu(\mathbf{r})$, geram uma mesma densidade eletrônica é inconsistente, comprovando, assim o teorema. Portanto, no hamiltoniano, a função de onda e a energia serão também funcionais únicos da densidade eletrônica.

Teorema 2: *Existe um funcional de energia $E_\nu[\rho]$ que possui seu mínimo para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata e cujo valor para $\rho_e(\mathbf{r})$ é igual a energia exata do estado fundamental.*

Supondo uma densidade eletrônica qualquer $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, que cumpre $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$; a condição de normalização $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ e o fato de que o teorema variacional é também válido para a densidade, se obtém que a energia atribuída a esta densidade eletrônica vai ser maior ou igual a energia do estado fundamental do sistema.

$$E_\nu[\rho] \geq E[\rho] = E_0 \quad (2.36)$$

A energia do estado fundamental pode ser escrita como:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle, \quad (2.37)$$

onde se define o funcional universal, que é válido para todos os sistemas eletrônicos e independe do potencial externo.

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (2.38)$$

Na equação (2.38) o potencial externo pode ser escrito em função da densidade eletrônica, mas o grande problema se encontra em escrever o funcional universal explicitamente em função da densidade eletrônica.

Em primeira aproximação, pode-se explicitar a energia coulombiana clássica do funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ da seguinte forma.

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (2.39)$$

onde $G[\rho]$, assim como $F[\rho]$, é um potencial universal de $\rho(\mathbf{r})$. Portanto, a equação para o funcional da energia pode ser escrita como,

$$E_\nu[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.40)$$

A maneira mais comum de escrever a aproximação para $G[\rho]$, que contenha os efeitos de troca e correlação, é esta dada por:

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.41)$$

sendo $T_s[\rho]$ a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes e $E_{xc}[\rho]$ a energia de troca e correlação de um sistema interagente. Os dois sistemas possui a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. O termo $E_{xc}[\rho]$ inclui tanto a interação elétron-elétron clássica quando a parte residual da energia cinética, $T[\rho] - T_s[\rho]$, onde $T[\rho]$ é a energia cinética exata para o sistema de elétrons que interagem [34]. Existe uma expressão analítica para a energia cinética exata, desenvolvida por Thomas e Fermi, que é dada por:

$$T_s[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.42)$$

A maneira de minimizar o funcional da energia, sujeito ao vínculo $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, é utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange.

$$\delta \left\{ E_\nu[\rho] - \alpha \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (2.43)$$

onde α é um multiplicador de Lagrange. Sendo que a energia $E_\nu[\rho]$ dada por:

$$E_\nu[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.44)$$

e, substituindo a equação (2.44) em (2.43), se obtém

$$\delta \left[\int \rho(\mathbf{r})\nu(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] - \alpha \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0$$

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left[\nu(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} - \alpha \right] d\mathbf{r} = 0. \quad (2.45)$$

A equação (2.45) cumpre-se quando o valor entre colchetes for igual a zero.

$$\nu(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} = \alpha. \quad (2.46)$$

Escrevendo

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = \nu(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}[\rho], \quad (2.47)$$

onde o potencial de troca-correlação $\mu_{xc}[\rho]$ está definido pela expressão

$$\mu_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho}. \quad (2.48)$$

Substituindo a (2.47) na (2.46), pode-se escrever.

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + V_{KS}(\mathbf{r}) = \alpha \quad (2.49)$$

A equação anterior representa um sistema de elétrons não interagentes na presença de um potencial externo $V_{KS}(\mathbf{r})$. Para um sistema desse tipo há uma função de onda do estado fundamental que pode ser expressa em termos de um determinante de Slater, onde os orbitais são obtidos da equação de Schrödinger de um elétron.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \right) \Phi_i^{KS} = \alpha_i \Phi_i^{KS}, \quad (2.50)$$

onde o operador hamiltoniano de Kohn-Sham, h^{KS} , é dado por

$$h^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \quad (2.51)$$

Essas equações são resolvidas de maneira auto-consistente até atingir o critério de convergência. Existem aproximações desenvolvidas para o termo de E_{xc} , como a aproximação de densidade local (LDA), e a aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) [35].

Os funcionais convencionais tem dificuldade, em fazer uma boa descrição das energias de excitação principalmente dos estados de transferência de carga. É assim como a correção de longo-alcance da teoria do funcional da densidade (LRC-DFT), é aplicada para fazer uma melhor descrição do termo de troca-correlação mediante a implementação do funcional CAM-B3LYP e outros, os quais estão representados pela seguinte equação:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (2.52)$$

O funcional CAM-B3LYP, contem 0.19 Hartree-Fock (HF), mais 0.81 Becke 1988 (B88) para a interação de troca de curto-alcance, e 0.65 HF mais 0.35 B88 para a interação de troca de longo-alcance. A região intermeia é bem descrita mediante uma função erro padrão com um parâmetro $\mu = 0.33$ [36,37].

2.3.1 DFT dependente do tempo (TD-DFT)

A teoria do funcional da densidade dependente do tempo foi desenvolvida por Runge e Gross em 1984, onde generalizaram o teorema de Hohenberg-Kohn para a equação de Schrödinger dependente do tempo e demonstraram que há uma correspondência entre o potencial externo dependente do tempo, $\nu(\mathbf{r}, t)$, e a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r}, t)$.

Para um sistema de N elétrons, é conhecida a equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i^{KS} = \hat{H}(\mathbf{r}, t) \phi_i^{KS}. \quad (2.53)$$

Considerando o operador hamiltoniano de Kohn-Sham e tomando a densidade eletrônica de um sistema não interagente como sendo a mesma para o sistema interagente,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i^{KS} = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \right) \phi_i^{KS}, \quad (2.54)$$

a densidade do sistema interagente pode ser obtida dos orbitais de Kohn-Sham dependente do tempo.

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i^{occ} |\phi_i^{KS}(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (2.55)$$

O potencial de Kohn-Sham é frequentemente separado da seguinte forma:

$$V_{KS}(\mathbf{r}, t) = \nu(\mathbf{r}, t) + \nu_H(\mathbf{r}, t) + \nu_{xc}(\mathbf{r}, t), \quad (2.56)$$

onde $\nu(\mathbf{r}, t)$ é o potencial externo; o segundo termo representa o potencial de Hartree, que considera a interação eletrostática clássica dos elétrons e, por último, $\nu_{xc}(\mathbf{r}, t)$ é o potencial que inclui todos os efeitos não triviais.

Uma maneira usada para calcular energias de excitação, característica de baixas frequências ou comprimentos de onda longos, é a Teoria de Resposta Linear.

Para $t < t_0$, o potencial dependente do tempo é zero, o sistema é sujeito somente a potencial nuclear $\nu^{(0)}$ e, supondo que esteja no estado fundamental, sua densidade eletrônica é dada por $\rho^{(0)}$. Fazendo uma expansão em série perturbativa da densidade e considerando que o potencial de perturbação seja diferenciável e suas derivadas contínuas, obtém-se.

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho^{(0)}(\mathbf{r}) + \rho^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \rho^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (2.57)$$

onde $\rho^{(1)}$ é a componente da densidade eletrônica, que depende linearmente de $\nu^{(1)}$. Devido a perturbação ser fraca, pode-se truncar a soma no termo linear $\rho^{(1)}$ que, no espaço de frequências, é representado por

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \nu^{(1)}(\mathbf{r}', \omega) d^3\mathbf{r}', \quad (2.58)$$

com $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ sendo a função de resposta linear da densidade do estado fundamental, que pode ser escrita como:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left[\frac{\langle 0 | \rho(\mathbf{r}) | m \rangle \langle m | \rho(\mathbf{r}') | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0 | \rho(\mathbf{r}') | m \rangle \langle m | \rho(\mathbf{r}) | 0 \rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right], \quad (2.59)$$

sendo ρ o operador densidade, $|m\rangle$ os auto-estados de energia E_m , que formam um conjunto completo. Os polos da função resposta representam as energias de excitação do sistema. A equação anterior não é computacionalmente tratada, porque é necessário um conhecimento completo da função de onda de muitos corpos e suas energias. A densidade dependente do tempo pode ser determinada através das equações auto-consistente apresentadas na continuação:

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \nu_{eff}(\mathbf{r}', \omega) d^3\mathbf{r}', \quad (2.60)$$

$$\nu_{eff}(\mathbf{r}', \omega) = \nu(\mathbf{r}', \omega) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}, \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} + \nu_{xc}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.61)$$

Onde $\chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, é a função de resposta da densidade de Kohn-Sham não interagente do estado fundamental.

Os métodos anteriormente expostos foram considerados para fazer o estudo das propriedades eletrônicas das moléculas ABN e DMABN em suas diferentes fases, e para calcular as energias de excitação das moléculas em meio solvente.

3.1 Introdução

A física estatística proporciona uma interpretação microscópica (teoria molecular) das propriedades termodinâmicas de sistemas macroscópicos no equilíbrio. A representação das propriedades moleculares para um sistema de muitas moléculas é um trabalho que precisa de ferramentas computacionais, juntamente com os conceitos da mecânica estatística.

A mecânica estatística de equilíbrio é uma ferramenta que normalmente está interessada em calcular médias de propriedades de um sistema macroscópico da forma:

$$\langle f \rangle_{ens} = \int f(\mathbf{R}, \mathbf{p}) P_{ens}(\mathbf{R}, \mathbf{p}) d\mathbf{R} d\mathbf{p}, \quad (3.1)$$

onde $\int d\mathbf{R} d\mathbf{p}$ é integral sobre todas as $6N$ coordenadas do espaço de fase e $P_{ens}(\mathbf{R}, \mathbf{p})$ é a probabilidade de encontrar uma configuração das partículas com coordenadas \mathbf{r} e momentos lineares \mathbf{p} , para um determinado ensemble. Em um ensemble canônico (NVT) a distribuição de probabilidade e a função de partição do sistema são dadas respectivamente, por:

$$P_{NVT}(\mathbf{R}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\mathbf{Z}} e^{-\beta H(\mathbf{R}, \mathbf{p})} \quad (3.2)$$

e

$$\mathbf{Z}(N, V, T) = \int e^{-\beta H(\mathbf{R}, \mathbf{p})} d\mathbf{R} d\mathbf{p}, \quad (3.3)$$

sendo $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B é a constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{23} J/K$). Onde se considerou sistemas cujo hamiltoniano tem a forma.

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{R}). \quad (3.4)$$

Portanto função de partição será separável em dois termos, uma parte cinética e outra

parte configuracional, devido o hamiltoniano ser separável, temos então;

$$\mathbf{Z}(N, V, T) = \int \exp \left\{ -\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{R}) \right) \right\} d\mathbf{R} d\mathbf{p}, \quad (3.5)$$

$$\mathbf{Z}(N, V, T) = \int \exp \left\{ -\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \right) \right\} d\mathbf{p} \cdot \int \exp \left\{ -\beta U(\mathbf{R}) \right\} d\mathbf{R}, \quad (3.6)$$

$$\mathbf{Z}_{\mathbf{K}} = \int \exp \left\{ -\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \right) \right\} d\mathbf{p} \quad \mathbf{Z}_{\mathbf{C}} = \int e^{(-\beta U(\mathbf{R}))} d\mathbf{R}, \quad (3.7)$$

$$\mathbf{Z}(N, V, T) = \mathbf{Z}_{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{Z}_{\mathbf{C}}. \quad (3.8)$$

As $3N$ integrais que representam a parte cinética da função de partição podem ser escritas como:

$$\mathbf{z} = \mathbf{z}^N, \quad \mathbf{z} = \int \int \int e^{-\beta \left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \right)} dp_x dp_y dp_z$$

Considerando as propriedades das funções gaussianas para a integral anterior a função de partição total se reduz à:

$$\mathbf{Z}(N, V, T) = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \mathbf{Z}_{\mathbf{C}} \quad (3.9)$$

Uma das médias mais importantes para se determinar em qualquer sistema molecular é a média da energia, que no limite termodinâmico corresponde à energia termodinâmica (sistema macroscópico). Tomando a distribuição de probabilidade dada pela equação (3.2) e função de partição equação (3.5), de um ensemble canônico, e substituindo na equação (3.1) é obtido.

$$\langle E \rangle = \frac{\int H(\mathbf{R}, \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{R}, \mathbf{p})} d\mathbf{R} d\mathbf{p}}{\int e^{-\beta H(\mathbf{R}, \mathbf{p})} d\mathbf{R} d\mathbf{p}} = -\frac{1}{\mathbf{Z}} \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \beta}. \quad (3.10)$$

Fazendo a derivada da equação (3.9), em relação a β , e substituindo na equação (3.10), é obtida a energia média para um ensemble canônico. Este resultado é conhecido como princípio de equipartição da energia, onde a cada grau de liberdade contribui para a média com $k_B T/2$.

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + \langle U \rangle \quad (3.11)$$

De forma geral, uma grandeza termodinâmica, em que sua forma funcional seja aditiva e onde sua dependência da velocidade das partículas é através de sua energia cinética, vai ter uma média que será a soma de um termo proporcional a $k_B T$ mais uma

parte que depende somente das coordenadas (configuracional) [38]. Tendo em consideração as duas hipóteses anteriores, a média se torna:

$$\langle f \rangle_{NVT} = \frac{1}{\mathbf{Z}} \int f(\mathbf{R}, \mathbf{p}) e^{-\beta H(\mathbf{R}, \mathbf{p})} d\mathbf{R} d\mathbf{p} \quad (3.12)$$

$$\langle f \rangle_{NVT} = \frac{1}{Z_K Z_C} \left\{ \int (f(\mathbf{R}) + f(\mathbf{p})) \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \right) \exp \left(-\beta U(\mathbf{R}) \right) d\mathbf{R} d\mathbf{p} \right\}$$

$$\langle f \rangle_{NVT} = \frac{\alpha}{2} K_B T + \frac{1}{Z_C} \int f(\mathbf{R}) e^{-\beta U(\mathbf{R})} d\mathbf{R} \quad (3.13)$$

$$\langle f \rangle_{NVT} = \langle f \rangle_{cinética} + \langle f \rangle_{configuracional} \quad (3.14)$$

A equação (3.13) mostra que para determinar a média de uma grandeza termodinâmica é necessário conhecer a energia potencial do sistema, que esta dada pela forma configuracional, ou a maneira como as partículas arranjam. Porém, existem infinitas possibilidades para um sistema com N partículas, sob determinadas condições termodinâmicas, se arranjam. Para geral um ensemble de configurações há duas maneiras. Uma delas é o método de Dinâmica Molecular (DM), que gera o ensemble resolvendo a equação de Newton, conhecendo a energia potencial de interação intermolecular e as condições iniciais, calculando as forças de cada uma das partículas para um determinado ponto no espaço de fase. As propriedades são obtidas como médias temporais sobre a trajetória do sistema. A outra maneira é através do método de Monte Carlo (MC) que é um processo estocástico usado para resolver as integrais envolvidas no cálculo das propriedades médias.

A diferença dos dois métodos é que Dinâmica Molecular proporciona informação das propriedades dinâmicas, enquanto Monte Carlo fornece somente o estado do sistema no equilíbrio termodinâmico, mas a exigência computacional requerida por este ultimo é menor e por isso é muito utilizado.

3.2 Monte Carlo

O método de Monte Carlo (MC), desenvolvido pelos cientistas von Neumann, Ulam e Metropolis, os quais foram motivados pela necessidade de estudar a difusão de nêutrons, no inicio da década de 50 [39, 40], caracteriza-se por gerar, a partir de números aleatórios, o comportamento de propriedades físicas que evoluem no tempo. O método é usado em casos onde se tem integrais com um espaço de integração de alta dimensionalidade, tornando pouco prático o uso de métodos numéricos.

Para evidenciar isso, pode-se considerar um sistema de 10 partículas no espaço de fase, teria assim 30 variáveis (dependência só espacial) e dividindo em 20 o intervalo total do sistema, gerando uma grade de $20^{30} \simeq 10^{39}$, um cálculo numérico demoraria aproximadamente 10^8 anos, sendo pouco produtivo o uso de métodos numéricos neste tipo de problemas.

O método MC para sistemas termodinâmicos é usado para calcular os valores esperados de quantidades observáveis, como a parte configuracional da equação (3.13), que pode ser expressa em termos de somatórios, tanto o numerador quanto a função de partição configuracional.

$$\langle f \rangle_{NVT} = \frac{\sum_{i=1}^M f(\mathbf{R}_i) e^{-\beta U(\mathbf{R}_i)}}{\sum_{i=1}^M e^{-\beta U(\mathbf{R}_i)}} \quad (3.15)$$

onde, fazendo o limite quando $M \rightarrow \infty$, torna-se novamente as integrais.

O abordagem de Monte Carlo consiste em fazer a integração sobre uma amostragem aleatória de configurações, ao invés de tomar o arranjo sequencial, de maneira que seja possível obter o valor esperado aproximado da grandeza termodinâmica com um número reduzido de configurações. A forma como Monte Carlo escolhe as configurações está determinado por uma função de densidade de probabilidade arbitraria $P(\mathbf{R}_i)$. Portanto a equação (3.15) pode ser escrita como

$$\langle f \rangle_{NVT} = \frac{\sum_{i=1}^M f(\mathbf{R}_i) e^{-\beta U(\mathbf{R}_i)} / P(\mathbf{R}_i)}{\sum_{i=1}^M e^{-\beta U(\mathbf{R}_i)} / P(\mathbf{R}_i)} \quad (3.16)$$

Quando $P(\mathbf{R}_i)$ é constante retomando a expressão (3.15), que é conhecida como amostragem simples, o qual consiste em estabelecer a mesma probabilidade para cada uma das configurações aleatórias que participam da média do sistema, sendo possível tomar muitas configurações que não tem uma contribuição favorável na média, fazendo com que a convergência no valor da média seja lenta nestes sistemas. Por outro lado, se a probabilidade $P(\mathbf{R}_i)$ se tomasse a média de ensemble, no caso de NVT, o valor de $P(\mathbf{R}_i) = e^{-\beta U(\mathbf{R}_i)}$ transformando a equação (3.15) em uma média aritmética simples:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f(\mathbf{R}_i). \quad (3.17)$$

A ideia dessa nova forma funcional para o peso estatístico foi desenvolvida no ano de 1953 por Metropolis e é conhecida como amostragem relevante (*importance sampling*). Através dessa técnica a convergência no cálculo das médias das grandezas deve ser atingida mais rapidamente. O método de Metropolis envolve a noção que as configu-

rações tomadas para calcular a média não são sucessivas, garantindo independência umas das outras. Dessa maneira, Metropolis propôs a construção de uma cadeia de Markov como método de geração de configurações. Uma cadeia de Markov é uma sequência de configurações que satisfaz a condição; de cada configuração futura somente depende da configuração atual. Seja $\mathbf{R}_{i+1} \rightarrow \mathbf{R}_i$, atingido através de uma adequada taxa de transição $\omega(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_{i+1})$ [41].

As taxas $\omega_{ij} = \omega(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j)$ podem ser identificadas como elementos de uma matriz \mathbf{W} , chamada matriz de transição, a qual deve cumprir certos requisitos. A condição de normalização é,

$$\sum_j \omega_{ij} = 1, \quad (3.18)$$

onde a probabilidade do sistema passar da configuração i para qualquer outra mais a probabilidade dele permanecer no estado que está é igual a 1. O segundo é a ergodicidade que está dada por:

$$\forall i, j \quad \exists n > 0, \quad (\mathbf{W}^n)_{ij} > 0$$

Para qualquer par de estados, existe um intervalo de transições n que permite a passagem de um estado para outro. Por último, $\mathbf{W} = \sum_j \omega_{ij}$ deve satisfazer uma equação de autovalores com autovalor 1. O autovetor correspondente é a distribuição limite. A matriz de transição pode ser obtida a partir da equação que governa a evolução da distribuição de probabilidade $P(\mathbf{R}_i)$ com o número de transições.

$$\frac{\partial}{\partial n} P(\mathbf{R}_i, n) = \sum_j \omega_{ji} P(\mathbf{R}_j, n) - \sum_j \omega_{ij} P(\mathbf{R}_i, n) \quad (3.19)$$

A equação (3.19) representa a variação da probabilidade de encontrar o sistema no estado i , que estará dada pela diferença entre a taxa de entrada $\sum_j \omega_{ji} P(\mathbf{R}_j, n)$ e a taxa de saída $\sum_j \omega_{ij} P(\mathbf{R}_i, n)$ do estado i . Quando, na equação (3.17), $M \rightarrow \infty$, a distribuição de probabilidade dos estados gerados pelo processo de Markov tende a uma distribuição de equilíbrio, transformando a equação (3.19) em:

$$\sum_j [\omega_{ji} P_{est}(\mathbf{R}_j) - \omega_{ij} P_{est}(\mathbf{R}_i)] = 0 \quad (3.20)$$

A probabilidade do equilíbrio para uma distribuição canônica é dado pela a seguinte equação:

$$P_{est}(\mathbf{R}_i) = \frac{1}{\mathbf{Z}} \exp(-\beta U(\mathbf{R}_i)) \quad (3.21)$$

Uma condição suficiente para satisfazer a equação (3.20) é o princípio de balanço detalhado, dado por:

$$P_{est}(\mathbf{R}_j)\omega(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i) = P_{est}(\mathbf{R}_i)\omega(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j) \quad (3.22)$$

A equação (3.22) implica que a razão das probabilidades de transição para passar de um estado i para outro j , só depende da mudança na energia [42].

$$\frac{\omega(\mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{R}_j)}{\omega(\mathbf{R}_j \rightarrow \mathbf{R}_i)} = \frac{\exp(-\beta U(\mathbf{R}_j))/\mathbf{Z}}{\exp(-\beta U(\mathbf{R}_i))/\mathbf{Z}} = e^{-\beta \Delta U} \quad (3.23)$$

Existem várias formas funcionais de taxas de transição que reproduz adequadamente a distribuição canônica (3.23). As mais conhecidas são as proposições de Glauber

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2\tau} \left[1 - \tanh \left(\frac{\beta \Delta U}{2} \right) \right] = \frac{1}{\tau} \frac{\exp(-\beta \Delta U)}{[1 + \exp(-\beta \Delta U)]} \quad (3.24)$$

e de Metropolis:

$$\omega_{ij} = \begin{cases} e^{-\beta \Delta U} & \text{se } \Delta U > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta U \leq 0 \end{cases} \quad (3.25)$$

onde ω_{ij} é diferente daquele da equação 3.18, por um fator de normalização, porque na pratica as transições são limitadas a um pequeno volume no espaço de configurações.

O método foi desenvolvido inicialmente para um ensemble NVT, mas pode ser aplicado para qualquer outro ensemble. No caso de NPT, a distribuição de probabilidade será dada por:

$$P_{NPT}(\mathbf{R}, V) = \frac{1}{\mathbf{Z}} e^{-\beta[U(\mathbf{R})+PV]}. \quad (3.26)$$

O cálculo da média de uma grandeza termodinâmica para um ensemble NPT com uma distribuição dada pela equação (3.26) apresenta a dificuldade devido o volume estar expresso implicitamente nas coordenadas e explicitamente na função de distribuição.

$$\langle f \rangle_{NPT} = \frac{\int f(\mathbf{R}) e^{-\beta[U(\mathbf{R})+PV]} d\mathbf{R} dV}{\int e^{-\beta[U(\mathbf{R})+PV]} d\mathbf{R} dV} \quad (3.27)$$

A maneira mais comum de atacar esta dificuldade é tornando as coordenadas das partículas do sistema adimensionais, fazendo que o domínio da energia potencial fique desvinculado do volume, a partir da seguinte transformação:

$$\mathbf{r}_i \rightarrow (L_x q_{ix}, L_y q_{iy}, L_z q_{iz}) \quad (3.28)$$

Onde \mathbf{r}_i e $\mathbf{q}_i = (q_{ix}, q_{iy}, q_{iz})$ representam as coordenadas dimensionais e adimensionais, da partícula i , respectivamente. Com essa transformação a coordenada espacial total pode ser escrita como $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e portanto a equação (3.27) é expressa da seguinte maneira.

$$\langle f \rangle_{NPT} = \frac{\int f(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) e^{-\beta[U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) + PV]} V^N d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N d\mathbf{V}}{\int e^{-\beta[U(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) + PV]} V^N d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N d\mathbf{V}} \quad (3.29)$$

$$\langle f \rangle_{NPT} = \frac{\int f(\mathbf{Q}) e^{-\beta[U(\mathbf{Q}) + PV]} V^N d\mathbf{Q} dV}{\int e^{-\beta[U(\mathbf{Q}) + PV]} V^N d\mathbf{Q} dV} \quad (3.30)$$

Depois de fazer a transformação das coordenadas, a distribuição de probabilidade para um ensemble NPT pode ser escrita como:

$$P_{NPT}(\mathbf{Q}, V) = \frac{1}{Z_{NTP}} e^{-\beta[U(\mathbf{Q}) + PV] + N \ln V} \quad (3.31)$$

Os dois primeiros termos da exponencial são identificados como entalpia configuracional $H = U + PV$. A razão entre as probabilidades de transição para um ensemble NPT está dado

$$\frac{\omega_{ij}}{\omega_{ji}} = \exp\left(-\beta\Delta H + N \ln \frac{V_j}{V_i}\right) \quad (3.32)$$

Em analogia à proposta de Metropolis, para as taxas de transição do ensemble NVT, pode se escrever as respectivas taxas de transição do ensemble NPT como:

$$\omega_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{\tau} \exp\left(-\beta\Delta H + N \ln \frac{V_j}{V_i}\right) & \text{se } \beta\Delta H - N \ln \frac{V_j}{V_i} > 0 \\ \frac{1}{\tau} & \text{se } \beta\Delta H - N \ln \frac{V_j}{V_i} \leq 0 \end{cases} \quad (3.33)$$

A distribuição de probabilidade escrita na equação (3.31), tem vantagem de tornar a mudança no volume independente da mudança nas coordenadas do sistema, as quais são relativas as dimensões da caixa de simulação [34]. Essa última condição faz que a mudança no volume do sistema não tenha partículas ultrapassando o novo volume nem espaços vazios dentro do mesmo.

MODELOS PARA TRATAMENTO DO MEIO SOLVENTE

O estudo dos sistemas moleculares, e os efeitos que o meio solvente gera sobre suas propriedades, se desenvolvem rapidamente desde meados do século passado. Devido à evolução que se teve na área computacional, foi possível realizar cálculos mais rigorosos, melhorando a precisão e permitindo o estudo de moléculas um pouco mais complexas. Esse desenvolvimento implicou na criação de novos métodos e aproximações para melhorar a relação entre tamanho do sistema e tempo de computação. Os métodos para estudar esses efeitos podem ser divididos em dois tipos: os modelos contínuos e os modelos discretos, os quais são classificados de acordo com a maneira como são tratadas as moléculas de solvente.

4.1 Modelos Contínuos de Solvente

O estudo teórico de efeitos do meio em moléculas tem início com trabalhos desenvolvidos por Born, em 1920 [43]; Kirkwood em 1934 [44], e Onsager, em 1936 [45], dando origem aos modelos contínuos, onde considera-se o solvente como um meio dielétrico contínuo, caracterizado por parâmetros macroscópicos, como a constante dielétrica ϵ . Todos esses modelos são baseados na equação de Poisson, que relaciona as variáveis, como o potencial eletrostático ϕ , à distribuição de carga ρ e a constante dielétrica.

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{4\pi\rho(r)}{\epsilon}. \quad (4.1)$$

No modelo de Onsager, o soluto se encontra localizado no interior de uma cavidade esférica de raio a e constante dielétrica ϵ . Cada um dos momentos de multipolo do soluto interagem com o meio dielétrico, polarizando a superfície interna da cavidade. A distribuição de carga superficial da cavidade gera um campo elétrico dentro dela E_R , o qual vai gerar uma mudança nos momentos de multipolo da molécula de soluto.

Esses novos momentos induzem novas cargas na superfície da cavidade, o procedimento se repete até atingir um equilíbrio eletrostático. Onsager designou o campo dentro da cavidade, como campo de reação, e pode-se escrever esse campo como:

$$E_R = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu}{a^3} \quad (4.2)$$

A equação (4.2) é uma aproximação onde apenas considera-se o termo de momento de dipolo da expansão multipolar. Existem outras implementações mais sofisticadas que utilizam campos de reação gerando termos de ordem superior. Esses modelos possuem uma boa capacidade de representar as interações eletrostáticas. No entanto, para alguns casos não é aconselhável usá-lo, porque não levam em conta interações específicas, como ligações de hidrogênio. Devido a essas limitações, surge a necessidade de tratar as moléculas do meio explicitamente para obter uma melhor descrição do sistema líquido. Essa é a vertente dos modelos discretos de solvente que serão exposto na próxima sessão.

Os modelos contínuos se caracterizam por fazer uma separação do sistema total em duas partes, onde a parte de interesse é uma porção do sistema. Existe uma grande variedade de sistemas e propriedades que podem ser estudadas a partir dos modelos contínuos, como: um defeito no interior de um cristal, a camada superficial de um sólido, a parte ativa de uma enzima ou uma molécula de soluto em uma solução diluída. O hamiltoniano para o um sistema com essas características pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H}^t(\mathbf{r}_m) = \hat{H}^m(\mathbf{r}_m) + \hat{H}^{ms}(\mathbf{r}_m), \quad (4.3)$$

onde \hat{H}^t é o Hamiltoniano efetivo do sistema total, \hat{H}^m é o Hamiltoniano de uma única molécula (solução extremamente diluída) e \hat{H}^{ms} é a soma das diferentes interações entre a molécula m com as n moléculas do solvente. O último termo tem, implicitamente, os graus de liberdade do solvente e a maneira de eliminar pode ser obtida através da introdução de uma função de resposta do solvente, $Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

$$\hat{H}^t(\mathbf{r}_m) = \hat{H}^m(\mathbf{r}_m) + \hat{V}(Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')) \quad (4.4)$$

A formulação mais completa para $Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é expressa como uma soma de termos separáveis, que representam diferentes componentes da energia de interação soluto-solvente. A energia livre da molécula m em solução é definida como a soma de quatro termos e uma outra contribuição devido a movimentos térmicos da estrutura molecular.

$$G(m) = G_{cav} + G_{el} + G_{dis} + G_{rep} + G_{tm} \quad (4.5)$$

O primeiro termo, G_{cav} , é relacionado a formação de uma cavidade no solvente, que tem o tamanho apropriado para a molécula de soluto. A forma da cavidade é um problema, pois, existem poucas moléculas com geometria esférica ou elipsoidal, a solução proposta é considerar a cavidade formada pela união de esferas centradas nos átomos do soluto como é o caso do Modelo Contínuo Polarizável (PCM) [46]. Essas esferas tem um raio de corte próximo do raio de van der Waals. O termo G_{el} é a energia eletrostática. No caso mais simples do PCM é usada uma função de polarização dada por:

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}. \quad (4.6)$$

A energia de dispersão, G_{dis} , para o modelo PCM, tem uma expressão baseada na teoria de polarizabilidade dinâmica. A repulsão de energia, G_{rep} , esta relacionado com as contribuições de troca dos elétrons, devido ao princípio de Pauli. Por último, G_{tm} , contém as contribuições de movimento térmico.

Uma das vantagens dos modelos contínuos é que permitem um tratamento puramente quântico da interação entre o soluto e o solvente, pois se trata o solvente sem aumentar o número de elétrons explícitos. Para estes casos, o potencial de interação contém um termo adicional que depende do campo de reação. Portanto, o Hamiltoniano pode ser escrito, no modelo de Onsager e na aproximação de Hartree Fock, como:

$$\left[F_i - \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{1}{a^3} \langle \Psi | \mu | \Psi \rangle^2 \right] \chi_i = e_i \chi_i, \quad (4.7)$$

onde χ_i são os orbitais moleculares. Na equação (4.7) aparece um termo adicional em relação ao modelo de Hartree-Fock. Esse termo depende do momento de dipolo do soluto, que por sua vez depende da função de onda total Ψ , gerando um processo adicional de auto-consistência, denominado Campo de Reação Auto-consistente (SCRf).

Por último, existem vários modelos com fundamentos parecidos, diferindo na forma de definir as cargas na superfície da cavidade. Por exemplo, o modelo de blindagem tipo condutor (*Conductor-like Screening Model, COSMO*), que ao equilibrar-se, as cargas imagem se concentrarão na superfície da cavidade. O formalismo de equações integrais (*Integral Equation Formalism, IEF*) permite o tratamento de líquidos anisotrópicos, soluções iônicas, entre outros.

4.2 Modelos Discretos de Solvente

Os modelos discretos são caracterizados por fazer uma descrição microscópica da estrutura e das interações específicas soluto-solvente, fazendo com que o potencial intermolecular desempenhe um papel muito importante na implementação destes. As interações soluto-solvente inicialmente podem ser descritas segundo um tratamento quântico dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. O Hamiltoniano de interação neste modelo pode ser escrito como:

$$\hat{H}^{tot}(m, s) = \hat{H}^m(m) + \hat{H}^s(s) + \hat{H}^{ss}(s) + \hat{H}^{ms}(m, s), \quad (4.8)$$

onde o primeiro e segundo termo, $\hat{H}^m(m)$ e $\hat{H}^s(s)$, são os Hamiltonianos do soluto e do solvente respectivamente. Os termos $\hat{H}^{ss}(s)$ e $\hat{H}^{ms}(m, s)$ representam os Hamiltonianos de interação entre as moléculas (solvente-solvente e solvente-soluto). O número de moléculas de solvente, em princípio, é praticamente infinito, mas fisicamente as propriedades podem ser bem descritas com um número finito, s , muito maior que o número de moléculas do soluto, m [47].

Considerar o sistema explicitamente leva a uma complicação, dada pela dinâmica do sistema, porque as posições das moléculas mudam com a evolução temporal do sistema, sendo necessário considerar a natureza estatística do líquido. A maneira mais sistemática de obter as posições mais prováveis das moléculas do solvente (gerar ensemble de configurações) é utilizando algum tipo de simulação, como Monte Carlo (MC) ou dinâmica molecular (DM). MC gera as configurações correspondentes ao ensemble desejado de maneira estocástica, enquanto DM gera configurações através de trajetórias obtidas por meio da integração das equações de movimento.

O fato de fazer simulações computacionais introduz algumas restrições na descrição das interações solvente-solvente. Uma simulação computacional com bons resultados requer milhões de passos de Monte Carlo ou de Dinâmica Molecular. Portanto, é necessário considerar o tempo computacional para garantir uma boa relação entre o custo computacional, tamanho e as características fundamentais do sistema estudado.

4.2.1 Métodos de Mecânica Quântica (QM)

Os métodos puramente quânticos consistem em considerar tanto os elétrons como os núcleos quanticamente. O tratamento é altamente sofisticado possuindo uma desvantagem devido ao alto custo computacional e, por essa razão, pode ser aplicado somente para moléculas pequenas.

Uma maneira de tratar as interações entre as diferentes partes de um sistema, é por meio de um método *ab initio* (primeiros princípios), onde os elétrons tem uma descrição quântica, enquanto os núcleos são representados classicamente. A equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo é resolvida sem uso de parâmetros empíricos e a energia eletrônica determinada é usada como potencial para a equação de Schrödinger nuclear.

Um método baseado em primeiros princípios é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), o qual parte da condição que a energia total de uma molécula, pode ser determinada do quadrado da função de onda (densidade eletrônica). Outra vertente são os métodos baseados em função de onda, que partem da aproximação de HF e vão melhorando a descrição da função de onda através da inclusão de correlação eletrônica.

Outra forma de fazer uma descrição quântica é por meio de métodos *semi-empíricos*, onde apenas os elétrons da camada de valência são descritos quantitativamente. Estes são os responsáveis pelas ligações químicas com outras moléculas e, portanto, tem uma maior contribuição no potencial que os núcleos e os elétrons do caroço. A principal diferença com relação à abordagem *ab initio* é que os elétrons do caroço são representados por parâmetros empíricos e muitos termos envolvendo os elétrons de valência são desprezados para simplificar os cálculos.

Por último, está a aproximação empírica, onde o papel dos elétrons de gerar um potencial que é sentido pelos núcleos é levado em conta através da utilização de um potencial analítico parametrizado.

4.2.2 Potencias Empíricos

Quando os efeitos dos elétrons são substituídos por potenciais empíricos, é necessário conhecer o tipo de interação dos átomos, pois, estes pode apresentar uma interação forte no caso de ligações químicas ou, pelo contrário, uma interação fraca, quando os átomos estão espaçados. Os dois tipo de interações são de natureza diferente, o qual faz necessário uma separação dos potenciais empíricos em dois tipos, potencial intermolecular e potencial intramolecular:

- **Potencial Intramolecular:** Se caracteriza por fazer uma descrição das interações covalentes da molécula levando em conta os graus de estiramento, dobramento e torção. Neste trabalho não serão levados em conta porque usaremos uma aproximação de moléculas rígidas durante as simulações. Essa aproximação é adequada para pequenas moléculas, sem graus de liberdade flexíveis.

- **Potencial Intermolecular:** Os potenciais intermoleculares representam as interações entre as moléculas de um sistema. Sua energia potencial de interação depende das posições de todos os centros de massa e das orientações relativas. Podem ser divididos como interações entre pares, triplas, etc.

$$U(\mathbf{R}) = \sum_{i < j} u_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) + \sum_{i < j < k} u_{ijk}(\mathbf{R}_{ijk}) + \dots + u_N(\mathbf{R})$$

Cada um dos termos representa o potencial de interação de dois (u_{ij}); três (u_{ijk}); e de N corpos (u_N). O termo com maior significância e menor custo computacional é o de dois corpos. Existem quatro tipos de interações importantes entre moléculas as quais são: interação eletrostática; interação de indução ou polarização; interação de dispersão; e interação de troca. Um potencial que representa aproximadamente cada uma das interações anteriores é o potencial de Lennard-Jones-Coulomb [48], que está dado pela seguinte equação:

$$U(\mathbf{R}) = \sum_{A,B} \sum_{\substack{i \in A \\ j \in B}} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} \quad (4.9)$$

A interação entre as moléculas A e B é escrita como uma soma de interações entre sítios de A e de B (generalmente átomos). Onde r_{ij} é a distância entre o átomo i da primeira molécula e o átomo j da segunda molécula. O termo em r^{-12} representa a repulsão entre as moléculas devido ao princípio de Pauli. O termo em r^{-6} representa a interação de dispersão, que é sempre atrativo. O termo de Coulomb, em r^{-1} , representa a interação eletrostática entre os momentos de multipolo das moléculas.

4.2.3 Método Híbrido QM/MM

O estudo de sistemas líquidos é complexo devido ao grande número de moléculas envolvidas, as interações entre elas e os graus de liberdade. Todos estes aspectos tornam quase impossível uma simulação, apenas quântica, de um sistema completo. Por estas e outras razões mais é que surgem os métodos híbridos. Estes métodos combinam os tratamentos quântico e de mecânica molecular para a análise do sistema total, onde só uma pequena região do sistema (soluto) é tratada quanticamente (QM). Aqui, os elétrons do solvente são considerados explicitamente enquanto, o resto do sistema (solvente) no qual está imerso soluto é descrito classicamente (MM) por meio de campos de força tal como foi mostrado anteriormente. Uma representação esquemática se mostra na figura 6.2. Esses métodos podem ser classificados em dois tipos: convencional e sequencial [49].

No QM/MM convencional os tratamentos quântico e clássico do sistema são realizados simultaneamente durante o processo de simulação. No método QM/MM

sequencial, inicialmente o sistema é tratado utilizando mecânica molecular para gerar uma amostragem representativa de configurações, que serão utilizadas para obter uma média configuracional eletrostática do solvente (ASEC). O ASEC é uma variante do potencial eletrostático médio do solvente (ASEP) desenvolvido pelo Aguilar et al. [50] no qual é feita uma análise estatística para fazer a implementação do campo médio do solvente. Esse campo médio é incluído no hamiltoniano do soluto.

Uma desvantagem do método convencional, com relação ao sequencial, é que no primeiro as partes clássica e quântica são definidas a priori, que é um risco pela escolha do tamanho da parte quântica, para certos tipos de sistemas. Além disso, são necessárias milhões de cálculos quânticos, o que torna o custo computacional muito elevado.

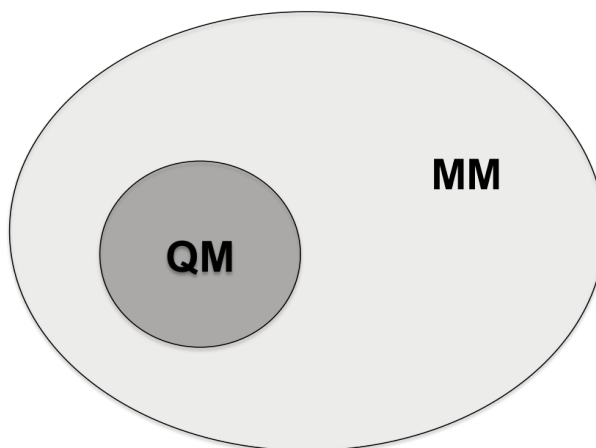


Figura 4.1: Modelo combinado QM/MM

O método QM/MM sequencial portanto é um processo com maior implementação na atualidade para sistemas muito grandes, devido a possibilidade de obter uma boa relação entre custo computacional e benefício. No entanto neste método o soluto e as moléculas de solvente estão desacoplados, já que, durante a simulação, o soluto não é permitido ser polarizado pelas moléculas do solvente. Portanto segundo as considerações anteriores, usando o método sequencial interativamente é possível polarizar a molécula de soluto, e permitir que as moléculas de solvente se reorganizem ao redor do soluto polarizado até atingirem um equilíbrio eletrostático.

Para realizar otimizações de moléculas é necessário poder calcular gradientes e hessianas. No caso da otimização em meio, a hiper-superfície na qual se quer encontrar os mínimos e os estados de transição (ponto de sela) é o de energia livre. Assim, para determinar uma energia mínima é necessário conhecer as forças na hiper-superfície de energia livre (FES) [51,52], que podem ser escritas como:

$$F(r) = -\frac{\partial G(r)}{\partial r} = -\left\langle \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right\rangle \quad (4.10)$$

Onde $G(r)$ é a energia livre, $V(r) = V_x + V_{xs}$ é a soma das contribuições associadas com as interações internas da molécula de soluto (V_x) e as interações soluto-solvente (V_{xs}). Portanto a força pode ser escrita em termos da média de ensemble da derivada da energia potencial em relação às coordenadas dos átomos do soluto. Enquanto a expressão para a hessiana exata em termos do gradiente de energia livre, pode ser escrita como:

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 G(r)}{\partial r_i \partial r_j} = \left\langle \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r_i \partial r_j} \right\rangle - \beta \left\langle \frac{\partial V(r)}{\partial r_i} \frac{\partial V^T(r)}{\partial r_j} \right\rangle + \beta \left\langle \frac{\partial V(r)}{\partial r_i} \right\rangle \left\langle \frac{\partial V(r)}{\partial r_j} \right\rangle^T \quad (4.11)$$

$$H_{ij} = \left\langle \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r_i \partial r_j} \right\rangle - \beta [\langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2] \quad (4.12)$$

O sobrescrito T denota a transposta $\beta = 1/k_B T$ e o último termo na equação (4.12) as flutuações térmicas das forças. Supondo que essas flutuações sejam muito pequenas e além disso, tendo em conta que, tanto a geometria quanto a distribuição de carga da molécula de soluto, é fixa ao longo da simulação, as expressões anteriores podem ser escritas da seguinte forma:

$$F(r) \approx -\frac{\partial \langle V(r) \rangle}{\partial r} \quad (4.13)$$

$$H_{ij} \approx \frac{\partial^2 \langle V(r) \rangle}{\partial r_i \partial r_j} \quad (4.14)$$

Onde o valor médio da força foi substituído pela força da média configuracional. As equações anteriores são aproximações de campo médio [52, 53].

A metodologia para representar de maneira adequada, a interação do soluto com as moléculas do solvente, utilizada neste trabalho é uma combinação do método de gradiente de energia livre (*Free Energy Gradient-FEG*), exposto anteriormente, com o *ASEC* (*Average Solvent Electrostatic Configuration*), onde os efeitos do solvente são introduzidos dentro do cálculo eletrônico do soluto por meio da aproximação de campo médio (*MFA*) e é feita uma análise estatística usando uma função de autocorrelação, para tomar somente algumas centenas de configurações descorrelacionadas dentre todas as obtidas da simulação Monte Carlo MC, assim como é apresentado na figura 6.3, tomada do livro *Practical Aspects of Computational Chemistry III* [52].

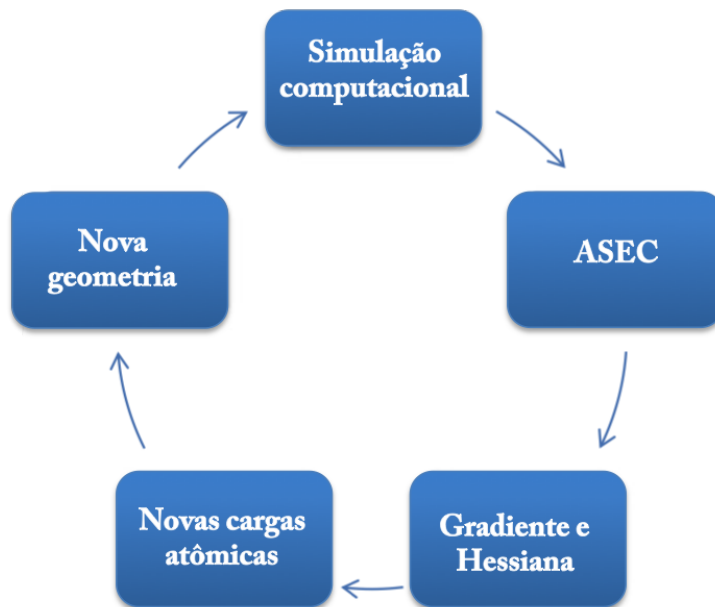


Figura 4.2: Ilustração do processo iterativo combinado de QM/MM sequencial, ASEC e o método de FEG.

O acoplamento entre o DICE [54] encarregado de gerar o ensemble de configurações através de Monte Carlo e os diferentes programas usados nos cálculos QM, é feito a partir do programa DICEPLAYER [55]. É um programa desenvolvido em linguagem Perl, o qual usa o ASEC para calcular a força média e a distribuição de cargas média do soluto, pode ser completo relaxando toda a geometria o simplesmente relaxar a distribuição de carga deixando a geometria fixa. O programa pode ser usado em cálculos de estados de transição em solução e processos físico-químicos em meios.

RESULTADOS DAS MOLÉCULAS ISOLADAS

Inicialmente obtivemos as geometrias de equilíbrio das moléculas de ABN e DMABN em fase gasosa (isolada) em seus estados eletrônicos fundamentais. Isso foi feito através da otimização para o mínimo local da hiper-superfície de energia potencial calculada através do método MP2. A condição de mínimo foi verificada calculando-se as derivadas segundas da energia potencial com respeito às coordenadas nucleares e, por conseguinte, as frequências vibracionais harmônicas. Em todos os cálculos se utilizou um conjunto de funções base tipo triple-zeta de valência cc-pVTZ, com adição de funções difusas (aug-cc-pVTZ) para os átomos pesados. Denominaremos essa combinação de bases como (aug)-cc-pVTZ. Para o ABN esse conjunto é formado por 498 gaussianas contraídas de 750 gaussianas primitivas enquanto que para o DMABN o conjunto é formado por 643 gaussianas contraídas de 962 primitivas.

Em segunda instância foi calculada a energia da molécula em função do ângulo de rotação do grupo amino, obtendo uma estimativa da energia necessária para levar a molécula para o estado rotacionado. Os cálculos de cada uma das moléculas foram feitos utilizando o pacote Gaussian 09 [56].

5.1 ABN

5.1.1 Estrutura geométrica

A geometria otimizada de ABN usando o método e a base mencionados anteriormente é observada na figura 5.1. Para descrever a geometria da molécula, selecionamos alguns parâmetros que julgamos importantes e que podem estar envolvidos no processo de transferência de carga intramolecular (ICT). Um deles é o ângulo de piramidalização do grupo amino (α) que é definido como sendo o ângulo entre a bissetriz do grupo amino (semi-reta N_7-X mostrada na figura 5.2, e a vista lateral na figura 5.3) e a projeção da ligação simples C_1-N_7 . Esse ângulo está associado à hibridização do nitrogênio do grupo

amino e deve ser relevante na distribuição de carga da molécula. Se $\alpha = 0$, o grupo amino e o carbono C_1 estão no mesmo plano, e o nitrogênio tem uma hibridização sp^2 . Quando α aumenta, o nitrogênio se desloca um pouco para fora do plano do anel benzênico e os hidrogênios saem do plano gerando uma hibridização sp^3 . O ângulo α é a coordenada envolvida no WICT e no PICT.

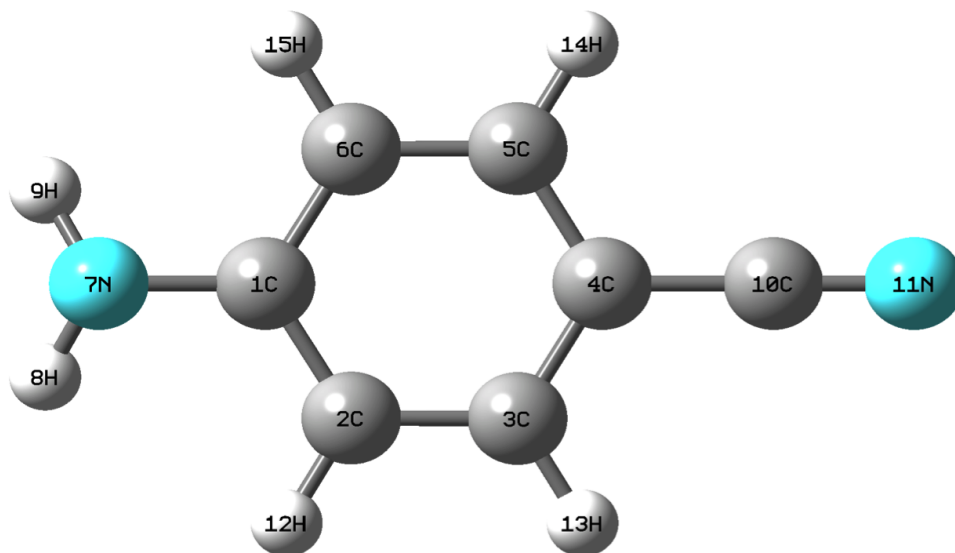


Figura 5.1: Molécula de ABN isolada otimizada.

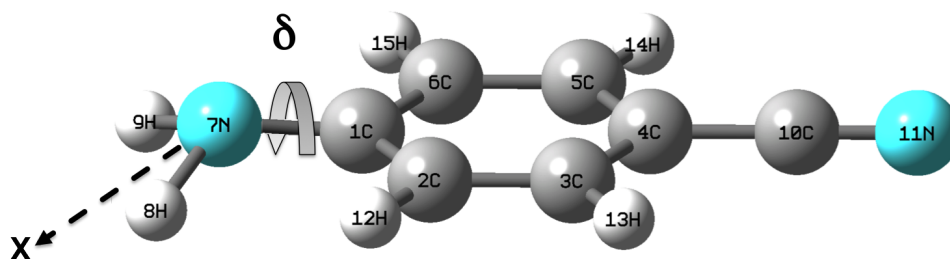


Figura 5.2: Representação gráfica do ângulo de rotação do grupo amino.

Outro parâmetro importante é o ângulo de rotação do grupo amino (δ) definido como $\delta = \theta + 90^\circ$, onde θ é o ângulo diedral $X-N_7-C_1-C_2$. Esse ângulo descreve a rotação do grupo amino em torno da ligação $C-N$ e também deve ser importante para o processo de transferência de carga. O ângulo δ é a coordenada envolvida no TICT [57].

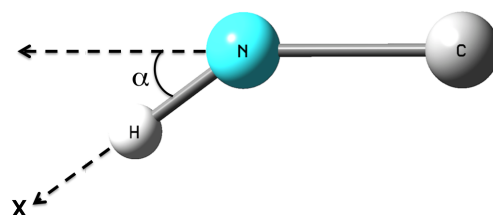


Figura 5.3: Representação gráfica do ângulo de piramidalização

Na tabela 5.1 são apresentados os comprimentos de ligação carbono-carbono e carbono-nitrogênio, bem como ângulos de ligação, obtidos para a estrutura de mínima energia da molécula. As frequências vibracionais harmônicas foram calculadas para esse estrutura e confirmam que se trata de um mínimo na hiper-superfície de energia potencial. Na mesma tabela são mostrados os valores obtidos experimentalmente de um cristal de ABN para comparação.

Tabela 5.1: Comprimentos de ligação, ângulos de ligação e de piramidalização da molécula de ABN na estrutura de mínima energia do estado fundamental.

Coordenadas	Estrutura otimizada	Estrutura Cristalina Experimental [58]
Comprimento de ligação (Å)		
N_7-C_1	1.390	1.370(3)
C_1-C_6	1.400	1.405(3)
C_6-C_5	1.387	1.369(3)
C_5-C_4	1.399	1.398(3)
C_4-C_{10}	1.428	1.431(3)
$C_{10}-N_{11}$	1.174	1.148(3)
Ângulo de ligação		
$C_1-C_6-C_5$	120.8°	-
$C_2-C_1-C_6$	118.6°	-
$C_5-C_4-C_3$	119.5°	-
$C_4-C_3-C_2$	120.1°	-
$C_3-C_4-C_{10}$	120.2°	-
$C_2-C_1-N_7$	120.6°	-
$H_8-N_7-H_9$	112.1°	114°(2)
$C_1-N_7-H_9$	115.2°	-
Âng. piramidalização (α)	45°	40.1°
Âng. Rotação (δ)	0°	3.3°

A estrutura obtida está em boa concordância com os valores obtidos de Raios-X do cristal. O ângulo de piramidalização (α) é parecido em ambas estruturas. As maiores discrepâncias são nas ligações $C_{10}-N_{11}$ e C_1-N_7 , que diferem dos valores experimentais por 0.026 Å e 0.020 Å respectivamente. Em ambos casos, nossos valores são maiores que

os obtidos experimentalmente. Outra observação é que o anel benzênico tem um caráter mais aromático na geometria isolada do que na geometria do cristal, pois na estrutura isolada as ligações C_1-C_6 , C_6-C_5 e C_5-C_4 tem comprimentos mais próximos entre si do que as ligações observadas no cristal [59].

Entretanto, a comparação com uma estrutura obtida em ambiente cristalino deve ser um pouco relativizada. No cristal, as moléculas de ABN estão formando ligação de hidrogênio entre si, o que pode levar a mudanças na geometria do ABN. Uma comparação mais justa com a estrutura cristalina deve ser feita quando é considerado o efeito de um meio polar na geometria do ABN. Pode-se considerar portanto que o resultado obtido com MP2/(aug)-cc-pVTZ é bastante satisfatório para descrever a estrutura do ABN.

Na figura 5.4 é apresentada a energia potencial da molécula em função do ângulo de rotação do grupo amino (δ), onde foi feita uma variação de 0° até 105° com valores de ângulo espaçados de 15° . Para cada valor fixo de δ tem-se duas situações: uma em que o ângulo de piramidalização relaxa livremente e outra com α mantido fixo igual a zero. Em cada caso, todas as outras coordenadas podem relaxar. Pode-se observar que a rotação do grupo amino tem um custo energético significativo, cujo ápice está em 90° , para as geometrias com o grupo amino planar ($\alpha = 0$) e não planar ($\alpha \neq 0$). A energia necessária para se rotacionar a molécula em 90° é de 9.2 kcal/mol (0.40 eV) e 6.1 kcal/mol (0.26 eV) respectivamente. Também existe uma diferença energética entre as geometrias, não piramidal ($\alpha = 0, \delta = 0$) e piramidal ($\alpha \neq 0, \delta = 0$), de aproximadamente 0.9 kcal/mol (0.04 eV).

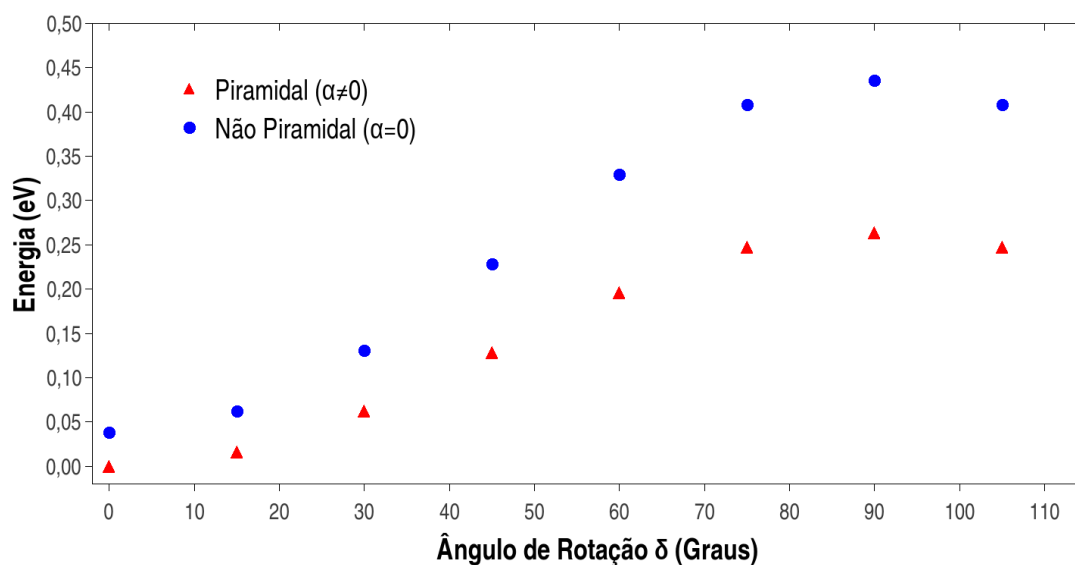


Figura 5.4: Curva da energia potencial da molécula de ABN em função do ângulo de rotação do grupo amino.

Os ângulos de piramidalização otimizados para cada um dos valores de δ são apresentados na figura 5.5. O ângulo de piramidalização incrementa, quando o ângulo de rotação do grupo amino cresce, até atingir um valor máximo em 90° . Isso ocorre porque a rotação do grupo amino faz com que o par isolado do nitrogênio desacople da nuvem π da parte benzonitrila da molécula, diminuindo a possibilidade de deslocalização dos orbitais moleculares e, portanto, o caráter sp^3 do nitrogênio aumenta. O ângulo $H_8-N_7-H_9$ na geometria rotacionada de 90° é 107° , próximo do ângulo característico de uma estrutura tetraédrica que é aproximadamente 109° .

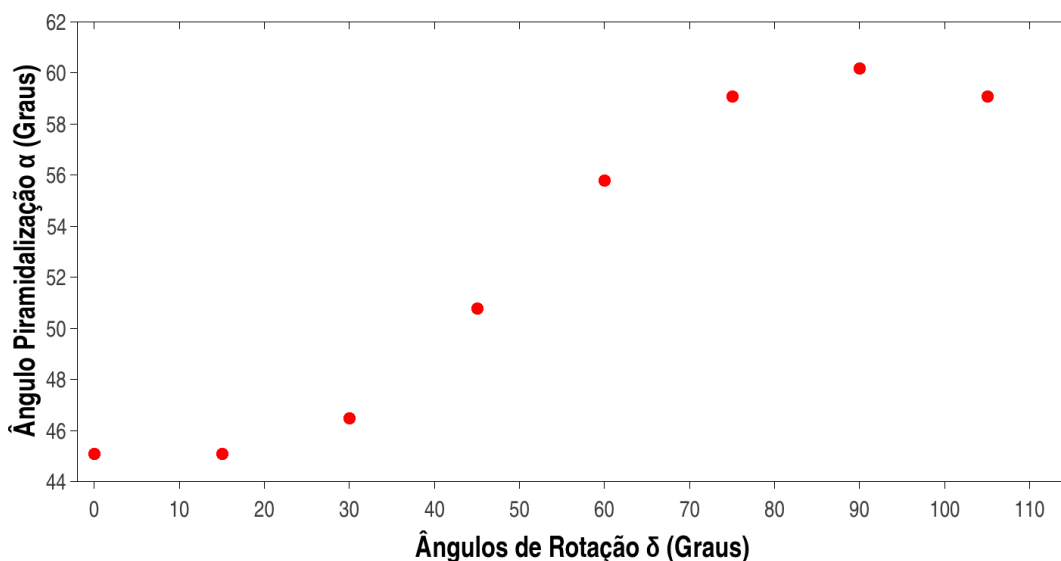


Figura 5.5: Curva do ângulo de piramidalização da molécula de ABN em função do ângulo de rotação do grupo amino.

Cálculos de frequências vibracionais harmônicas realizado na estrutura planar ($\alpha = 0^\circ, \delta = 0^\circ$) mostram que essa estrutura é um ponto de sela na hiper-superfície de energia potencial, ou seja, é um estado de transição entre os mínimos em $\alpha = -45^\circ$ e $\alpha = 45^\circ$, que são estados equivalentes. Quanto às estruturas rotacionadas em 90° , as curvas levantadas mostram claramente que são pontos de sela também. Nesse caso elas são estados de transição entre os mínimos em $\delta = 0^\circ$ e $\delta = 180^\circ$, que também são equivalentes.

5.1.2 Distribuição de carga

Na tabela 5.2 é apresentada uma representação discreta da distribuição de carga de cada uma das geometrias obtidas ao longo das duas coordenadas para tentar observar uma possível transferência de carga. Essa representação foi feita através de um ajuste de cargas (usando o método CHELPG) ao potencial eletrostático gerado pela distribuição eletrônica obtida no mesmo nível MP2/(aug)-cc-pVTZ. Através dessa representação é possível fazer um análise qualitativa.

O vetor momento de dipolo da molécula na estrutura de mínima energia é mostrado na figura 5.6. O valor do dipolo obtido é de 6.71 Debye, em muito bom acordo com o valor obtido experimentalmente por Druzhinin et al. [60] de 6.41 Debye. A magnitude do momento de dipolo apresentada na tabela 5.2 diminui, enquanto a rotação aumenta, (em ambos casos, planar e não planar) o que pode ser explicado pela transferência de carga do anel benzênico para o grupo amino.

Tal como é observado, tanto a coordenada de piramidalização, como a coordenada de rotação do grupo amino, produzem uma diferença significativa na distribuição de carga sobre a molécula, que pode ser atribuída à migração de carga do anel benzênico para o grupo amino, em particular para o nitrogênio. À medida que o grupo amino rotaciona, o anel benzênico torna-se mais positivo tendo uma mudança na sua quantidade de carga que é aproximadamente o incremento de carga negativa no grupo amino. A polarização leva também a um deslocamento de densidade eletrônica do anel benzênico para o grupo amino, mas, além disso, nota-se uma separação de carga maior dentro do próprio grupo amino, tornando os hidrogênios mais positivos. A carga no grupo nitrila é insensível tanto à rotação quanto à planarização do ABN.

Tabela 5.2: Dipolo (Debye) e cargas parciais (e) em cada uma das geometrias otimizadas para as rotações do grupo amino, sendo δ o ângulo de rotação do grupo amino e α o ângulo de piramidalização.

δ	α	Dipolo	q (N ₇)	q (H ₈)	q (H ₉)	q (NH ₂)	q (Benz.)	q (N ₁₁)	q (C≡N)
0°	45.1°	6.71	-0.74	0.31	0.31	-0.12	0.23	-0.47	-0.11
15°	45.1°	6.67	-0.76	0.32	0.31	-0.12	0.23	-0.47	-0.11
30°	46.5°	6.48	-0.81	0.34	0.32	-0.15	0.26	-0.47	-0.10
45°	50.8°	6.11	-0.86	0.35	0.32	-0.18	0.28	-0.47	-0.09
60°	55.8°	5.73	-0.89	0.35	0.33	-0.21	0.30	-0.47	-0.09
75°	59.1°	5.48	-0.89	0.34	0.33	-0.22	0.31	-0.46	-0.09
90°	60.2°	5.39	-0.89	0.33	0.33	-0.23	0.31	-0.46	-0.09
105°	59.1°	5.48	-0.89	0.33	0.34	-0.22	0.31	-0.46	-0.09
0°		7.32	-1.08	0.43	0.43	-0.22	0.31	-0.49	-0.09
15°		7.22	-1.07	0.43	0.43	-0.22	0.31	-0.49	-0.09
30°		6.93	-1.10	0.43	0.43	-0.24	0.34	-0.48	-0.09
45°	0°	6.54	-1.10	0.42	0.42	-0.26	0.34	-0.48	-0.08
60°	(Planar)	6.13	-1.12	0.42	0.42	-0.29	0.37	-0.47	-0.09
75°		5.83	-1.10	0.40	0.40	-0.30	0.38	-0.47	-0.08
90°		5.73	-1.09	0.39	0.39	-0.30	0.39	-0.46	-0.09
105°		5.83	-1.10	0.40	0.40	-0.30	0.38	-0.47	-0.08

A rotação faz o momento de dipolo diminuir, o que leva a uma menor interação com meios polares. Por outro lado ele aumenta a densidade eletrônica no nitrogênio (no caso piramidal) o que pode favorecer a formação de ligações de hidrogênio (LH) com

solventes doadores de prótons.

A planarização, por outro lado, faz o dipolo aumentar e concentra mais carga negativa no nitrogênio e também deixa mais positivos os hidrogênios. Todos esses efeitos favorecem a interação com meios polares e mais ainda com solventes que formem ligações de hidrogênio.

Diante desses resultados, considerando que a molécula esteja em um meio solvente polar é mais provável que assuma uma geometria planar, posto que a energia necessária para a planaridade ($\alpha = 0$), quando $\delta = 0^\circ$, é de apenas 0.9 kcal/mol (0.04 eV), enquanto a barreira de energia para rotacionar o grupo amina é de 6.1 kcal/mol (0.26 eV).

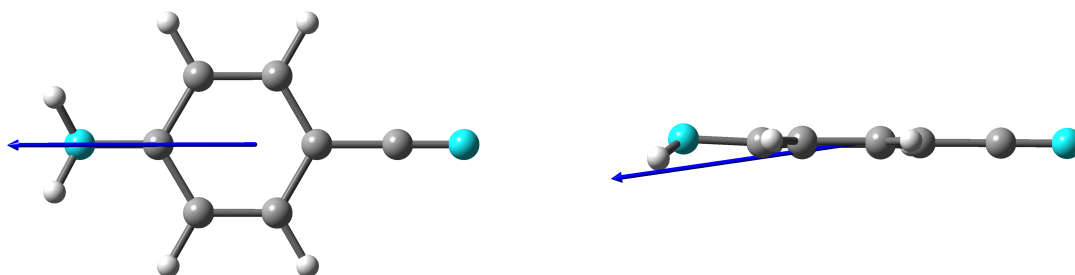


Figura 5.6: Representação gráfica do dipolo da molécula de ABN na estrutura de mínima energia.

5.1.3 Excitações eletrônicas

O cálculo dos primeiros estados excitados da molécula ABN, foi feito utilizando o método CAM-B3LYP/(aug)-cc-pVTZ, para as conformações geométricas de mínimo e nos três pontos característicos, determinados como pontos de sela, se encontram resumidos na tabela 5.3. Nela se apresenta apenas as transições com energia menor de 6 eV de cada um dos estados, e a força de oscilador correspondente. A transição mais intensa para as duas primeiras estruturas com $\delta = 0^\circ$, esta em torno de 5.04 – 5.10 eV, enquanto que, no caso das duas últimas com $\delta = 90^\circ$, estes picos tem um deslocamento para 5.55 eV. Essa mudança na transição mais intensa é causada, como veremos adiante, pelo desacoplamento entre o par isolado do nitrogênio da nuvem π da benzonitrila. As outras transições tem forças de oscilador pequena, o que faz que a intensidade da banda no espectro de absorção seja menor.

Tabela 5.3: Energias de excitação eletrônica (ΔE em eV) e forças de oscilador (f) para os estados excitados do ABN na estrutura de mínimo e nos diferentes pontos de sela.

Estrutura Estado	Isolada	
	ΔE	f
Mínimo		
S_1	4.81	0.0178
S_2	5.09	0.3762
S_3	5.39	0.0211
$\alpha = 0^\circ$		
S_1	4.72	0.0251
S_2	5.04	0.4106
S_3	5.16	0.0023
$\delta = 90^\circ$		
S_1	5.18	0.0054
S_2	5.56	0.2466
S_3	5.69	0.0002
$\alpha = 0^\circ, \delta=90^\circ$		
S_1	4.94	0.0000
S_2	5.18	0.0077
S_3	5.55	0.2585
S_4	5.77	0.0018
S_5	5.84	0.0121

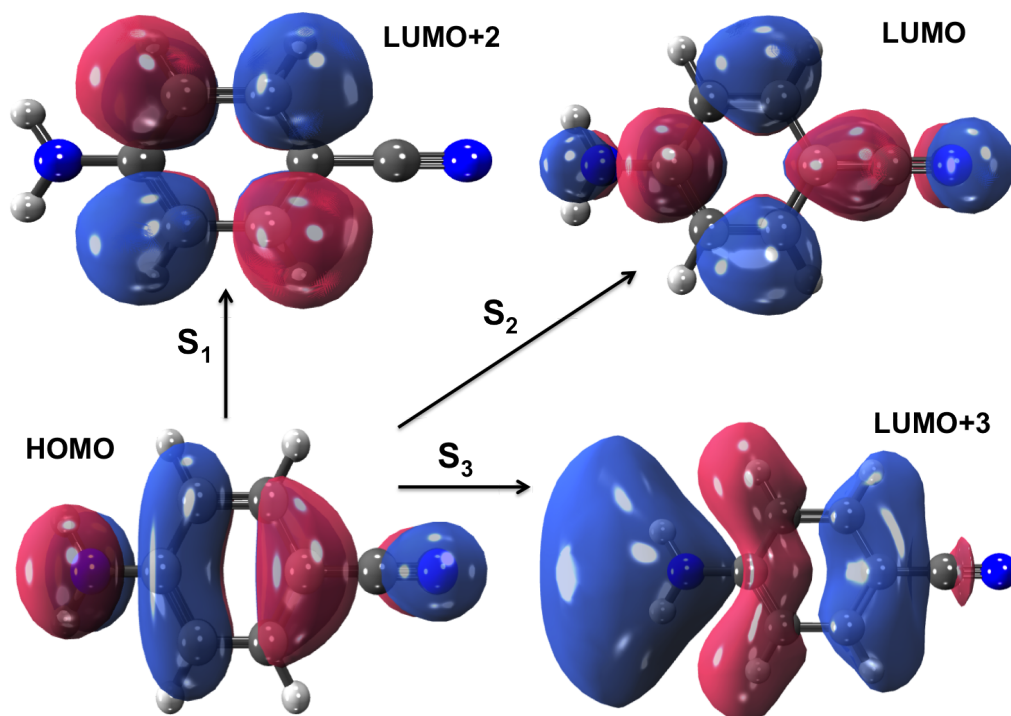


Figura 5.7: Representação ilustrativa dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia da molécula ABN, com uma estrutura planar ($\alpha = 0^\circ$) sem rotação ($\delta = 0^\circ$).

Na figura 5.7 são mostrados os orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de energia mais baixa, para uma geometria com um ângulo de piramidalização $\alpha = 0^\circ$ e sem rotação no grupo amino. A estrutura de mínimo da molécula apresenta as mesmas transições, com a diferença que os orbitais são um pouco diferentes no grupo amino, devido ao ângulo de piramidalização.

O primeiro dos três estados excitados está caracterizado como uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ representado majoritariamente por uma excitação $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+2$, a qual apresenta uma transferência de carga, tanto do amino como do ciano, para o anel benzênico. Essas duas transferências de carga provavelmente se cancelam deixando o dipolo do estado S_1 não muito diferente do S_0 . Portanto S_1 seria um estado localmente excitado (LE).

O segundo estado também é caracterizado como uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, representado majoritariamente por uma excitação $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, ambos deslocalizados em toda a molécula, mas com uma pequena transferência de carga do grupo amino para o benzonitrila. O que dá para levantar a hipótese de que o estado S_2 tem um momento de dipolo maior que o do S_0 , dando a característica de um estado de transferência de carga (CT). Essa é a transição mais intensa.

O terceiro estado, é uma transição representada pela excitação $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+3$, a qual apresenta uma transferência de carga do grupo ciano, para o anel benzênico e o grupo amino.

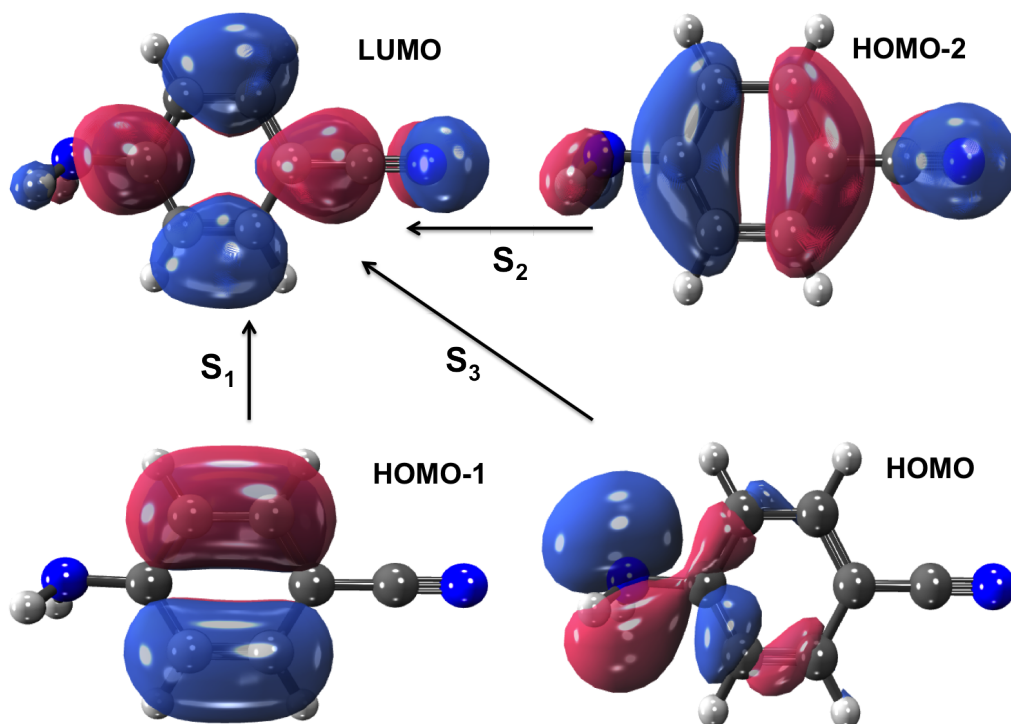


Figura 5.8: Representação ilustrativa dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia da molécula ABN, com uma estrutura piramidal e com rotação ($\delta = 90^\circ$).

Quando o grupo amino é rotacionado 90° , deixando relaxar o ângulo de piramidalização, os orbitais moleculares sofrem mudanças significativas, que podem ser apreciadas na figura 5.8. O estado HOMO deixa de ter uma distribuição de carga deslocalizada por toda a molécula, e passa a estar localizada principalmente no grupo amino. O orbital HOMO-2 possui uma distribuição parecida com o HOMO da molécula não rotacionada, sendo também delocalizado por toda a molécula, mas nele a nuvem π da parte benzonitrila se acopla com os orbitais σ das ligações N-H ao invés de acoplar com os pares isolados do nitrogênio.

A primeira transição da estrutura com $\delta = 90^\circ$ é majoritariamente HOMO-1 \rightarrow LUMO, na qual se observa uma transferência de carga do anel benzênico, para o grupo ciano. Portanto não possui mais a mesma natureza do estado S_1 da molécula com $\delta = 0^\circ$. A segunda é uma transição tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, representada pela excitação HOMO-2 \rightarrow LUMO e apresenta uma força de oscilador maior das três, o que significa que no espectro de absorção será o pico mais intenso. Pode-se apreciar uma pequena transferência de carga semelhante ao estado S_2 da molécula não rotacionada. A última transição, para S_3 , apresenta uma transferência de carga do grupo amino para o anel benzênico e o grupo ciano, e esta representado pela excitação HOMO \rightarrow LUMO.

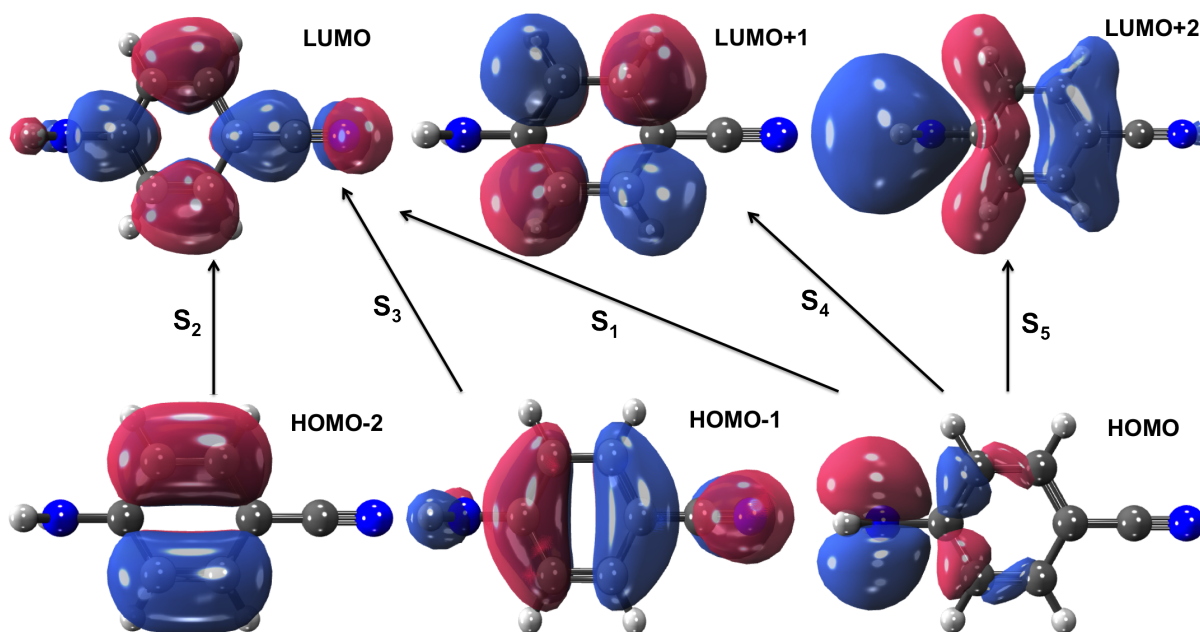


Figura 5.9: Representação ilustrativa dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia da molécula ABN, com uma estrutura planar ($\alpha = 0^\circ$) e com rotação ($\delta = 90^\circ$).

Agora, considerando o grupo amino não somente rotacionado de 90° , mas também com uma piramidalização $\alpha = 0^\circ$, aparece mais uma transição de energia menor que a transição intensa (ver figura 5.9). Na verdade podemos ver que o estado S_3 na geometria piramidal rotacionada passa a ser um estado S_1 agora. O S_1 passa a ser o S_2 , e o S_2 passa a

ser o estado S_3 . A transição mais intensa nesta estrutura é para S_3 , caracterizada por uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, majoritariamente representada pela excitação HOMO-1 \rightarrow LUMO. Semelhante ao estado S_2 da molécula rotacionada e piramidal. Enquanto as outras transições tem forças de oscilador muitos pequenos.

5.2 DMABN

5.2.1 Estrutura geométrica

A geometria otimizada da molécula DMABN com uma estrutura piramidal e sem rotação do grupo amino ($\alpha \neq 0$, $\delta = 0$) é apresentada na figura 5.10. Os comprimentos de ligação carbono-carbono, carbono-nitrogênio, e os ângulos de ligação e piramidalização da molécula são apresentados na tabela 5.4. O ângulo de piramidalização é representado da mesma maneira que foi apresentado para molécula ABN (figura 5.3), só com uma pequena mudança, onde os hidrogênios são substituídos pelos átomos de carbono. Na geometria de mínima energia, esse ângulo é 30° e o mínimo de energia é confirmado através do cálculo de frequências vibracionais.

Para comparar, mostramos também na tabela 5.4 os parâmetros geométricos experimentais obtidos por Raios X da estrutura cristalina do DMABN [59]. No cristal, o DMABN tem um ângulo de piramidalização bem pequeno, de 11° . Portanto, relacionamos também na tabela 5.4 a geometria planar ($\alpha = 0^\circ$) do DMABN para comparação. A geometria planar é um ponto de sela, assim como no caso do ABN, mas mais próximo da situação do cristal do que a geometria de mínima energia. Portanto a comparação dos outros parâmetros geométricos é mais adequada com a estrutura planar.

Podemos ver que na geometria planar os parâmetros geométricos se aproximam mais das do cristal que nas geometrias de mínima energia. A maior diferença é de novo para a ligação $C\equiv N$, que em nossa geometria é maior por 0.029\AA .

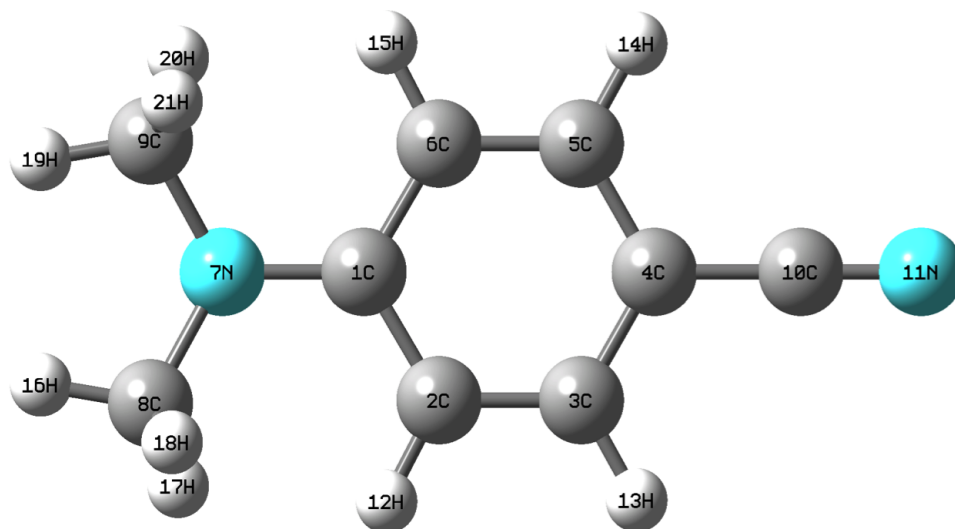


Figura 5.10: Molécula de DMABN isolada otimizada

O anel benzênico apresenta um caráter mais aromático nas nossas geometrias piramidal e planar isoladas, do que na geometria do cristal, porque os comprimentos de ligação do anel são mais próximos entre si do que as ligações observadas no cristal.

Tabela 5.4: Resultados obtidos dos comprimentos de ligação, ângulos de ligação e de piramidalização da molécula de DMABN na estrutura de mínimo (piramidal) e no estado de transição (planar).

Coordenadas	Estrutura Piramidal	Estrutura Planar	Estrutura Cristalina Experimental [58]
Comprimento de ligação (Å)			
N ₇ –C ₉	1.450	1.446	1.439(3)
C ₁ –N ₇	1.380	1.369	1.365(3)
C ₁ –C ₆	1.410	1.412	1.400(3)
C ₆ –C ₅	1.387	1.386	1.370(3)
C ₅ –C ₄	1.398	1.399	1.388(3)
C ₄ –C ₁₀	1.428	1.427	1.427(4)
C ₁₀ –N ₁₁	1.174	1.174	1.145(3)
Ângulo de ligação			
C ₃ –C ₄ –C ₅	119.0°	119.0°	-
C ₄ –C ₅ –C ₆	120.5°	120.6°	-
C ₅ –C ₆ –C ₁	121.2°	121.1°	-
C ₆ –C ₁ –C ₂	117.4°	117.6°	-
C ₅ –C ₄ –C ₁₀	120.5°	120.5°	-
C ₆ –C ₁ –N ₇	121.3°	121.2°	-
C ₁ –N ₇ –C ₉	118.0°	119.8°	-
C ₉ –N ₇ –C ₈	116.7°	119.8°	116.4°(2)
Ângulo de piramidalização (α)	30°	0°	11.7°
Ângulo de Rotação (δ)	0°	0°	2.4°

Novamente devemos enfatizar que essa comparação deve ser relativizada. No cristal, as moléculas de DMABN não fazem ligações de hidrogênio, somente formam camadas com interação eletrostática. Uma comparação mais justa com a estrutura cristalina deve ser feita quando é considerado o efeito de um meio polar na geometria do DMABN. Entretanto a concordância geral é boa.

Na figura 5.11 a relação da energia em função do ângulo de rotação (0 até 105 graus) do grupo dimetilamino é apresentada, tanto para a molécula planar (círculos azuis), quanto para a piramidal (triângulos vermelhos), onde pode-se observar a energia que deve ser acrescentada à molécula para que seja possível a rotação. A otimização de cada uma das geometrias para a molécula planar foi feita fixando os ângulos diedrais $C_2-C_1-N_7-C_8$ e $C_6-C_1-N_7-C_9$, enquanto para a molécula não planar os ângulos diedrais ficam livres tendo a possibilidade que o ângulo de piramidalização mude irrestritamente, tal como se observa na figura 5.12.

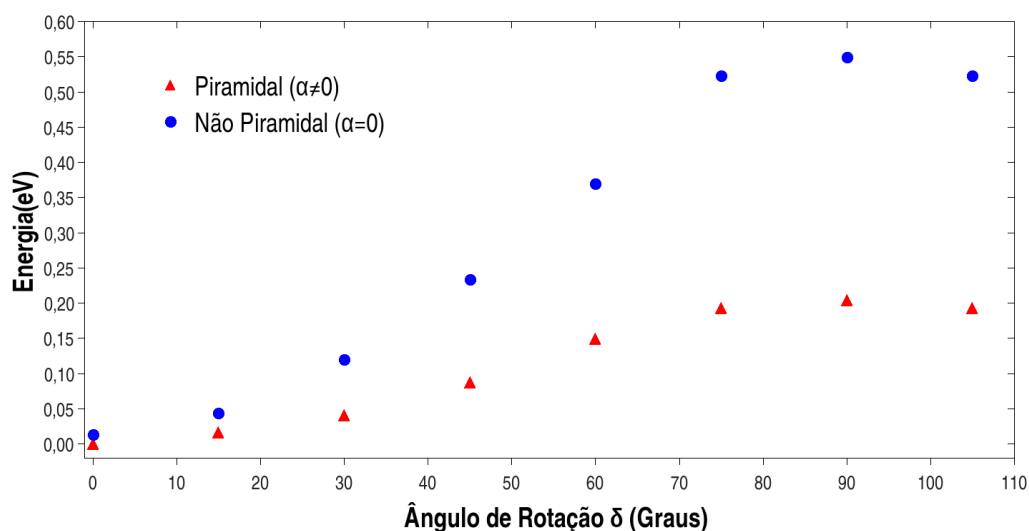


Figura 5.11: Curva da energia potencial da molécula de DMABN em função do ângulo de rotação do grupo dimetilamino.

O ângulo de rotação do grupo dimetilamino apresenta um máximo energético em 90° para ambas situações. As barreiras energéticas em relação a 0° são 12,4 kcal/mol (0,54 eV) para a planar e 4,7 kcal/mol (0,20 eV) para a não planar. A energia necessária para ocorrer a rotação é maior para a estrutura planar e menor para a não planar, em comparação com a molécula de ABN. A diferença energética entre as geometrias ($\alpha = 0, \delta = 0$) e ($\alpha \neq 0, \delta = 0$) é de aproximadamente 0,3 kcal/mol (0,012 eV). Essa diferença é menor que a energia térmica à temperatura ambiente, portanto a molécula deve transitar livremente ao longo da coordenada de piramidalização entre $\alpha = -30^\circ$ e $\alpha = 30^\circ$.

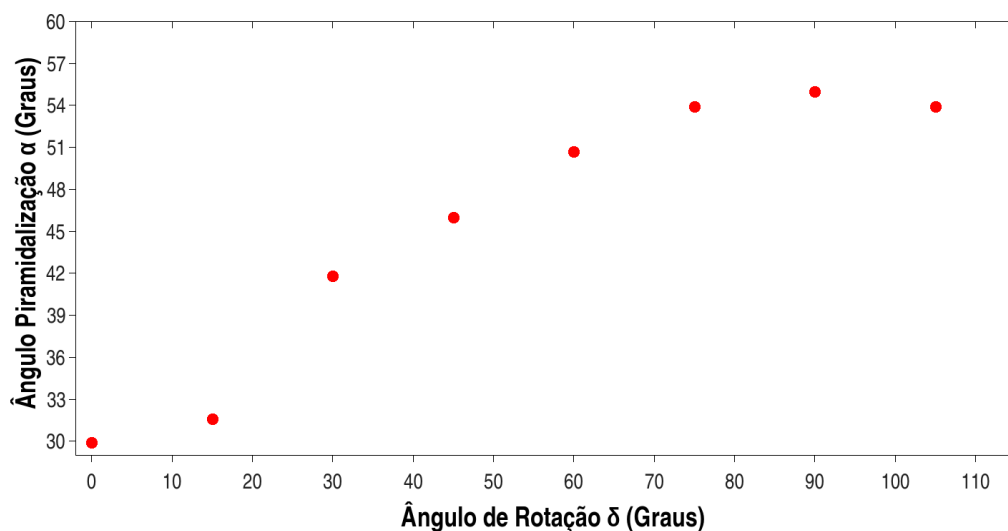


Figura 5.12: Curva do ângulo de piramidalização da molécula de DMABN em função do ângulo de rotação do grupo dimetilamino.

Novamente a rotação desacopla o par isolado do nitrogênio da nuvem π da benzonitrila, fazendo com que o ângulo de piramidalização aumente. Quando $\delta = 90^\circ$, o ângulo $C_8-N_7-C_9$ é de 111° , mais próximo do ângulo de uma estrutura tetraédrica que é aproximadamente 109° .

5.2.2 Distribuição de carga

O momento de dipolo da molécula DMABN na estrutura de mínima energia é apresentada na figura 5.13. O valor do dipolo obtido é de 7.50 Debye, que tem boa concordância com o valor experimental obtido que esta na faixa de 5-7 Debye [10,61]. Na tabela 5.5 é apresentado o valor do momento de dipolo, que tem uma diminuição, enquanto a rotação do grupo dimetilamino aumenta, para ambas geometrias no caso planar ($\alpha = 0^\circ$) e piramidal ($\alpha \neq 0^\circ$), que novamente pode ser explicado pela transferência de carga do anel benzênico para o grupo dimetilamino.

As mudanças na distribuição de carga, para cada uma das rotações das geometrias planar e piramidal são significativas, tal como é apresentada na tabela 5.5. Eles mostram uma transferência de carga do anel benzênico para o grupo dimetilamino. Para a geometria piramidal tem-se que, conforme o grupo dimetilamino rotaciona (ver figura 5.3), a carga do anel benzênico torna-se mais positiva, que é praticamente o incremento de carga negativa no grupo dimetilamino. Enquanto o nitrogênio (N_7) e os carbonos (C_8 e C_9), apresentam um incremento de carga negativa que pode ser associado à atração de carga do anel benzênico. Aqui também os carbonos puxam carga negativa dos hidrogênios.

Tabela 5.5: Dipolo e cargas parciais de cada uma das geometrias otimizadas para as rotações do grupo dimetilamino, sendo δ o ângulo de rotação do grupo dimetilamino e α o ângulo de piramidalização.

δ	α	Dipolo	q (N ₇)	q (C ₈)	q (C ₉)	q (DMA)	q (Benz.)	q (N ₁₁)	q (C≡N)
0°	29.9°	7.50	-0.39	0.11	0.11	-0.06	0.17	-0.48	-0.11
15°	31.9°	7.40	-0.39	0.08	0.09	-0.07	0.18	-0.48	-0.11
30°	41.8°	6.80	-0.45	0.02	0.07	-0.13	0.24	-0.47	-0.10
45°	46.0°	6.40	-0.50	0.05	0.09	-0.17	0.28	-0.47	-0.10
60°	50.7°	5.99	-0.47	-0.05	0.02	-0.20	0.29	-0.47	-0.09
75°	53.9°	5.71	-0.48	-0.01	0.03	-0.22	0.31	-0.46	-0.09
90°	55.0°	5.62	-0.50	0.02	0.02	-0.24	0.33	-0.46	-0.08
105°	53.9°	5.72	-0.48	0.03	-0.01	-0.22	0.31	-0.46	-0.09
0°		7.89	-0.23	0.05	0.05	0.03	0.08	-0.48	-0.11
15°		7.79	-0.23	0.03	0.03	0.02	0.10	-0.48	-0.12
30°		7.42	-0.19	-0.06	-0.06	0.01	0.11	-0.47	-0.12
45°	0°	6.82	-0.24	-0.01	-0.01	-0.03	0.14	-0.47	-0.11
60°	(Planar)	6.22	-0.23	0.01	0.02	-0.05	0.14	-0.47	-0.10
75°		6.04	-0.22	-0.05	-0.05	-0.11	0.21	-0.46	-0.10
90°		5.91	-0.17	-0.07	-0.07	-0.10	0.20	-0.46	-0.09
105°		5.80	-0.25	-0.02	0.06	-0.10	0.20	-0.46	-0.10

A geometria planar apresenta o mesmo comportamento de transferência de carga entre o anel benzênico e o grupo dimetilamino, mas, ao contrário da geometria piramidal, o nitrogênio N₇ tem sua quantidade de carga negativa diminuída à medida que o grupo dimetilamino rotaciona, enquanto os carbonos (C₈ e C₉) apresentam um incremento de carga negativa, que é causado pela atração de carga dos hidrogênios e do nitrogênio para eles.

Quando a piramidalização diminui até alcançar $\alpha = 0$, a distribuição eletrônica da molécula muda tornando o átomo de nitrogênio e o grupo dimetilamino mais positivos, enquanto, o anel benzênico mais negativo. O momento de dipolo da molécula apresenta um pequeno aumento. A carga localizada no grupo nitrila é insensível, tanto à rotação quanto à piramidalização da molécula, assim como no ABN.

A energia necessária que deve-se fornecer à molécula para mudar do estado piramidal para o planar é de aproximadamente 0.3 kcal/mol (0.01 eV), enquanto a barreira para rotacionar o grupo dimetilamino é aproximadamente de 4.7 kcal/mol (0.20 eV), sendo mais fácil portanto tornar-se uma geometria planar, do que rotacionada quando imersa em um meio polar.

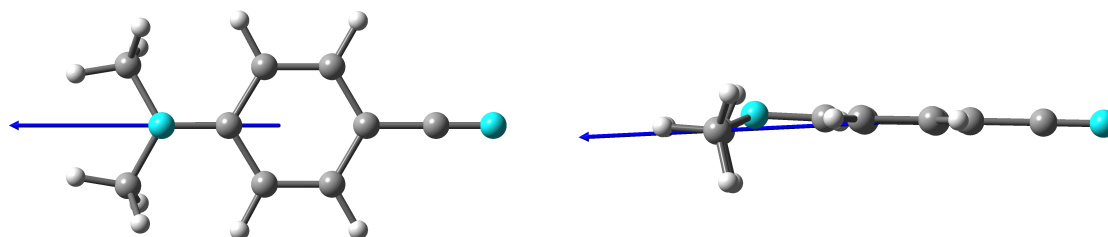


Figura 5.13: Representação do dipolo da molécula de DMABN

É interessante ter em mente que a troca dos átomos de hidrogênio do grupo amina no ABN por CH_3 no DMABN acaba com a possibilidade de a molécula formar ligações de hidrogênio como doadora, e além disso reduz a possibilidade de receber ligação de hidrogênio no nitrogênio do grupo dimetilamino. Assim, a diminuição do momento de dipolo faz com que a rotação seja, em princípio, desfavorecida em meio polar, enquanto que a planarização seja ligeiramente favorecida.

5.2.3 Excitações eletrônicas

Na tabela 5.6 são apresentados as energias de excitação menores que 6 eV para os primeiros estados excitados, e as forças de oscilador, em cada uma das configurações geométricas da molécula de DMABN. Os cálculos foram feitos usando o método CAM-B3LYP/(aug)-cc-pVTZ.

Nas estruturas de mínimo e a planar sem rotação, pode-se apreciar que as transições com maior força de oscilador são ambas próximas de 4.86 eV, e estão associadas ao estado S_2 . Enquanto as estruturas piramidal com $\delta = 90^\circ$ e planar com $\delta = 90^\circ$ apresentam a transição mais intensa em valores de energia iguais a 5.52 eV. Novamente, esse deslocamento significativo ocorre devido ao desacoplamento do par isolado do nitrogênio da nuvem π da benzonitrila.

Os valores determinados neste trabalho para os dois primeiros estados excitados na estrutura de mínimo, os quais são $\Delta E (S_0 \rightarrow S_1) = 4.67$ eV e $\Delta E (S_0 \rightarrow S_2) = 4.85$ eV, tem uma razoável concordância com os valores experimentais reportados na literatura [60, 62] que são $\Delta E (S_0 \rightarrow S_1)$ na faixa 4.13 e 4.25 eV e $\Delta E (S_0 \rightarrow S_2)$ entre 4.56 e 4.57 eV respectivamente.

A estrutura de mínimo da molécula, assim como a planar sem rotação apresentam os mesmo orbitais moleculares, apenas com leve distorção dos orbitais quando o ângulo de piramidalização é diferente de zero. Portanto somente são apresentados na figura 5.14, os orbitais para a estrutura planar.

Tabela 5.6: Energias de excitação eletrônica (ΔE em eV) e forças de oscilador (f) para os estados excitados do DMABN na estrutura de mínimo e nos diferentes pontos de sela.

Estrutura Estado	Isolada	
	ΔE	f
Mínimo		
S_1	4.67	0.0263
S_2	4.85	0.4895
S_3	5.31	0.0522
$\alpha = 0^\circ$		
S_1	4.60	0.0337
S_2	4.87	0.5498
S_3	5.09	0.0271
$\delta = 90^\circ$		
S_1	4.78	0.0000
S_2	5.19	0.0043
S_3	5.48	0.0006
S_4	5.52	0.3003
$\alpha = 0^\circ, \delta=90^\circ$		
S_1	3.92	0.0000
S_2	4.71	0.0000
S_3	5.14	0.0061
S_4	5.18	0.0123
S_5	5.52	0.3110

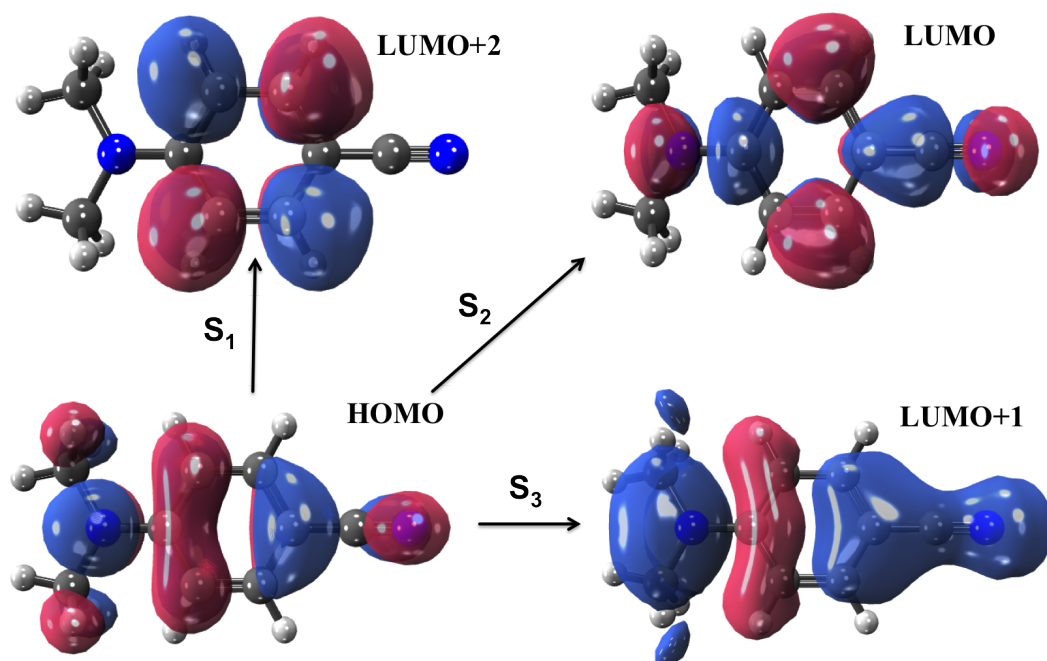


Figura 5.14: Representação ilustrativa dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia da molécula DMABN, com uma estrutura planar ($\alpha = 0^\circ$) sem rotação.

O primeiro estado é do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ representado pela excitação de $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+2$, e tem uma força de oscilador muito pequena. Esse estado apresenta uma transferência de carga dos grupos dimetilamino e ciano, para o anel benzênico, de maneira similar ao caso do ABN. Portanto possui também caráter de estado localmente excitado (LE). O segundo estado, S_2 , é caracterizado como uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, representado pela excitação $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$, sendo que ambos os orbitais estão deslocalizados por toda a molécula, mas com uma pequena transferência de carga do grupo dimetilamino para benzonitrila, assim como no ABN, e também possui caráter CT. O terceiro estado é representado por uma excitação $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}+1$, que tem muita semelhança ao estado S_3 do ABN.

Na figura 5.15 são apresentados os primeiros estados excitados da molécula de DMABN quando o grupo dimetilamino tem uma rotação de 90° . O primeiro estado excitado mostra uma transferência perceptível de carga do grupo dimetilamino, para o anel benzênico e o grupo ciano, portanto não possui a mesma natureza que o estado S_1 da molécula com $\alpha = 0^\circ$. O estado CT presente em S_2 na molécula não rotacionada passa a ser o estado S_4 com energia mais alta. Os outros estados tem forças de oscilador muito baixas.

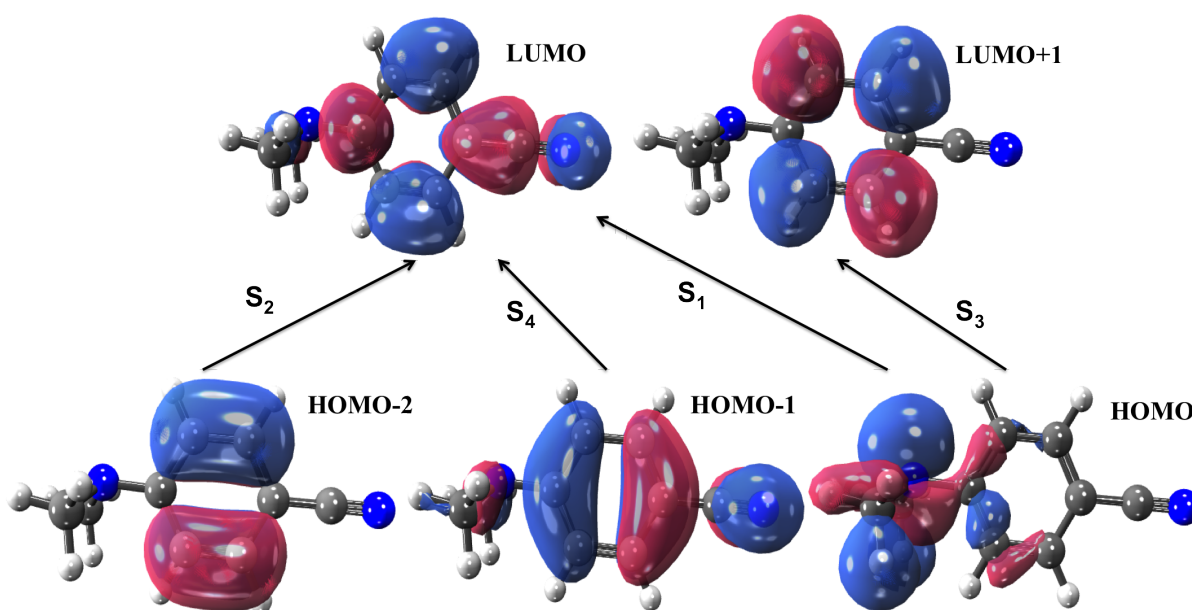


Figura 5.15: Representação ilustrativa dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia da molécula DMABN, com uma estrutura piramidal e com rotação ($\delta = 90^\circ$).

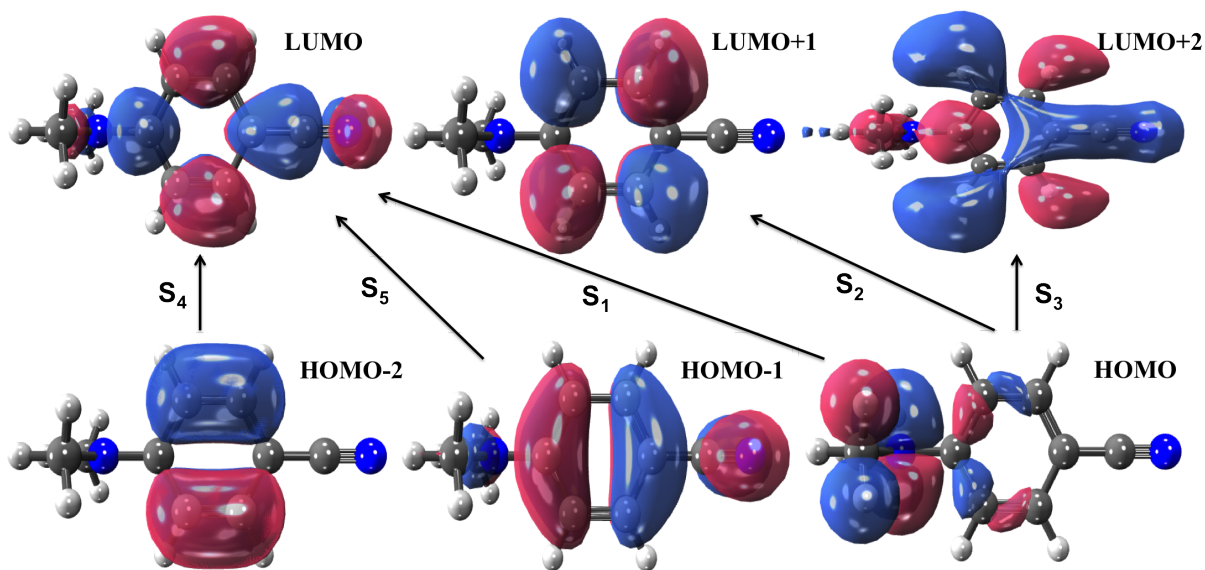


Figura 5.16: Representação ilustrativa dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas de mais baixa energia da molécula DMABN, com uma estrutura planar ($\alpha = 0^\circ$) e com rotação ($\delta = 90^\circ$).

Os orbitais moleculares para uma configuração geométrica, onde o grupo dimetilamino da molécula tem $\delta = 90^\circ$ e $\alpha = 0^\circ$, são apresentados na figura 5.16. Assim como no caso anterior o estado LE desaparece, e além disso o estado CT mais intenso passa a ser o estado S_5 , pois surge uma transição nova, S_3 , que não tinha na estrutura $\delta = 90^\circ$, mas a energia de excitação de CT não muda.

RESULTADOS DAS MOLÉCULAS EM MEIO

6.1 Procedimentos utilizados nas otimizações em meio

As propriedades estruturais e eletrônicas das moléculas ABN e DMABN foram estudadas em diferentes solventes de diferentes polaridades, como acetonitrila, ciclohexano e diclorometano e, no caso do ABN, também em água. Para a molécula de ABN, o estudo foi feito apenas em temperatura ambiente, enquanto que, para a molécula de DMABN, além de temperatura ambiente, foram consideradas temperaturas próximas da fusão para os solventes diclorometano e acetonitrila, para tentar verificar a hipótese levantada por J. Catalán [20], discutida na introdução.

Abaixar a temperatura pode ser uma maneira de aumentar a polaridade do meio sem mudar o solvente. De fato, Catalán observou um aumento de polaridade, na escala SdP, quando se diminui a temperatura dos solventes para próximas da temperatura de fusão [20]. Isso possivelmente se dá porque reduções grandes de temperatura podem resultar em um aumento significativo da densidade e dessa forma aumentar a polaridade do meio ao permitir uma maior interação dipolo-dipolo.

Na tabela 6.1 são apresentadas as diferentes temperaturas e densidades de cada solvente. As densidades na temperatura ambiente são obtidas de dados experimentais. Para temperaturas próximas à fusão não foi encontrada nenhuma referencia para as densidades dos solventes (acetonitrila e diclorometano). Assim para estimar o valor da densidade em baixas temperaturas, foi utilizado o coeficiente de expansão térmico e a densidade em temperatura ambiente experimentais.

Tabela 6.1: Parâmetros termodinâmicos dos diferentes meios solventes usados nas simulações.

Solvente	Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila	Água
Temperatura ambiente (K)	298.15	298.15	298.15	298.15
Temperatura próxima da fusão (K)	-	185.15	234.15	-
Densidade ambiente (g/cm ³)	0.77	1.32	0.78	1.00
Densidade próxima da fusão (g/cm ³)	-	1.54	0.85	-
Constante dielétrica ambiente	2.0	9.1	37.0	82.0

Além destes parâmetros, para a simulação computacional é necessário escolher os campos de forças apropriados para as moléculas. Na tabela 6.2 são mostrados os modelos utilizados para os solventes. Para a acetonitrila foi utilizado um campo de força TraPPE/UA, que usa um único sítio de interação para representar o grupo CH₃ [63]. No caso do diclorometano e da água o campo de força usado foi obtido de um trabalho recente de Fennell et al. [64], onde se considera um potencial que representa melhor a constante dielétrica desses líquidos. Por último o ciclohexano foi representado por um campo de força OPLS/AA [65].

Tabela 6.2: Modelos de solvente utilizados nas simulações.

Solvente	Modelo	Dipolo (D)	pseudo-átomo	q (e ⁻)	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)	Ligação	d (Å)
Ciclohexano	OPLS/AA	0.00	C	-0.120	3.500	0.066	C-H	1.090
			H	0.060	2.500	0.030	C-C	1.530
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂ -DC	2.01	CH ₂	0.404	3.718	0.306	C-Cl	1.821
			Cl	-0.202	3.531	0.306	Cl-Cl	2.934
Acetonitrila	TraPPE/UA	4.20	CH ₃	0.269	0.195	3.750	H ₃ C-C	1.540
			C	0.129	0.119	3.750		
			N	-0.398	0.119	2.950	C \equiv N	1.157
Água	H ₂ O-DC	2.42	O	-0.910	3.184	0.142	O-H	0.958
			H	0.455	0.000	0.000	H-H	1.564

Para cada uma das otimizações das moléculas em solução foi usado o programa DICEPLAYER [55], que acopla simulações de Monte Carlo, com cálculos de Mecânica Quântica. O DICEPLAYER utiliza o ensemble de configurações geradas na simulação para construir um potencial médio do solvente, que é incluído no hamiltoniano do soluto. Durante as simulações, as moléculas de ABN ou DMABN, bem como as de solvente, são mantidas rígidas. As simulações foram realizadas em uma caixa cúbica de aproximadamente 31 Å de lado para o ABN, e de 33 Å para o DMABN. Esses tamanhos de caixa foram escolhidos para garantir que entre a molécula de soluto e a borda da caixa tenha sempre uma distância mínima de 12 Å. Para preencher cada uma das caixas foram usadas 70 moléculas de ciclohexano, 350 de acetonitrila, 280 de diclorometano e 1000 de água, no caso da molécula de ABN. Para a molécula de DMABN foram 90 de ciclohexano, 420 de acetonitrila e 340 de diclorometano.

A densidade de equilíbrio obtida em cada passo de otimização, nas diferentes temperaturas, está em boa concordância com as estimadas na tabela 6.1. A densidade para a acetonitrila atingiu um valor de 0.79 g/cm^3 a temperatura ambiente, e de 0.86 g/cm^3 a 234 K, enquanto o diclorometano foi de 1.31 g/cm^3 a 298 K e de 1.46 g/cm^3 a 185 K, por último para o ciclohexano e a água na temperatura ambiente foram obtidos 0.76 e 1.02 g/cm^3 .

O processo de geração do ensemble de configurações tem três etapas. A primeira é uma termalização onde a temperatura e a densidade são fixas (NVT), sendo feitos 70.000 passos. A segunda é outra termalização de aproximadamente 150.000 passos, onde são fixas a temperatura e a pressão (NPT). A última etapa é a de produção, onde são realizadas 160.000 passos de Monte Carlo por processador. Foram utilizados sempre cinco processadores que realizavam as simulações em paralelo, partindo de configurações iniciais aleatórias, portanto gerando ensembles distintos de configurações que no final se juntaram para formar o ensemble total com 800.000 configurações. No fim, obtém-se 400 configurações altamente descorrelacionadas que são utilizadas para se criar o potencial médio do solvente (ASEC). Esse potencial médio entra no hamiltoniano eletrônico do soluto. A equação de Schrödinger resultante é resolvida através do programa Gaussian [56]. Nessa etapa faz-se um cálculo quântico de forças e outro de cargas parciais. Uma vez terminado os cálculos quânticos, a geometria e as cargas da molécula de soluto foram modificadas, e serão utilizados como entrada para uma nova simulação. Esse processo é repetido, até chegar a uma estrutura da molécula de soluto, com todos seus parâmetros geométricos e as forças atômicas convergidos.

O processo de otimização em meio, diferentemente da molécula isolada, ocorre numa hiper-superfície de energia livre. As derivadas utilizadas agora são da energia livre, com respeito às coordenadas dos átomos do soluto. Assim, a quantidade relevante agora não é mais apenas a energia potencial da molécula (energia eletrônica mais a interação entre os núcleos) também chamada de energia interna, mas sim a soma de energia interna do soluto com a média de ensemble de energia de interação soluto-solvente. A essa quantidade chamaremos de energia total de agora em diante.

6.2 ABN

6.2.1 Estrutura geométrica

A molécula de ABN foi otimizada para a estrutura de mínima energia, em quatro solventes com diferentes polaridades que são água, acetonitrila, diclorometano e ciclohexano, todos eles à temperatura ambiente (298 K). Em cada otimização, todos os parâmetros geométricos, como ângulos de piramidalização, rotação, comprimentos de

ligação e ângulos diedrais, foram deixados relaxar livremente. A evolução dos parâmetros geométricos ao longo da otimização, é apresentada nas figuras 6.2, 6.3 e 6.4.

A estrutura inicial ou ponto de partida para a otimização da molécula ABN em meio tem como parâmetros característicos $\alpha = 16.5^\circ$ e $\delta = 12^\circ$. Ou seja, iniciamos de uma estrutura um pouco menos piramidal e levemente rotacionada. Os resultados da molécula isolada sugeriram uma preferência do ABN pela estrutura planar, portanto começamos com α menor na expectativa de acelerar a convergência do processo de otimização.

Para facilitar a análise das mudanças geométricas no anel benzênico, é interessante introduzimos duas coordenadas que refletem o estado geral do anel, que são:

$$\beta_1 = r(C_1 - C_6) - r(C_5 - C_6)$$

$$\beta_2 = r(C_4 - C_5) - r(C_5 - C_6)$$

Onde o termo $r(C_1 - C_6)$ é o comprimento de ligação entre os átomos C_1 e C_6 , da mesma maneira para cada termo nas expressões anteriores. Essas coordenadas refletem o estado do anel, assim como é apresentado na figura 6.1. Se o anel tem caráter aromático, as ligações serão muito parecidas e β_1 e β_2 serão próximos de zero. Agora, lembrando que uma ligação típica C-C tem comprimento de 1.45 Å enquanto uma ligação C=C típica tem um comprimento de 1.35 Å, quando β_1 e β_2 estão próximos de 0.1 Å, o anel tem caráter de quinona. Quando β_1 e β_2 estão próximos de -0.1 Å, o anel tem caráter de anti-quinona.

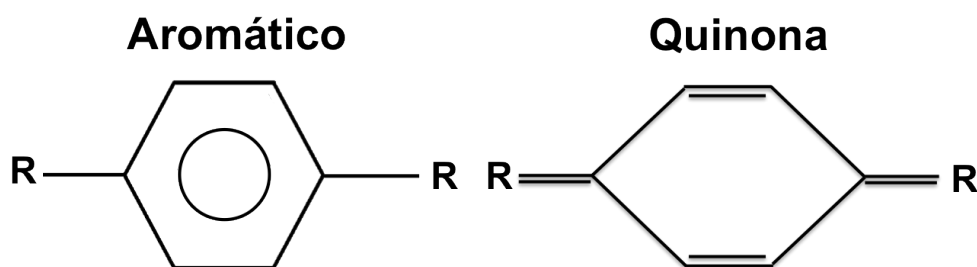


Figura 6.1: Representação esquemática do estado do anel benzênico.

Os valores de β_1 e β_2 , o ângulo de piramidalização (α), e o ângulo de rotação (δ), desta estrutura otimizada para o mínimo, são apresentados na figura 6.2, onde observa-se o valor dos parâmetros em cada passo da otimização, até atingir um patamar que mostre convergência. Como é observado claramente para o ângulo de rotação, que decai do valor inicial até chegar a um valor próximo de zero, nos diferentes solventes. O ângulo de piramidalização também evidencia este efeito, somente que diferente da rotação, a piramidalização aumenta e atinge um valor diferente para cada solvente. Estes dois

processo sugerem, que o mínimo da molécula de ABN não é uma estrutura planar, e além disso o grupo amino não apresenta rotação significativa.

O comportamento dos comprimentos de ligação C_1-N_7 , C_4-C_{10} e N_7-H , é exibido na figura 6.3. A mudança na ligação N_7-H é efeito das ligações de hidrogênio que os solventes fazem com a molécula de ABN. Um detalhe interessante é a equivalência das duas ligações.

Por último, as forças máxima e média, o momento de dipolo e a energia total, são mostrados na figura 6.4. Pode-se observar uma diminuição das forças, até atingir um valor de equilíbrio que é menor que 10×10^{-4} ua para a força máxima, e 4×10^{-4} ua para a força média. O valor do momento de dipolo aumenta à medida que a polaridade do meio aumenta, enquanto a energia total diminui.

A convergência dos parâmetros geométricos junto com o fato das forças atômicas assumirem valores muito pequenos (ou seja, o gradiente praticamente nulo) mostram que foi atingido um ponto crítico na hiper-superfície de energia livre. O cálculo das frequências vibracionais com a última geometria, na presença do ASEC, resulta em valores positivos para todos os modos normais, mostrando que se trata de fato de uma estrutura de mínima energia.

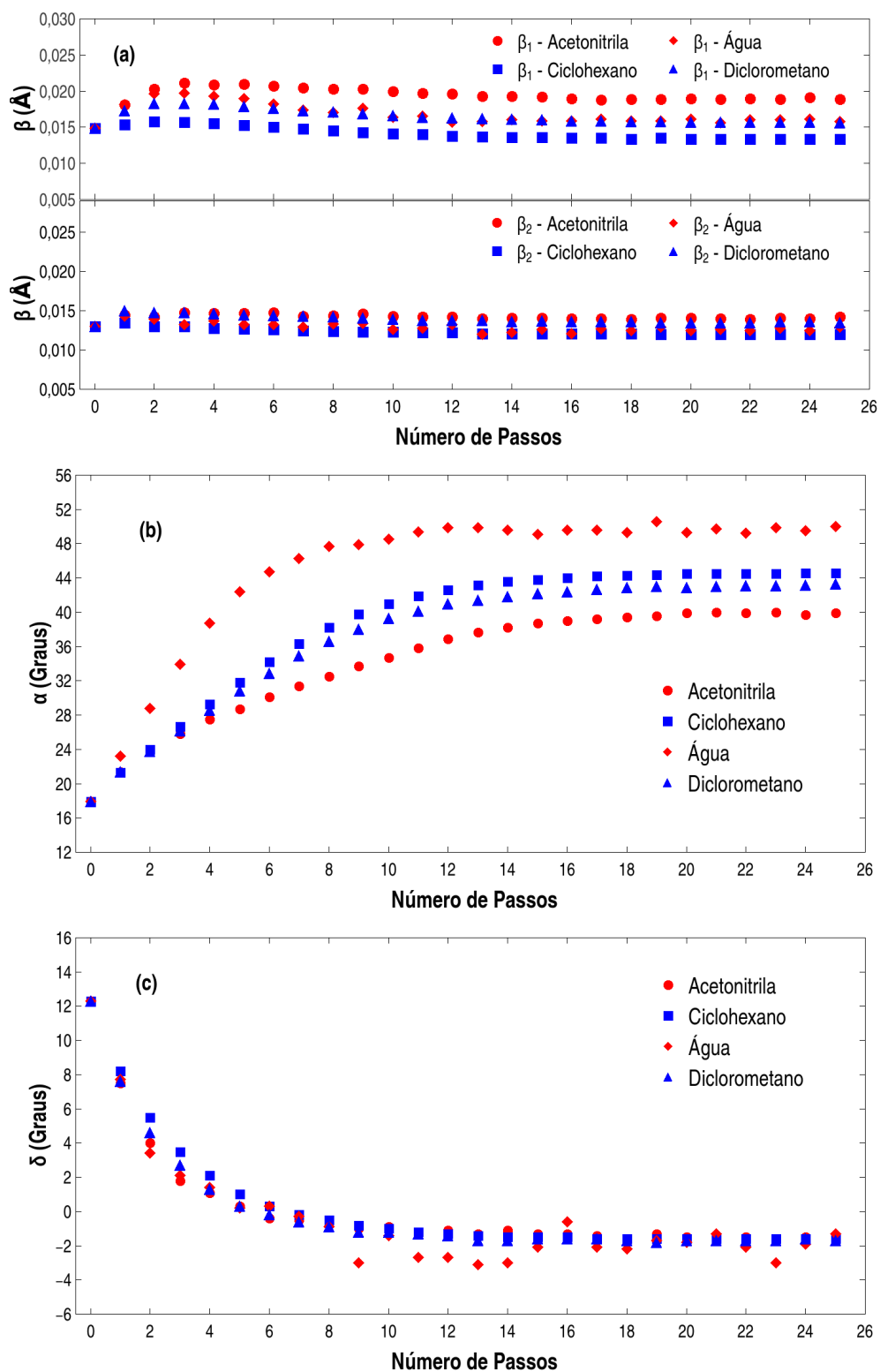


Figura 6.2: Evolução das coordenadas β_1 e β_2 , e dos ângulos de piramidalização e de rotação do ABN, ao longo do processo de otimização, em diferentes meios solventes.

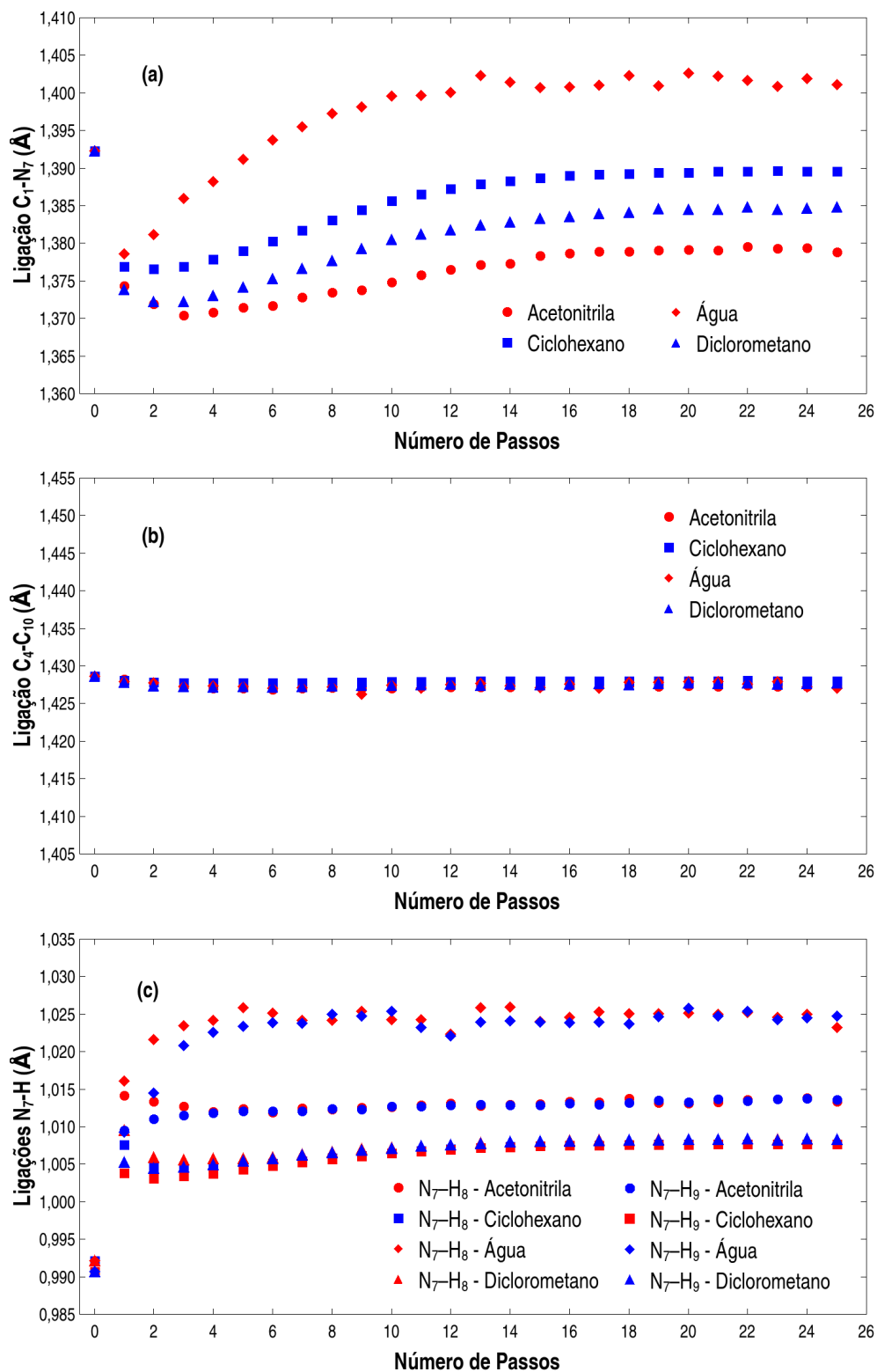


Figura 6.3: Evolução das principais ligações do ABN ao longo do processo de otimização, em diferentes meios solventes.

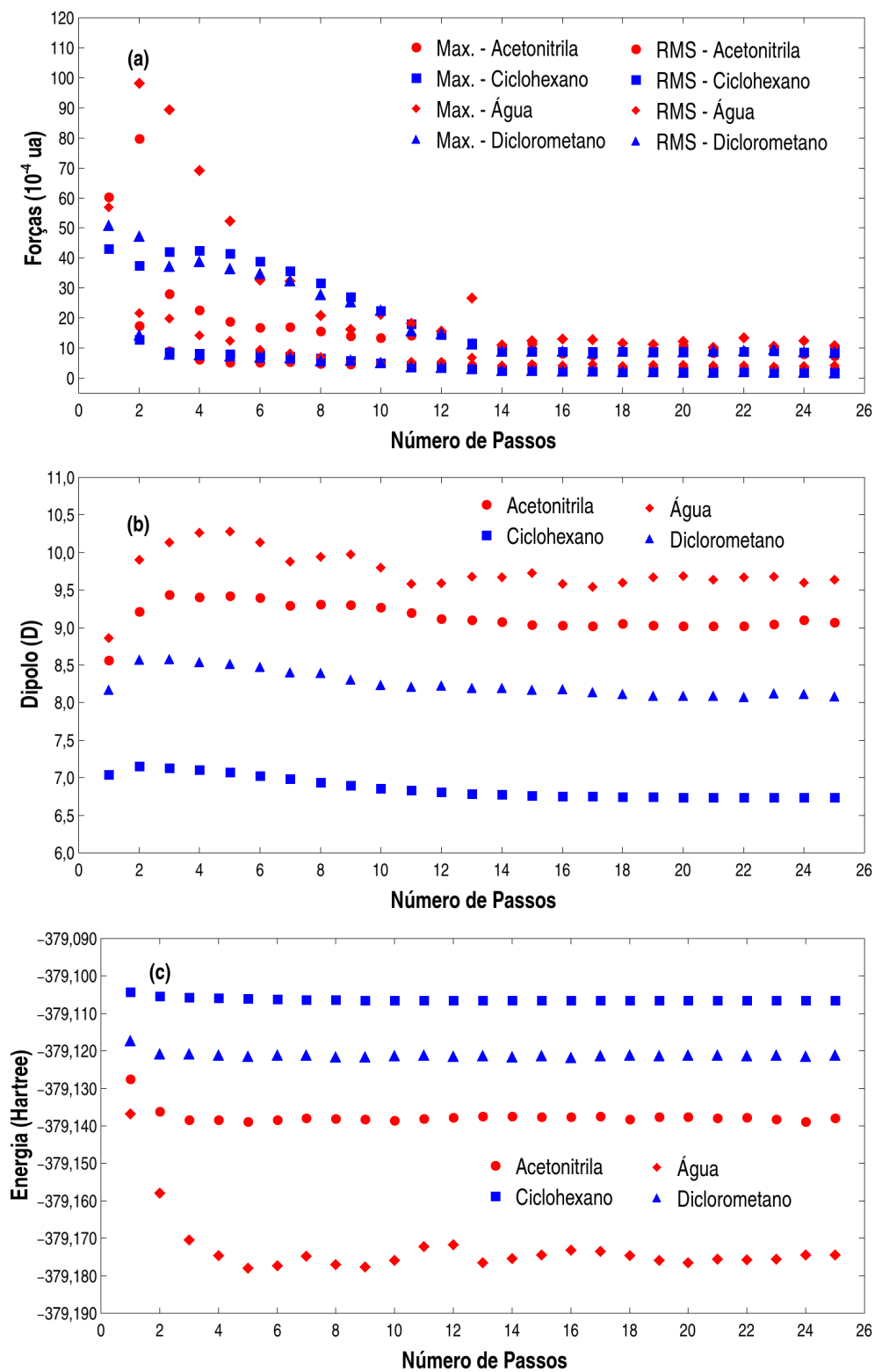


Figura 6.4: Evolução das forças, do momento de dipolo e da energia total do ABN para uma estrutura de mínimo, em diferentes meios solventes.

Os valores médios obtidos dos dez últimos passos de otimização, dos comprimentos de ligação, os ângulos de piramidalização e rotação, as forças máxima e média, o momento de dipolo e a energia, da molécula ABN otimizada em cada solvente, são apresentados na tabela 6.3. Pode-se observar que os comprimentos de ligação C₄–C₁₀, C₁₀–N₁₁ e a coordenada β_2 não tem mudança significativa, nos diferentes meios, e mesmo em comparação com a molécula isolada. O ângulo de rotação δ tem um aumento de aproximadamente 1.7° graus em magnitude, para os diferentes solventes, portanto mostrando que a polaridade do meio, não tem nenhum efeito significativo na rotação do grupo amino.

Tabela 6.3: Parâmetros geométricos do ABN convergidos, para a estrutura de mínimo em diferentes solventes. Os valores entre parênteses representam o erro na última casa. Os demais valores obtidos em meio possuem erro igual ou menor que uma unidade na última casa.

Parâmetro	Isolada	Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila	Água
C ₁ –N ₇ (Å)	1.390	1.389	1.385	1.379	1.401
C ₄ –C ₁₀ (Å)	1.428	1.428	1.428	1.427	1.427
C ₁₀ –N ₁₁ (Å)	1.174	1.173	1.174	1.175	1.175
N ₇ –H ₈ (Å)	1.008	1.008	1.008	1.013	1.025
N ₇ –H ₉ (Å)	1.008	1.008	1.008	1.014	1.025
β_1 (Å)	0.013	0.013	0.016	0.019	0.016 (2)
β_2 (Å)	0.012	0.012	0.013	0.014	0.013 (2)
α (grau)	45.1	44.5	43.1	39.9	49.7 (3)
δ (grau)	0.0	-1.6	-1.7	-1.5	-1.9 (7)
Força Max. (10 ⁻⁴ ua)	3.5	8.8	9.1 (4)	8.5 (9)	11.4 (1.4)
Força RMS (10 ⁻⁴ ua)	0.9	1.9	2.0	3.3	4.1 (2)
Dipolo (Debye)	6.71	6.74	8.10 (2)	9.05 (3)	9.64 (3)
Energia (Hartree)	-379.1066	-379.1065	-379.1212(2)	-379.1379(4)	-379.1750(11)

A coordenada β_1 apresenta um leve aumento de igual proporção em diclorometano e água, e um pouco maior em acetonitrila. Apesar da pequena variação nas ligações do anel benzênico, ele ainda continua tendo um caráter altamente aromático. O ângulo de piramidalização tem mudanças significativas para os diferentes meios, mas não apresenta um decaimento linear com a polaridade do meio, porque tem outros fatores que influenciam, como as interações via ligações de hidrogênio, como no caso da água.

Em água o ABN tem um ângulo de piramidalização maior que acetonitrila e diclorometano. Este efeito é provavelmente devido à interação do hidrogênio da água com o nitrogênio N₇ da molécula, favorecendo a estrutura piramidal o que não acontece nos outros solventes. O aumento do ângulo de piramidalização produz um incremento na ligação C₁–N₇, o que condiz com o aumento do caráter *sp*³. As ligações N₇–H₈ e N₇–H₉ são simétricas e tem uma diferença significativa nos três solventes polares, o que pode ser explicado pelas diferenças na interação via ligação de hidrogênio entre o ABN e cada um desses solventes. Isso será discutido mais a frente.

O resultado da otimização mostra claramente que a molécula de ABN, apesar de diminuir o ângulo α , não deve ficar planar, e além disso a rotação do grupo amino é praticamente zero. O estudo feito para a molécula isolada dava indício que a estrutura planar seria possivelmente o mínimo quando a molécula estiver em meio altamente polar, como é a acetonitrila, devido as ligações de hidrogênio e a interação dipolo-dipolo. Assim é interessante investigar o que acontece com a estrutura planar em meio. Também é interessante investigar outros pontos de sela, já que podem ter informação dos parâmetros envolvidos no processo de transferência de carga da molécula de ABN em diferentes meios. Motivados por aquelas razões foram feitos estudos de otimização de geometrias, distribuição de cargas e estados excitados, para os três diferentes pontos de sela representado por $\alpha = 0^\circ$ (planar sem rotação), $\delta = 90^\circ$ (piramidal com rotação) e $\alpha = 0^\circ$, $\delta = 90^\circ$ (planar com rotação), todas as simulações foram feitas a temperatura ambiente.

O primeiro dos pontos de sela está representado por uma geometria onde foi fixado o ângulo de piramidalização $\alpha = 0$, deixando relaxar os demais parâmetros, até eles atingirem um valor de equilíbrio. Nas figuras 6.5, 6.6, 6.7, pode-se observar o comportamento, dos parâmetros geométricos ao longo da otimização.

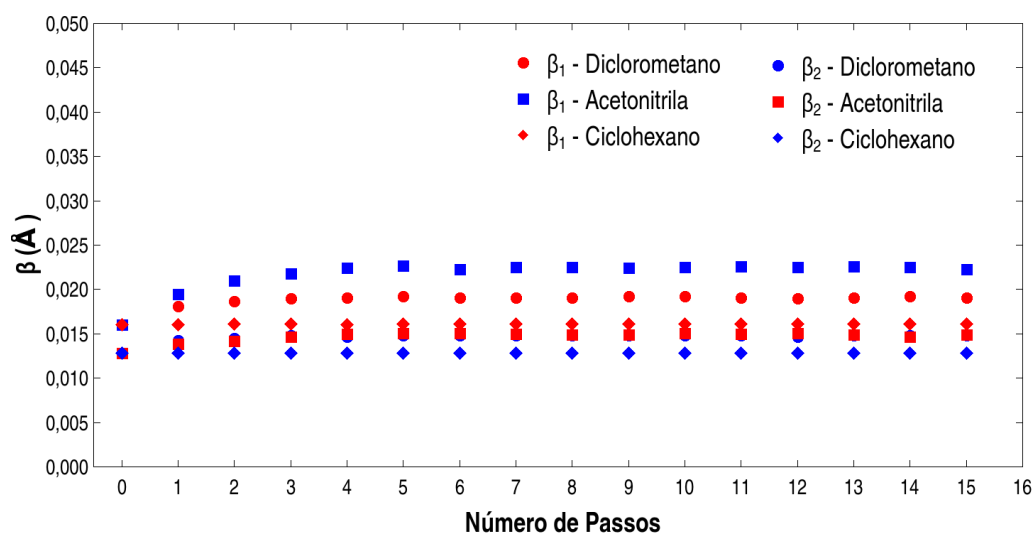


Figura 6.5: Evolução das coordenadas β_1 e β_2 do ABN para uma estrutura planar e sem rotação, ao longo do processo de otimização, em diferentes meios solventes.

Na figura 6.5 são apresentados os valores de β_1 e β_2 para cada passo da otimização. Pode-se observar a assimetria do anel benzênico, já que o valor de β_1 é sempre maior que β_2 . O caráter aromático do anel diminui, se deslocando um pouco no sentido de quinona em diclorometano e acetonitrila, o que pode ser observado pelo aumento do valor tanto de β_1 como β_2 , em relação a ponto de partida da otimização, enquanto em ciclohexano esse caráter não apresenta mudança durante a otimização.

Outros parâmetros geométricos que apresentam mudanças significativa à medida que a polaridade do meio aumenta, e ao longo da otimização, são os comprimentos de ligação C_1-N_7 e N_7-H (figura 6.6). A interação via ligação de hidrogênio que o diclorometano e a acetonitrila fazem com a molécula, faz com que os comprimentos de ligação N_7-H aumentem. Esse efeito é mais acentuado para acetonitrila o que pode ser explicado pelo fato de apresentar uma energia média de interação maior do que com o diclorometano. Este efeito não ocorre com o ciclohexano. A diminuição na ligação C_1-N_7 , é um efeito acoplado com o aumento β_1 .

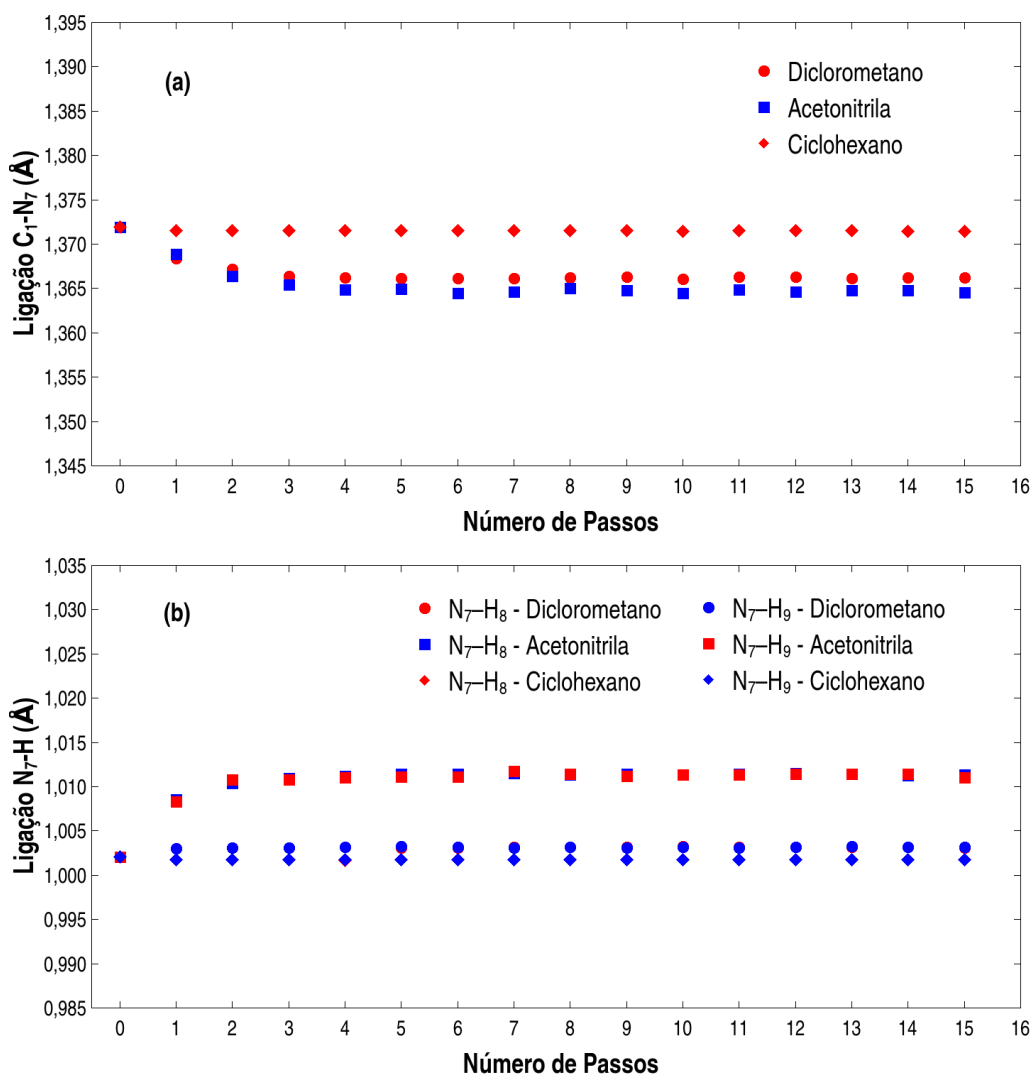


Figura 6.6: Evolução das principais ligações do ABN para uma estrutura planar e sem rotação, ao longo do processo de otimização, em diferentes meios solventes.

Assim como foi obtido tanto para molécula isolada quanto para estrutura de mínimo em meio, as ligações C_4-C_{10} e $C_{10}-N_{11}$, não tem variação nenhuma para as diferentes estruturas pontos de sela, também não com o aumento da polaridade do meio.

O momento de dipolo mostrado na figura 6.7 (a), apresenta um crescimento com o aumento da polaridade do meio, fazendo com que a interação dipolo-dipolo com o meio seja maior. Enquanto a energia total do sistema observada na figura 6.7 (b), tem uma diminuição à medida que a polaridade do meio aumenta.

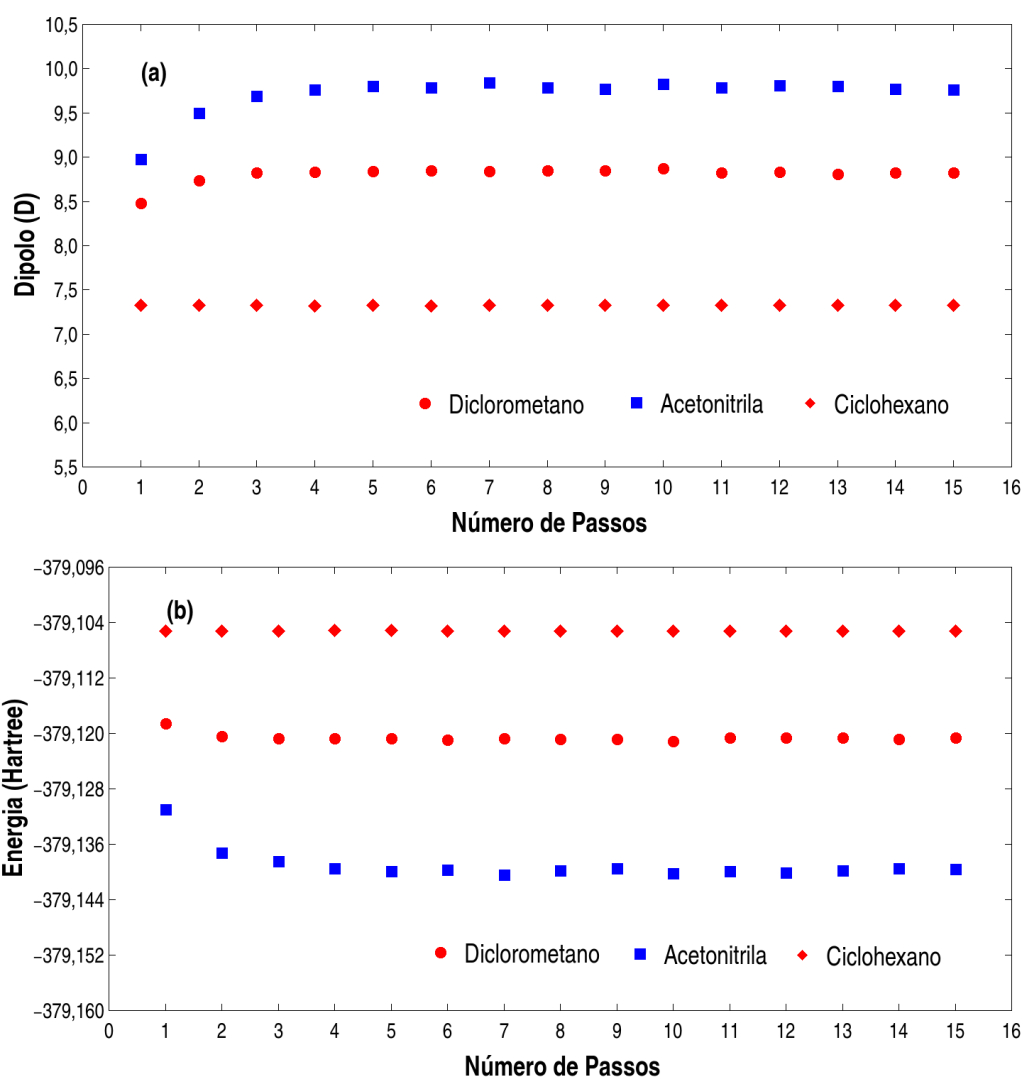


Figura 6.7: Evolução do momento de dipolo (a) e da energia (b) do ABN para uma estrutura planar sem rotação, ao longo do processo de otimização, em diferentes meios solventes.

Os valores médios dos dez últimos passos de otimização, dos parâmetros geométricos da molécula ABN para uma estrutura $\alpha = 0^\circ$ são compilados na tabela 6.4, onde observa-se algumas pequenas variações, com o aumento da polaridade do meio, dos comprimentos de ligação C_1-N_7 e N_7-H , do momento de dipolo e a energia. Enquanto o β_1 apresenta uma mudança significativa somente em acetonitrila. As forças máxima e média

atingiram valores de equilíbrio menores de 10×10^{-4} ua, garantindo que foi obtido um ponto crítico na hiper-superfície de energia livre.

Fazendo uma comparação entre a estrutura de mínimo e este primeiro ponto de sela (planar sem rotação), pode-se afirmar que planaridade da molécula favorece o aumento do momento de dipolo, mas ainda assim a energia total convergida é maior que a obtida para a molécula piramidal, com exceção da acetonitrila. No caso da acetonitrila a energia é mais baixa que no mínimo já obtido.

O cálculo de frequências harmônicas da molécula isolada mostra esta estrutura como sendo um ponto de sela, enquanto o mesmo cálculo em meio apresenta uma mudança com o aumento da polaridade do solvente. Em diclorometano, as frequências vibracionais obtidas mostraram que a estrutura planar é ainda um ponto de sela, com frequência negativa para o modo de *wagging*. Na acetonitrila esta estrutura deixa de ser um ponto de sela, e se torna um mínimo com uma energia menor que a estrutura de mínimo piramidal obtida anteriormente.

Tabela 6.4: Parâmetros geométricos do ABN convergidos, para uma estrutura planar e sem rotação. Os valores entre parênteses representam o erro na última casa. Os demais valores obtidos em meio possuem erro igual ou menor que uma unidade na última casa.

Parâmetro	Isolada	Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila
C_1-N_7 (Å)	1.370	1.371	1.366	1.365
C_4-C_{10} (Å)	1.428	1.427	1.427	1.427
$C_{10}-N_{11}$ (Å)	1.174	1.173	1.174	1.175
N_7-H_8 (Å)	1.002	1.002	1.003	1.011
N_7-H_9 (Å)	1.002	1.002	1.003	1.011
β_1 (Å)	0.016	0.016	0.019	0.022
β_2 (Å)	0.013	0.013	0.015	0.015
Força Max. (10^{-4} ua)	0.5	8.9	8.8 (2)	8.2 (6)
Força RMS (10^{-4} ua)	0.1	1.9	1.9	2.8
Dipolo (Debye)	7.32	7.33	8.82	9.79 (2)
Energia (Hartree)	-379.1052	-379.1052	-379.1208	-379.1398(3)

O segundo ponto de sela da molécula ABN, é uma estrutura com um ângulo de rotação de 90° , este parâmetro foi fixado durante a otimização, deixando todos os demais livres. A geometria de partida para a otimização, foi a molécula com $\alpha = 60^\circ$ (ver figura 6.8 (b)) e $\delta = 90^\circ$. Nas figuras 6.8 e 6.9 é mostrado o comportamento dos parâmetros geométricos, momento de dipolo, e a energia total, ao longo da otimização. Na figura 6.8 (a) é observado que a molécula com uma estrutura $\delta = 90^\circ$, apresenta um caráter mais aromático, devido que os valores de β_1 e β_2 são mais próximos de zero. O ângulo de piramidalização tem um incremento à medida que a polaridade do meio aumenta. A ligação C_1-N_7 não tem mudança, enquanto na figura 6.9 (a) são mostradas

as ligações N_7-H as quais são simétricas em cada solvente, mas tem aumento significativo em acetonitrila.

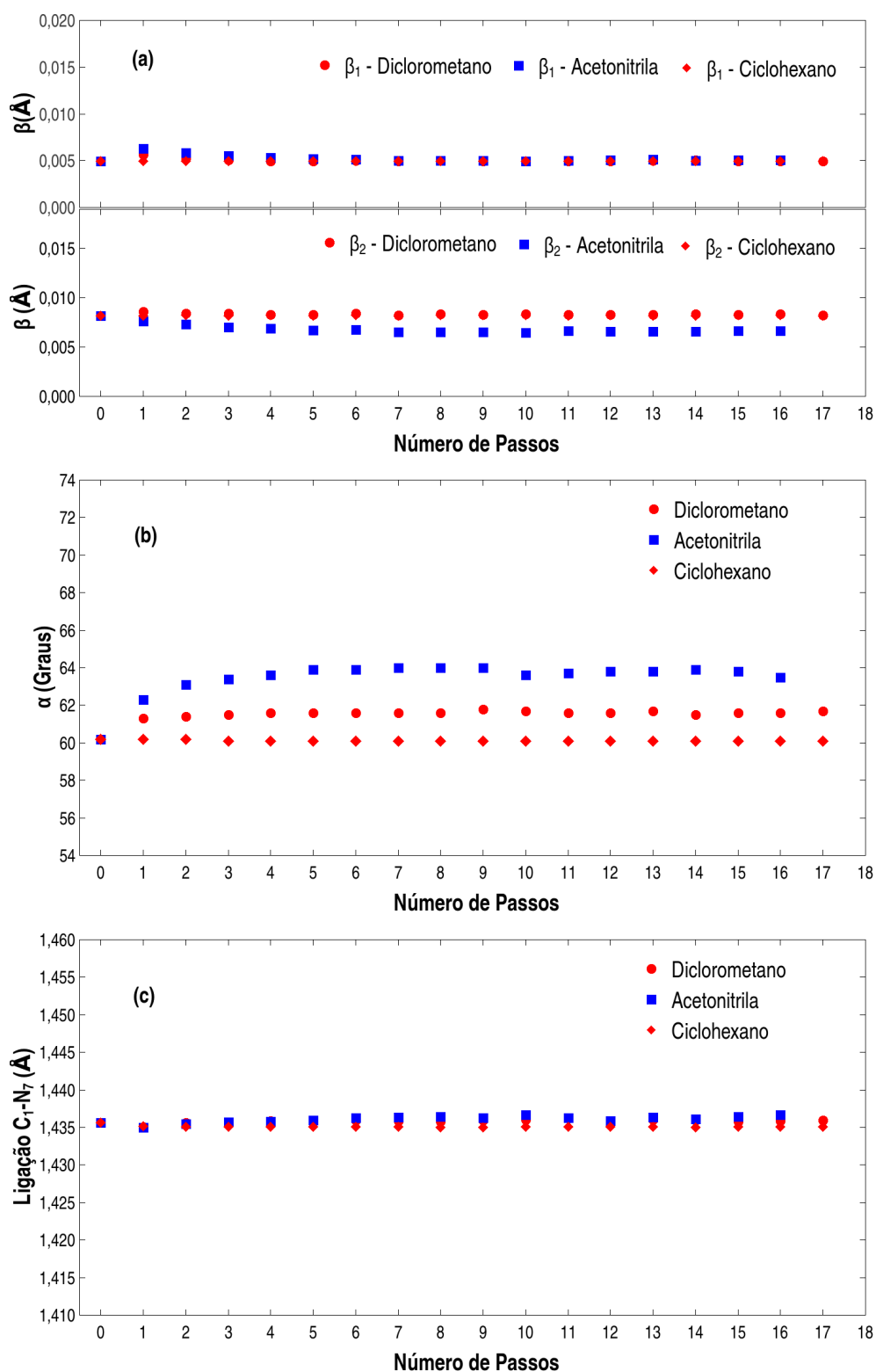


Figura 6.8: Evolução das coordenadas β_1 e β_2 (a), do ângulo de piramidalização (b), e da ligação C_1-N_7 (c), para uma estrutura piramidal e com rotação $\delta = 90^\circ$, ao longo do processo de otimização, em diferentes meios solventes.

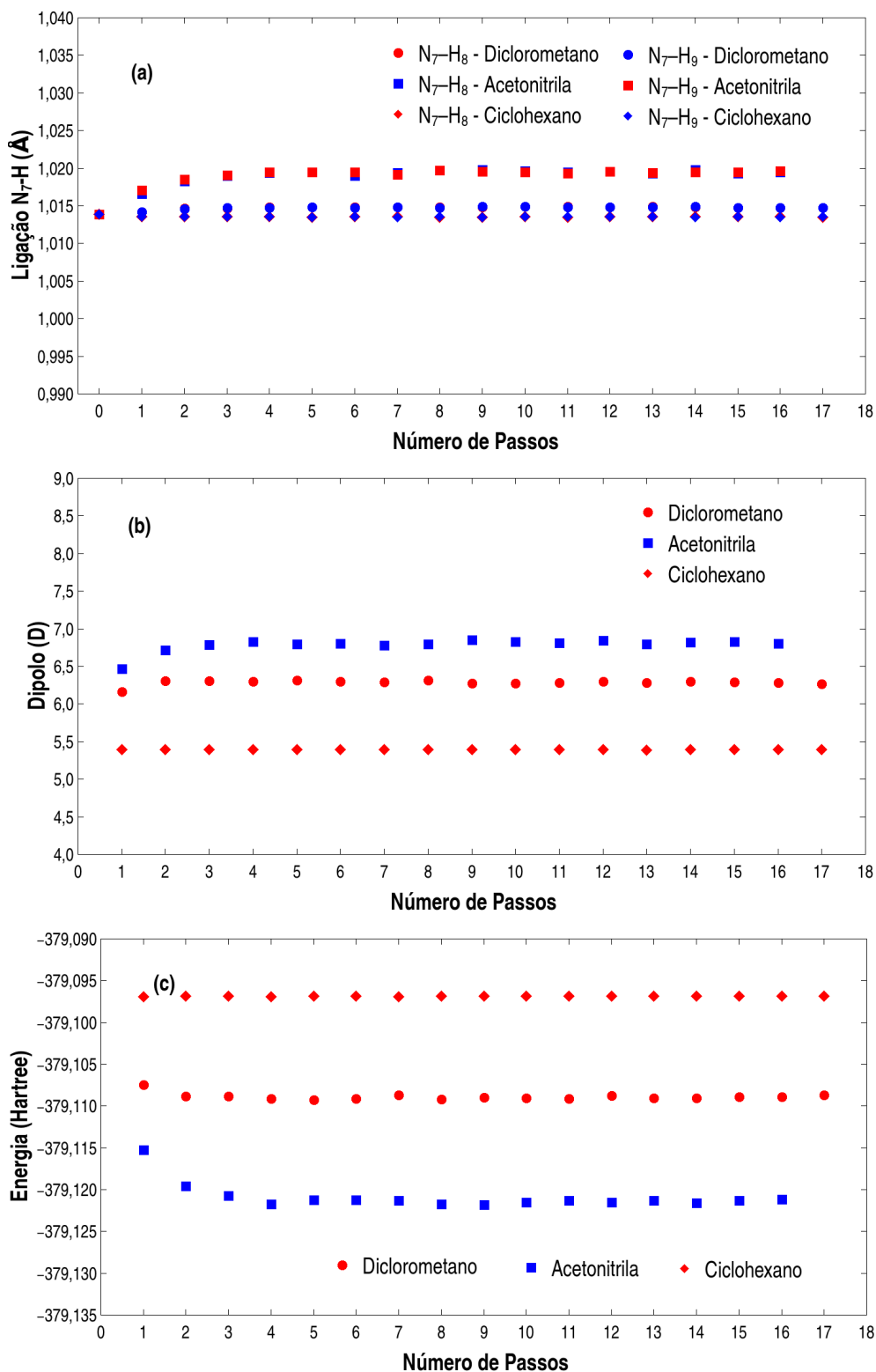


Figura 6.9: Evolução das ligações N₇-H (a), do momento de dipolo (b) e da energia total (c), para uma estrutura piramidal e com rotação $\delta = 90^\circ$, ao longo do processo de otimização, em diferentes meios solventes.

Em comparação com uma estrutura de mínimo piramidal da molécula, quando o grupo amino é rotacionado os comprimentos de ligação C_1-N_7 , N_7-H , e o ângulo de piramidalização incrementam. O valor de β_1 , β_2 e do momento de dipolo apresentam uma diminuição, em relação ao mínimo piramidal da molécula. O crescimento do ângulo de piramidalização e a diminuição do momento de dipolo são devidos à mudança na distribuição de carga da molécula quando passa de uma estrutura para outra.

Os parâmetros convergidos, determinados do valor médio dos dez últimos passos de otimização, para esta estrutura são apresentados na tabela 6.5, onde é observado somente variação no ângulo de piramidalização e os comprimentos de ligação N_7-H para a molécula em acetonitrila, em relação à molécula isolada. Ambos efeitos estão correlacionados, e são produto da interação via ligação de hidrogênio que o diclorometano e a acetonitrila fazem com o grupo amino da molécula.

Tabela 6.5: Parâmetros geométricos do ABN convergidos, para uma estrutura piramidal, e uma rotação de 90° . Os valores entre parênteses representam o erro na última casa. Os demais valores obtidos em meio possuem erro igual ou menor que uma unidade na última casa.

Parâmetro	Isolada	Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila
C_1-N_7 (Å)	1.436	1.435	1.436	1.436
C_4-C_{10} (Å)	1.430	1.430	1.431	1.431
$C_{10}-N_{11}$ (Å)	1.174	1.173	1.173	1.174
N_7-H_8 (Å)	1.014	1.013	1.015	1.019
N_7-H_9 (Å)	1.014	1.013	1.015	1.019
β_1 (Å)	0.005	0.005	0.005	0.005
β_2 (Å)	0.008	0.008	0.008	0.007
α (grau)	60.2	60.1	61.6	63.8
Força Max. (10^{-4} ua)	0.1	8.8	8.9 (3)	8.3 (5)
Força RMS (10^{-4} ua)	0.0	1.9	1.9	3.0
Dipolo (Debye)	5.39	5.39	6.28	6.82 (2)
Energia (Hartree)	-379.0969	-379.0969	-379.1090(2)	-379.1215(2)

O terceiro ponto de sela estudado neste trabalho, se caracteriza por $\alpha = 0^\circ$, e $\delta = 90^\circ$, os quais foram fixados durante o processo de otimização. Os demais parâmetros ficaram livres para relaxar. Como é observado nas figuras 6.10 e 6.11, os parâmetros geométricos, o momento de dipolo e a energia relaxaram até atingir a um patamar de equilíbrio.

O comportamento de β_1 e β_2 apresentado na figura 6.10 (a), mostra que a molécula adquire um caráter menos aromático ao longo da otimização, com um pequeno aumento de β_1 e β_2 . Ainda assim essa estrutura é mais aromática que as estruturas não rotacionadas. As ligações que o nitrogênio N_7 faz com os hidrogênios H_8 e H_9 , são simétricas e somente apresenta uma pequena variação com o aumento da polaridade do meio.

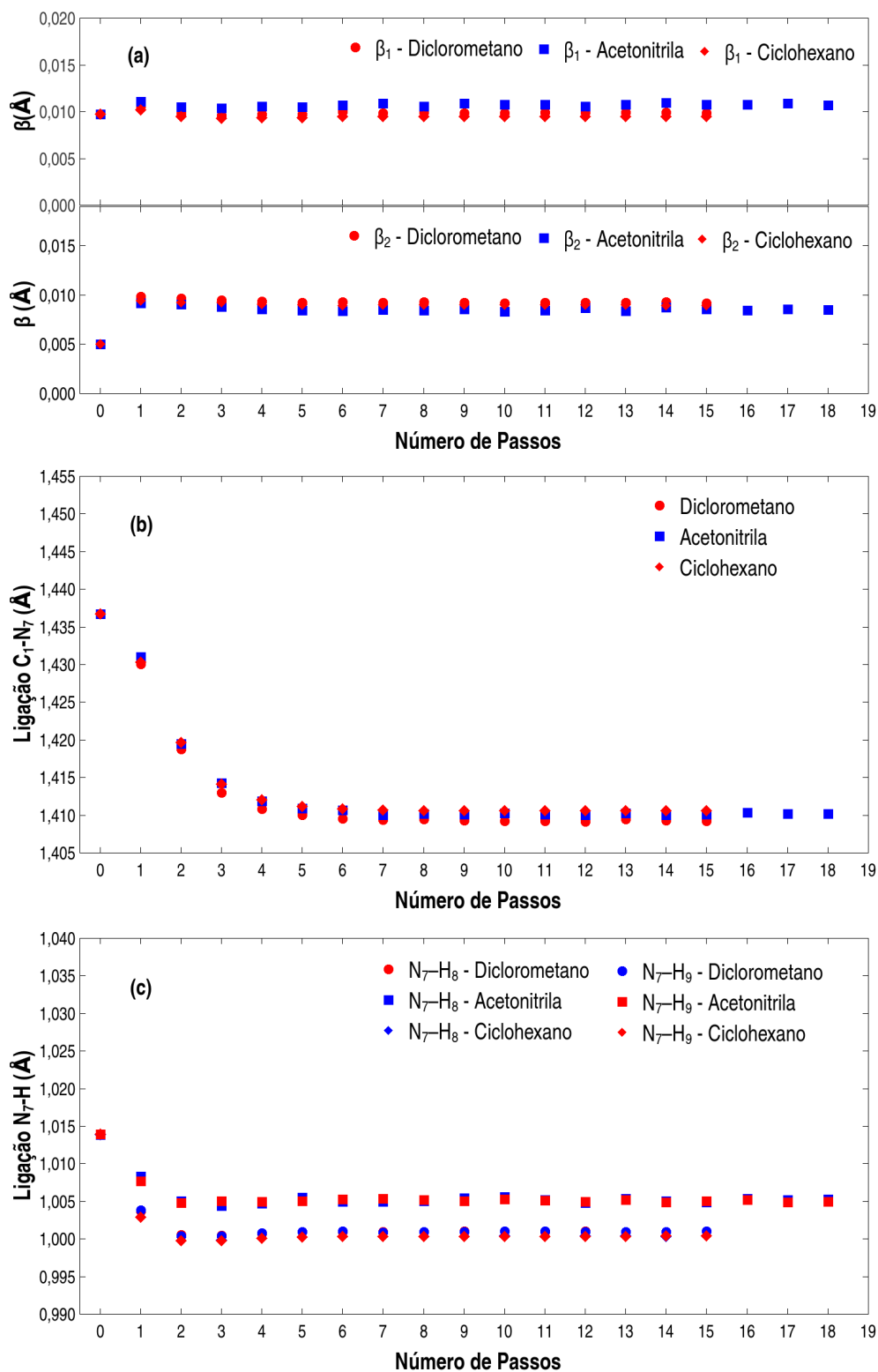


Figura 6.10: Evolução dos comprimentos ligação da molécula ABN, para uma estrutura planar $\alpha = 0^\circ$ e com rotação $\delta = 90^\circ$, ao longo do processo de otimização, em diferentes meios solventes.

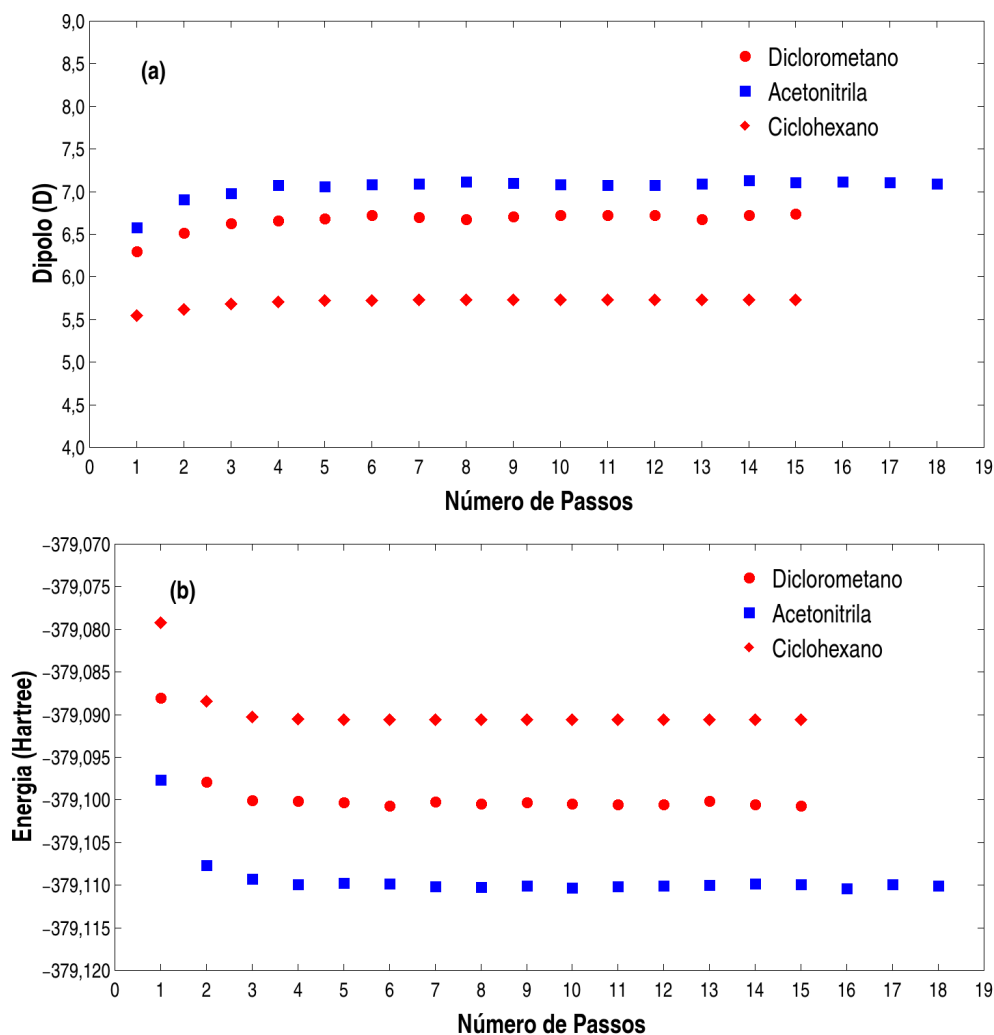


Figura 6.11: Evolução do momento de dipolo, e da energia da molécula ABN, para uma estrutura planar $\alpha = 0^\circ$ e com rotação $\delta = 90^\circ$, ao longo do processo de otimização, em diferentes meios solventes.

O momento de dipolo apresentado na figura 6.11 (a), tem um crescimento com o aumento da polaridade do meio. O valor do momento de dipolo convergido é menor em comparação com as estruturas não rotacionadas, mas maior que o atingido pela estrutura $\delta = 90^\circ$. O comportamento da energia ao longo da otimização é mostrado na figura 6.10 (b). Assim como para as outras estruturas, a energia apresenta uma diminuição com o aumento na polaridade do meio.

Os resultados obtidos da otimização para esta estrutura, são mostrados na tabela 6.6, onde nenhum parâmetro geométrico apresenta mudanças, quando a polaridade do meio aumenta, em relação a molécula isolada. O caráter sp^2 do N_7 faz com que o comprimento de ligação C_1-N_7 seja menor, além disso a planaridade e a rotação do grupo amino geram um desfavorecimento nas interações via ligação de hidrogênio, fazendo com que as ligações N_7-H diminuam.

Tabela 6.6: Parâmetros geométricos do ABN convergidos, para uma estrutura planar e com uma rotação de 90° . Os valores entre parênteses representam o erro na última casa. Os demais valores obtidos em meio possuem erro igual ou menor que uma unidade na última casa.

Parâmetro	Isolada	Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila
C_1-N_7 (Å)	1.411	1.411	1.409	1.410
C_4-C_{10} (Å)	1.431	1.430	1.431	1.431
$C_{10}-N_{11}$ (Å)	1.174	1.173	1.173	1.174
N_7-H_8 (Å)	1.007	1.000	1.001	1.005
N_7-H_9 (Å)	1.007	1.000	1.001	1.005
β_1 (Å)	0.009	0.009	0.010	0.011
β_2 (Å)	0.009	0.009	0.009	0.008
Força Max. (10^{-4} ua)	0.6	8.8	9.3 (5)	7.5 (5)
Força RMS (10^{-4} ua)	0.1	1.9	1.9	2.1
Dipolo (Debye)	5.73	5.73	6.72 (2)	7.11
Energia (Hartree)	-379.0906	-379.0906	-379.1004(2)	-379.1101(2)

Na tabela 6.7 são apresentados os valores de energia total, em relação ao mínimo da molécula isolada. A energia necessária para o grupo amino rotacionar 90° , considerando como ponto de partida o mínimo piramidal, é de 6.06 kcal/mol em ciclohexano, 7.66 kcal/mol em diclorometano e 10.29 kcal/mol para acetonitrila, mostrando assim que existe uma maior barreira de energia quando aumenta a polaridade do meio. Enquanto pode-se afirmar que a energia que precisa a molécula, para passar de uma estrutura de mínimo a uma planar, tem uma dependência com a polaridade do meio, como é observado em diclorometano e acetonitrila. Este efeito é claramente evidenciado em acetonitrila, onde a diferença energética entre as duas estruturas está fora da barra de erro, sendo a energia da estrutura $\alpha = 0^\circ$ menor que a energia do mínimo piramidal. Como dito anteriormente o cálculo de frequências vibracionais harmônicas garante que $\alpha = 0^\circ$ também é um mínimo. Isso está de acordo com o que foi predito para a molécula, que em meios muito polares a estrutura da molécula ficaria planar. Por último, o efeito menos provável, é uma combinação da rotação de 90° e a planaridade do grupo amino, devido que barreira energética para acontecer o efeito é muito grande devido ao desfavorecimento da interação dipolo-dipolo, e a barreira cresce com a polaridade do meio.

Tabela 6.7: Energia total (kcal/mol) do ABN em relação ao mínimo isolado, para cada uma das estruturas da molécula ABN. Os valores entre parênteses representam o erro na última casa.

	Isolada	Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila	Água
Mínimo	0.00	0.03	-9.17(12)	-19.64(24)	-42.92(66)
$\alpha = 0^\circ$	0.88	0.88	-8.91(6)	-20.83(18)	-
$\delta = 90^\circ$	6.09	6.09	-1.51(12)	-9.350(12)	-
$\alpha = 0^\circ \delta = 90^\circ$	10.04	10.04	3.89(12)	-2.20(12)	-

A molécula de ABN se caracteriza por ter um grupo amino, que pode fazer ligação de hidrogênio com solventes que contem átomos aceptores, como é o caso do diclorometano, a acetonitrila e água. Os dois primeiros somente fazem este tipo de ligação com os hidrogênios do grupo amino, através do cloro para o diclorometano e do nitrogênio no caso da acetonitrila, enquanto a água além de realizar esta ligação através do oxigênio, também pode fazer a ligação com o nitrogênio N₇ do grupo amino e o nitrogênio do grupo ciano, N₁₁, por meio dos seus hidrogênios.

Numa ligação de hidrogênio, o átomo de hidrogênio está ligado covalentemente a um átomo eletronegativo X e interagindo eletrostaticamente com outro átomo eletronegativo Y. Pode-se designar então a ligação por X–H···Y.

Os critérios utilizados para definir as ligações de hidrogênio, foram geométricos (distância máxima entre os átomos eletronegativos X e Y definida pela função de distribuição radial de pares $g_{XY}(r)$ e ângulo H–X–Y) e energéticos. Foram usados os raios de corte para as distâncias entre X e Y de 4.7 Å para diclorometano, 3.7 Å no caso da acetonitrila, e 3.3 Å na água, estes são mantidos constantes nas diferentes estruturas da molécula ABN. O ângulo máximo H–X–Y em cada solvente e nas diferentes estruturas é de 40°. A energia de interação máxima foi 0.0 kcal/mol.

Tabela 6.8: Número médio de ligações de hidrogênio ($\langle LH \rangle$) e a energia de interação ($\langle \Delta E \rangle$) por ligação de hidrogênio da molécula ABN nos diferentes meios solventes.

Ligação		Mínimo	$\alpha = 0^\circ$	$\delta = 90^\circ$	$\alpha = 0^\circ$	$\delta = 90^\circ$
Diclorometano	Cl···H–N ₇	$\langle LH \rangle$	2.13	2.14	2.14	2.03
		$\langle \Delta E \rangle$	-1.77	-1.83	-1.76	-1.44
Acetonitrila	N···H–N ₇	$\langle LH \rangle$	1.93	1.96	1.84	1.72
		$\langle \Delta E \rangle$	-6.18	-6.96	-4.97	-3.74
Água	O···H–N ₇	$\langle LH \rangle$	1.91	-	-	-
		$\langle \Delta E \rangle$	-6.72	-	-	-
	O–H···N ₇	$\langle LH \rangle$	1.03	-	-	-
		$\langle \Delta E \rangle$	-4.41	-	-	-
	O–H···N ₁₁	$\langle LH \rangle$	2.22	-	-	-
		$\langle \Delta E \rangle$	-5.82	-	-	-
$\langle \Delta E \rangle$ Total		-16.95	-	-	-	

Na tabela 6.8 são apresentadas as ligações médias que as moléculas do meio fazem com o ABN e os respectivos valores médios da energia de cada ligação. Pode-se observar que a planaridade ou rotação do grupo amino no caso do diclorometano, não tem influência na quantidade média de ligações, mas no caso do ABN planar rotacionado, há uma diminuição da energia de ligação média. Enquanto que em acetonitrila há variações tanto na quantidade de ligações como na energia de ligação média, para as diferentes estruturas. As variações nos comprimentos de ligação N₇–H, quando se muda de estrutura, explicadas anteriormente, são produto das ligações de hidrogênio, além disso fica claro porque o comportamento do ângulo de piramidalização não continua decrescendo em água, mas,

pelo contrario, apresenta um aumento significativo. No N_7 , em média faz-se uma ligação de hidrogênio com a água. Essa ligação de hidrogênio com o N_7 provavelmente reforça a localização do par isolado do hidrogênio levando a um aumento da piramidalização.

6.2.2 Distribuição de carga

Foi feito, como para a molécula isolada, o cálculo de carga (usando o método CHELPG) para as diferentes estruturas da molécula ABN em meio. Assim como foi observado na molécula isolada tanto o ângulo de piramidalização como o ângulo de rotação produzem uma diferença na distribuição de carga da molécula quando esta imersa em meio.

Tabela 6.9: Cargas parciais para uma geometria do mínimo, e os diferentes pontos de sela, da molécula de ABN. Os valores obtidos em meio possuem um erro menor que uma unidade na última casa.

	Isolada	Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila	Água
Mínimo					
q (Benz)	0.23	0.23	0.24	0.26	0.34
q (N_7)	-0.74	-0.74	-0.81	-0.92	-1.19
q (H_8)	0.31	0.31	0.35	0.41	0.49
q (NH_2)	-0.12	-0.11	-0.11	-0.11	-0.21
q (N_{11})	-0.47	-0.47	-0.54	-0.55	-0.69
q ($C\equiv N$)	-0.11	-0.11	-0.13	-0.15	-0.13
$\alpha=0$					
q (Benz)	0.31	0.31	0.31	0.28	-
q (N_7)	-1.08	-1.08	-1.08	-1.13	-
q (H_8)	0.43	0.43	0.44	0.49	-
q (NH_2)	-0.22	-0.22	-0.19	-0.16	-
q (N_{11})	-0.49	-0.49	-0.55	-0.57	-
q ($C\equiv N$)	-0.09	-0.09	-0.12	-0.12	-
$\delta=90$					
q (Benz)	0.31	0.32	0.34	0.34	-
q (N_7)	-0.89	-0.89	-0.94	-1.03	-
q (H_8)	0.33	0.33	0.35	0.40	-
q (NH_2)	-0.23	-0.23	-0.24	-0.23	-
q (N_{11})	-0.46	-0.46	-0.52	-0.54	-
q ($C\equiv N$)	-0.09	-0.09	-0.10	-0.11	-
$\alpha=0, \delta=90$					
q (Benz)	0.39	0.38	0.39	0.39	-
q (N_7)	-1.39	-1.39	-1.11	-1.15	-
q (H_8)	0.39	0.40	0.41	0.43	-
q (NH_2)	-0.30	-0.30	-0.30	-0.29	-
q (N_{11})	-0.46	-0.47	-0.53	-0.54	-
q ($C\equiv N$)	-0.09	-0.08	-0.09	-0.10	-

Quando a molécula passa de uma estrutura de mínimo para qualquer dos pontos de sela, o anel benzênico e o grupo ciano se tornam mais positivos, enquanto o grupo amino incrementa em mesma proporção a quantidade de carga negativa. A distribuição dessa carga negativa, mais um pouco de carga negativa dos hidrogênios do grupo amino, encontram-se deslocadas para o N₇. Este processo apresenta o mesmo comportamento, nos diferentes solventes.

O incremento de carga negativa no grupo amino quando rotaciona, faz que o momento de dipolo da molécula diminua, mas cresce quando a molécula toma uma estrutura planar sem rotação, o que evidencia que a planaridade favorece a interação dipolo-dipolo, da molécula com o meio, enquanto a rotação desfavorece.

Fazendo a comparação da molécula isolada (ver tabela 6.9), com cada uma das estruturas correspondentes, com exceção do mínimo em água, a distribuição de carga nos três grupos principais (amino (NH₂), o anel benzênico e o ciano (C≡N)) não apresentam mudanças significativas. Entretanto, com exceção da estrutura $\alpha = 0^\circ$, existe uma significativa redistribuição de carga dentro do grupo amino para o nitrogênio N₇, (puxa carga negativa dos hidrogênios H₈ e H₉) e menos significativa no grupo ciano para o nitrogênio N₁₁ (puxa carga negativa do carbono C₁₀). Esta redistribuição de carga para os nitrogênios aumenta com a polaridade do meio. Pelo contrario, no caso da estrutura $\alpha = 0$, a polaridade do meio gera uma diminuição na carga negativa do grupo amino, a qual vai tanto para o anel benzênico como para o grupo ciano.

6.2.3 Excitações eletrônicas

A molécula de ABN nos diferentes meios tem os mesmo orbitais moleculares que a molécula isolada descritos no capítulo anterior, os quais foram calculados com CAM-B3LYP/(aug)-cc-pTVZ. Os valores obtidos da energia de excitação dos primeiros estados excitados e as forças de oscilador são apresentados na tabela 6.10, para a estrutura de mínimo e os pontos de sela. Nas estruturas de mínimo e no ponto de sela $\alpha = 0^\circ$ o estado excitado S_2 tem maior força de oscilador, sendo assim a banda mais intensa. Esse efeito ocorre em todos os solventes. Existe um deslocamento pequeno para energias mais baixas neste estado, com o aumento da polaridade do meio voltando a aumentar em água. Os outros estados excitados S_1 e S_3 , para as mesmas duas estruturas tem força de oscilador pequena. As energias de excitação para o estado S_1 nos diferentes meios são muitas próximas, exceto em água.

Tabela 6.10: Energias de excitação eletrônica (ΔE em eV) e força de oscilador (f) para os estados excitados do ABN na estrutura de mínimo e os diferentes pontos de sela. Os valores entre parênteses representam o erro na última casa. Os demais valores obtidos em meio possuem erro igual ou menor que uma unidade na última casa.

Estrutura Estado	Isolada		Ciclohexano		Diclorometano		Acetonitrila		Água	
	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f
Mínimo										
S_1	4.81	0.0178	4.81	0.0180	4.81	0.0160	4.74(2)	0.0192(2)	4.93(3)	0.0042(3)
S_2	5.09	0.3762	5.10	0.3866(2)	5.03	0.4308(4)	4.93(3)	0.4523(8)	5.00(4)	0.4606(11)
S_3	5.39	0.0211	5.49(3)	0.0136(3)	5.62(3)	0.0014	5.55(3)	0.0011	5.99(7)	0.0008(7)
$\alpha = 0$										
S_1	4.72	0.0251	4.72	0.0252	4.71(2)	0.0235	4.65(3)	0.0257	-	-
S_2	5.04	0.4106	5.05	0.4138	4.96	0.4502(4)	4.87(2)	0.4673(6)	-	-
S_3	5.16	0.0023	5.27(2)	0.0023	5.43(2)	0.0007	5.38(3)	0.0000	-	-
$\delta = 90$										
S_1	5.18	0.0054	5.19	0.0053	5.18	0.0081	5.17	0.0073(2)	-	-
S_2	5.56	0.2466	5.56	0.2474	5.55	0.2639(5)	5.49(9)	0.0043(58)	-	-
S_3	5.69	0.0002	5.69	0.0001	5.63(6)	0.0003(4)	5.52	0.2711(58)	-	-
$\alpha = 0, \delta=90$										
S_1	4.94	0.0000	4.95	0.0000	4.76(9)	0.0000	4.62(4)	0.0000	-	-
S_2	5.18	0.0077	5.18	0.0075	5.16	0.0119	5.15	0.0118	-	-
S_3	5.55	0.2585	5.56	0.2588	5.54	0.2731(5)	5.50(5)	0.0016	-	-
S_4	5.77	0.0018	5.77	0.0017	5.64(9)	0.0016	5.53	0.2777(4)	-	-
S_5	5.84	0.0121	5.94(2)	0.0098	5.93(5)	0.0109(2)	5.94(6)	0.0132(2)	-	-

As estruturas planar e piramidal com rotação do grupo amino de 90° , tem um comportamento similar entre elas. Onde a banda mais intensa nos diferentes meios e estruturas, aparece em energias que diferem no máximo em 0.04 eV. Para a estrutura $\delta = 90^\circ$ a transição mais intensa é para o estado S_2 , à exceção da acetonitrila, que é para o S_3 . Para a outra estrutura a transição mais intensa é para o estado S_3 com exceção novamente da acetonitrila que passa a ser o S_4 . Todos as outras transições apresentam forças de oscilador muito pequenas.

6.3 DMABN

6.3.1 Estrutura geométrica

Para o estudo das propriedades eletrônicas da molécula de DMABN em meio, foram considerados três solventes com diferentes polaridades: ciclohexano, diclorometano e acetonitrila. As otimizações da molécula em diclorometano e acetonitrila, foram feitas em temperatura ambiente e também em temperatura próxima do ponto de fusão de cada um dos solventes. Para o diclorometano essa temperatura é 185 K e para a acetonitrila 234 K. O ponto de partida para determinar a estrutura otimizada de energia mínima, é caracterizado por um ângulo de piramidalização $\alpha = 16.5^\circ$ e um ângulo de rotação $\delta = 5^\circ$ do grupo DMA. Esses parâmetros iniciais foram usados tanto em diclorometano como em acetonitrila, para as diferentes temperaturas, enquanto em ciclohexano foi usado

30° de piramidalização para a configuração inicial, mais próximo da geometria da molécula isolada.

Foi feito um seguimento dos parâmetro geométricos durante cada passo da otimização, até eles atingirem um patamar de equilíbrio, da mesma maneira que no ABN. A estrutura otimizada apresenta um ângulo de piramidalização diferente de zero e uma rotação que decai rapidamente até zero graus. Esse comportamento foi observado para os três meios e as diferentes temperaturas. Aqui foram omitidos os gráficos da evolução dos parâmetros ao longo da otimização por economia mas em todos os casos temos o mesmo padrão de convergência mostrado para o ABN.

Tabela 6.11: Parâmetros geométricos convergidos do DMABN, na estrutura de mínimo. Os valores entre parênteses representam o erro na última casa. Os demais valores obtidos em meio possuem erro igual ou menor que uma unidade na última casa.

Parâmetro	Temperatura Ambiente				Baixas Temperaturas	
	Isolada	Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila	Diclorometano	Acetonitrila
C ₁ -N ₇ (Å)	1.380	1.384	1.370	1.368	1.367	1.368
C ₄ -C ₁₀ (Å)	1.428	1.427	1.426	1.426	1.426	1.426
C ₁₀ -N ₁₁ (Å)	1.174	1.174	1.175	1.175	1.175	1.175
N ₇ -C ₈ (Å)	1.451	1.450	1.451	1.451	1.451	1.451
N ₇ -C ₉ (Å)	1.451	1.450	1.451	1.451	1.451	1.452
β_1 (Å)	0.023	0.023	0.027	0.028	0.028	0.028
β_2 (Å)	0.011	0.011	0.014	0.014	0.015	0.014
α (grau)	29.9	29.5	22.2	21.4	20.1	21.7
δ (grau)	0.0	-0.4 (5)	-0.2	-0.3 (4)	-0.2 (2)	-0.1 (2)
Força Max. (10 ⁻⁴ ua)	1.6	8.3	9.1 (2)	8.8 (4)	8.8 (3)	9.4 (8)
Força RMS (10 ⁻⁴ ua)	0.3	2.5	1.7	2.1	1.9	1.9
Dipolo (Debye)	7.50	7.50	9.24 (2)	9.61 (2)	9.65	9.70 (2)
Energia (Hartree)	-457.5356	-457.5355	-457.5490	-457.5529(2)	-457.5528(3)	-457.5538(7)

Na tabela 6.11 são apresentados os valores convergidos dos parâmetros geométricos e outros, como as forças máxima e média, que atingiram valores muito próximo de zero, garantindo a convergência da estrutura obtida para o DMABN. Pode-se observar que α diminui, atingindo 21° em acetonitrila, o qual gera uma diminuição no caráter *sp*³ do grupo (DMA). Como consequência a ligação C₁-N₇ diminui também. Os parâmetros β_1 e β_2 aumentam tornando o anel menos aromática do que na molécula isolada.

A estrutura obtida em acetonitrila se aproxima bastante daquela observada no cristal, o que é interessante apesar de o ambiente cristalino não pode ser rigorosamente comparado com o ambiente polar desordenado.

Os resultados obtidos da molécula de DMABN isolada, davam indícios de que o poço associado à coordenada de *wagging* α é muito raso, e não era possível determinar a estrutura que a molécula teria em meio. Por isso, foi necessário fazer o estudo de diferentes pontos de sela, nos três meios a temperatura ambiente e somente em diclorometano e acetonitrila para baixas temperaturas. Na continuação são apresentadas as tabelas dos diferentes pontos de sela, com os valores médios dos parâmetros geométricos, forças

máxima e média, momento de dipolo e energia total do sistema, os quais foram obtidos dos dez últimos passos de otimização, onde todos os parâmetros já convergidos.

Os parâmetros geométricos para os diferentes pontos de sela, não apresentam mudanças significativas à medida que a polaridade do meio aumenta, em relação à molécula isolada, mas diferem entre estruturas de cada ponto de sela. O momento de dipolo é um parâmetro que apresenta uma mudança significativa em cada uma das estruturas, com o aumento na polaridade do meio solvente, sendo explicado pela distribuição de carga da molécula.

Tabela 6.12: Parâmetros geométricos convergidos do DMABN em uma estrutura planar ($\alpha = 0^\circ$), e sem rotação ($\delta = 0^\circ$). Os valores entre parênteses representam o erro na última casa. Os demais valores obtidos em meio possuem erro igual ou menor que uma unidade na última casa.

Parâmetro	Temperatura Ambiente				Baixas Temperaturas	
	Isolada	Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila	Diclorometano	Acetonitrila
C_1-N_7 (Å)	1.369	1.368	1.363	1.362	1.362	1.361
C_4-C_{10} (Å)	1.427	1.427	1.426	1.425	1.426	1.425
$C_{10}-N_{11}$ (Å)	1.174	1.174	1.175	1.175	1.175	1.175
N_7-C_8 (Å)	1.446	1.446	1.448	1.449	1.449	1.449
N_7-C_9 (Å)	1.446	1.446	1.448	1.449	1.449	1.449
β_1 (Å)	0.025	0.025	0.028	0.029	0.029	0.030
β_2 (Å)	0.012	0.012	0.015	0.015	0.015	0.015
Força Max. (10^{-4} ua)	0.3	8.8	8.9 (5)	8.9 (5)	9.0 (8)	8.8 (8)
Força RMS (10^{-4} ua)	0.1	1.7	1.7	1.8	1.9 (2)	1.9
Dipolo (Debye)	7.89	7.90	9.52(2)	9.68 (2)	9.95 (3)	10.01(5)
Energia (Hartree)	-457.5351	-457.5351	-457.5490(2)	-457.5531	-457.5533(3)	-457.5542(3)

Quando o grupo DMA fica planar e sem rotação (tabela 6.12), em relação à molécula com uma estrutura de mínimo, as ligações C_1-N_7 e $N_7-C_{8,9}$ diminuem, enquanto o valor de β_1 e β_2 aumentam. Fato que pode-se explicar pela mudança na distribuição de carga que ocorre quando o ângulo de piramidalização vai para zero. Além disso, deve-se ter em consideração que a molécula DMABN não faz ligação de hidrogênio com os meios, o qual era um efeito que contribuía na molécula de ABN.

De maneira geral a rotação do grupo DMA, é um parâmetro que gera mudanças perceptíveis na geometria da molécula, como é observado nas tabelas 6.13 e 6.14 onde são apresentados os valores convergidos para as duas estruturas que tem rotação de 90° . A primeira estrutura ($\delta = 90^\circ$) descrita na primeira das tabelas, além da rotação tem um ângulo de piramidalização que não sofre uma variação muito grande com o aumento da polaridade do meio. Comparando estas duas estruturas com a determinada para o mínimo, pode-se notar um aumento no caráter aromático do anel e também no ângulo de piramidalização no caso de $\delta = 90^\circ$, também gera uma diminuição da ligação N_7-C_1 . Além disso a rotação do grupo DMA gera um desfavorecimento no momento de dipolo, como é observado quando passa de uma estrutura planar sem rotação ($\alpha = 0^\circ$), para uma planar com rotação ($\alpha = 0^\circ$ e $\delta = 90^\circ$), e do mínimo para a piramidal com rotação

($\delta = 90^\circ$), este último caso deve-se ter em consideração que o efeito não somente é devido à rotação, mas também pelo aumento do ângulo de piramidalização, já que ambos efeitos estão acoplados.

Tabela 6.13: Parâmetros geométricos convergidos do DMABN, em uma estrutura piramidal, e com uma rotação ($\delta = 90^\circ$). Os valores entre parênteses representam o erro na última casa. Os demais valores obtidos em meio possuem erro igual ou menor que uma unidade na última casa.

Parâmetro	Temperatura Ambiente				Baixas Temperaturas	
	Isolada	Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila	Diclorometano	Acetonitrila
C ₁ -N ₇ (Å)	1.432	1.431	1.432	1.433	1.433	1.433
C ₄ -C ₁₀ (Å)	1.431	1.430	1.431	1.431	1.431	1.431
C ₁₀ -N ₁₁ (Å)	1.174	1.173	1.173	1.174	1.174	1.174
N ₇ -C ₈ (Å)	1.460	1.460	1.462	1.462	1.463	1.463
N ₇ -C ₉ (Å)	1.460	1.460	1.462	1.463	1.463	1.463
β_1 (Å)	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005
β_2 (Å)	0.008	0.008	0.009	0.008	0.009	0.008
α (grau)	55.0	55.0	55.5	55.8	55.9	56.0
Força Max. (10^{-4} ua)	0.1	8.8	9.1 (5)	8.9 (3)	9.0 (3)	8.8 (9)
Força RMS (10^{-4} ua)	0.0	1.7	1.7	1.8	1.8	1.9
Dipolo (Debye)	5.62	5.62	6.50 (3)	6.62	6.67 (3)	6.68 (4)
Energia (Hartree)	-457.5281	-457.5280	-457.5375(2)	-457.5408(2)	-457.5408(3)	-457.5421(3)

Tabela 6.14: Parâmetros geométricos convergidos do DMABN, em uma estrutura planar $\alpha = 0^\circ$ e com uma rotação $\delta = 90^\circ$. Os valores entre parênteses representam o erro na última casa. Os demais valores obtidos em meio possuem erro igual ou menor que uma unidade na última casa.

Parâmetro	Temperatura Ambiente				Baixas Temperaturas	
	Isolada	Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila	Diclorometano	Acetonitrila
C ₁ -N ₇ (Å)	1.408	1.407	1.406	1.407	1.406	1.407
C ₄ -C ₁₀ (Å)	1.431	1.430	1.431	1.431	1.431	1.431
C ₁₀ -N ₁₁ (Å)	1.174	1.173	1.174	1.174	1.174	1.174
N ₇ -C ₈ (Å)	1.443	1.442	1.443	1.443	1.443	1.443
N ₇ -C ₉ (Å)	1.443	1.442	1.443	1.443	1.443	1.443
β_1 (Å)	0.010	0.010	0.011	0.011	0.011	0.011
β_2 (Å)	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.010
Força Max. (10^{-4} ua)	1.7	8.9	9.4 (3)	8.9 (5)	8.9 (1.3)	9.2 (6)
Força RMS (10^{-4} ua)	0.4	1.8	1.8	1.9	1.9 (2)	1.9
Dipolo (Debye)	5.91	5.90	6.86 (2)	6.98 (4)	7.06 (2)	7.04 (4)
Energia (Hartree)	-457.5154	-457.5154	-457.5242(2)	-457.5270	-457.5268(2)	-457.5280(3)

Os resultados anteriores mostraram da existência de um mínimo, caracterizado por apresentar um ângulo de piramidalização diferente de zero e uma rotação do grupo DMA que converge para 0° , nos diferentes solventes e temperaturas. Além disso, como pode-se observar a estrutura com $\delta = 90^\circ$ tem uma energia mais alta que a estrutura com $\delta = 0^\circ$. Se deseja verificar se, ainda assim, essa estrutura se trata mesmo de um ponto de sela ou se é um mínimo menos favorável.

Atsbeha et al. [66] obtiveram um mínimo com $\delta = 90^\circ$ utilizando PCM e um nível de cálculo DFT B3LYP/6-31G(d), e seria interessante verificar essa hipótese, pois a existência de outros mínimos tem relevância para o nosso estudo. Portanto consideramos uma estrutura inicial com uma configuração de $\alpha = 52^\circ$ e $\delta = 85^\circ$. As otimizações para esta estrutura foram feitas somente em diclorometano e acetonitrila nas diferentes temperaturas.

O comportamento dos parâmetros geométricos, momento de dipolo e energia total do sistema, para a configuração inicial ($\alpha = 52^\circ$, e $\delta = 85^\circ$), a temperatura ambiente, são apresentados nas figuras 6.12, 6.13 e 6.14. Onde pode-se observar que, à exceção da ligação C₄–C₁₀, todos os demais parâmetros tem mudanças significativas. A tendência dos parâmetros em procura do ponto de equilíbrio, é para a estrutura de mínimo determinada anteriormente, o que faz evidente a não existência de um mínimo quando o grupo DMA tem uma rotação de 90° .

Em baixas temperaturas foi feito o mesmo estudo; levando a um resultado similar em relação à convergência dos parâmetros, os quais convergem para os valores da estrutura de mínimo em baixas temperaturas. Sendo assim claro que não existe mínimo em 90° , mesmo com o aumento na polaridade do meio.

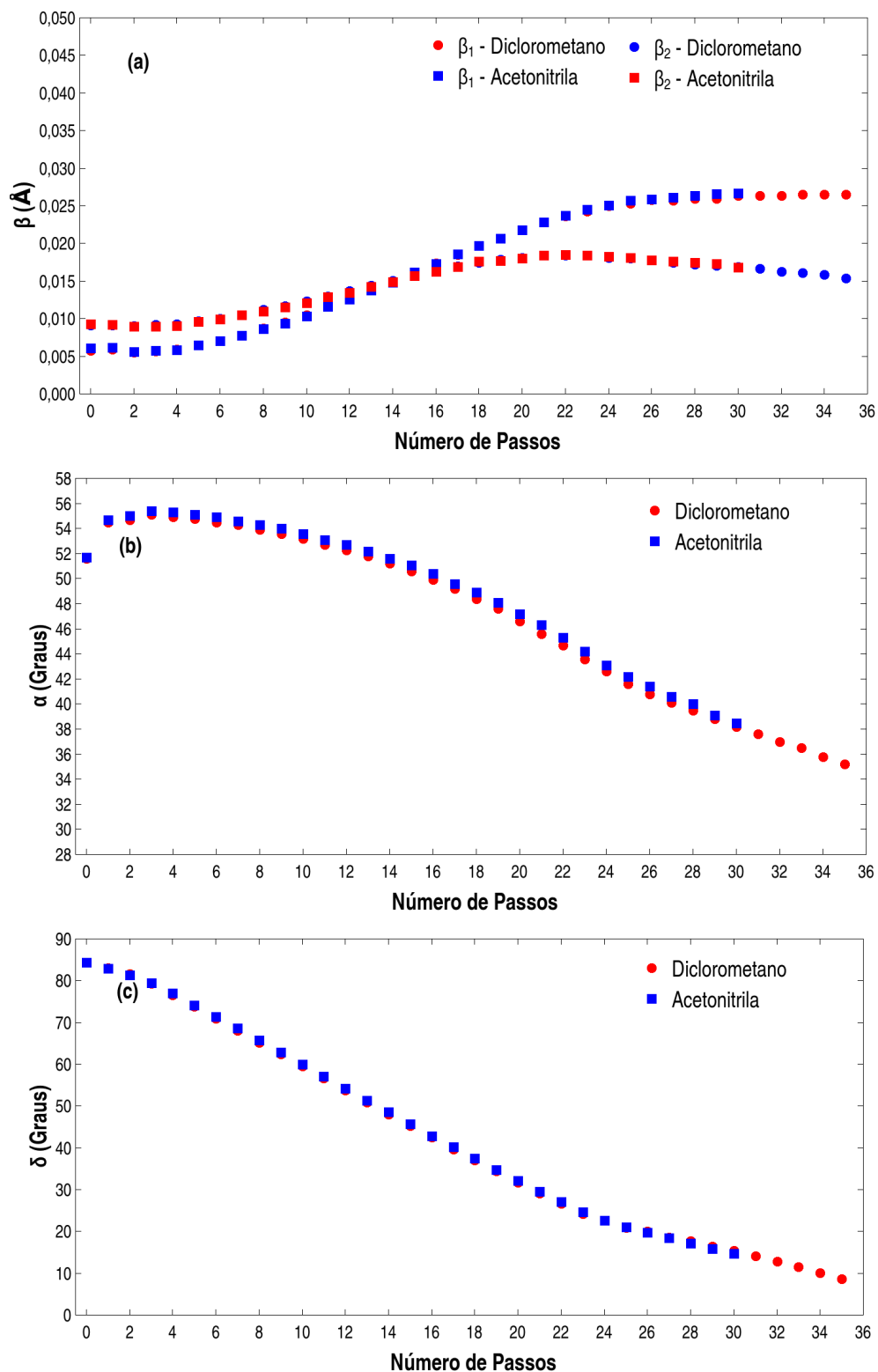


Figura 6.12: Evolução dos parâmetros geométricos da molécula de DMABN, para uma estrutura piramidal e com uma rotação no grupo DMA. (a) β_1 e β_2 , (b) ângulo de piramidalização e (c) ângulo de rotação do grupo DMA. Em diferentes meios solventes, a temperatura ambiente.

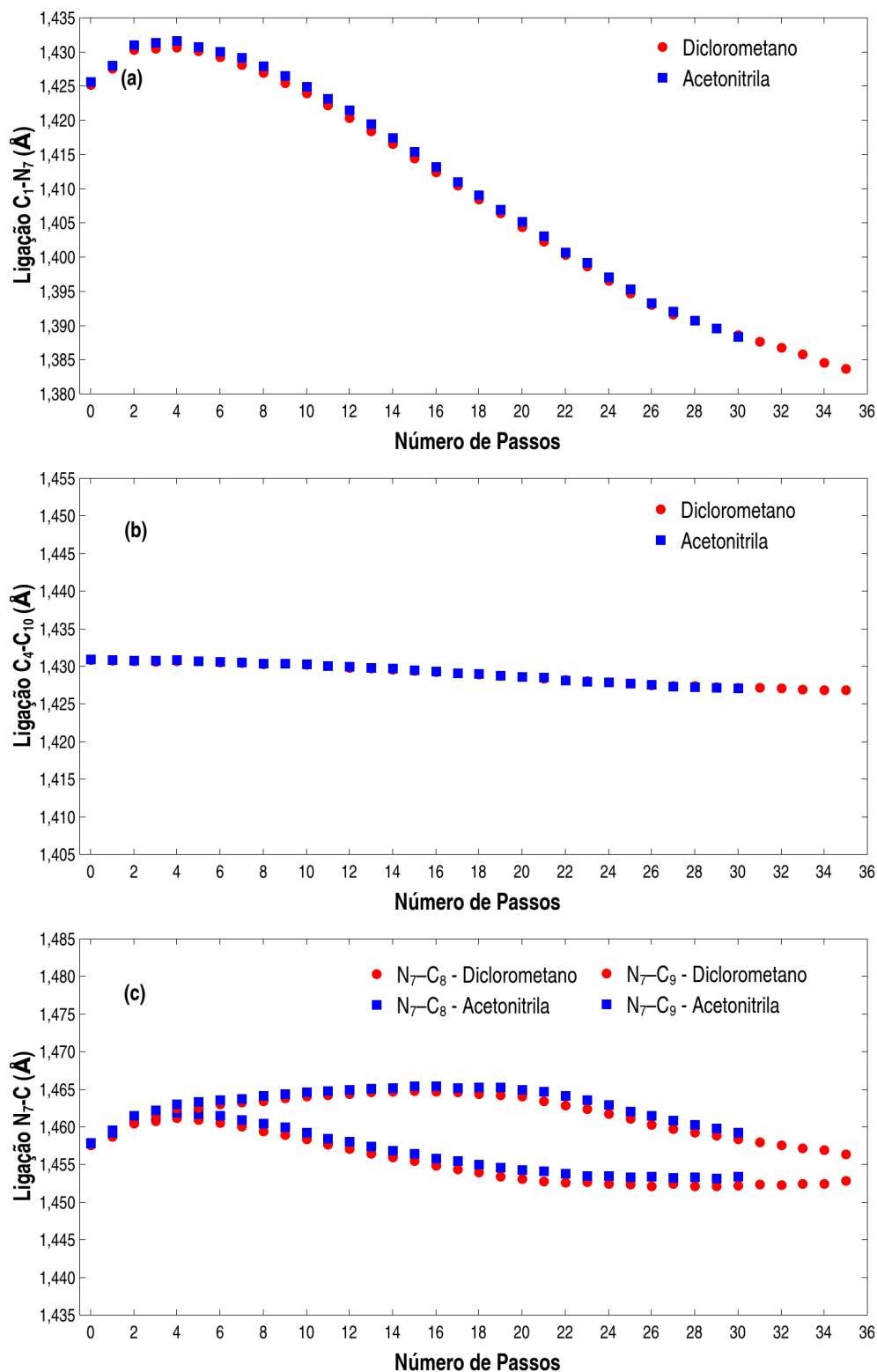


Figura 6.13: Evolução dos parâmetros geométricos da molécula de DMABN, para uma estrutura piramidal e com uma rotação no grupo DMA. (a) ligação C₁-N₇, (b) ligação C₄-C₁₀ e (c) ligações N₇-C. Em diferentes meios solventes, a temperatura ambiente.

Na figura 6.13 (c) é representado o comportamento em cada passo de otimização, das ligações que N_7 faz com os carbonos do grupo DMA. Pode-se observar uma assimetria nos comprimentos de ligação, que é provocado pela rotação do grupo DMA. Mas a tendência final é para o mesmo ponto, justamente quando a rotação está próxima de zero.

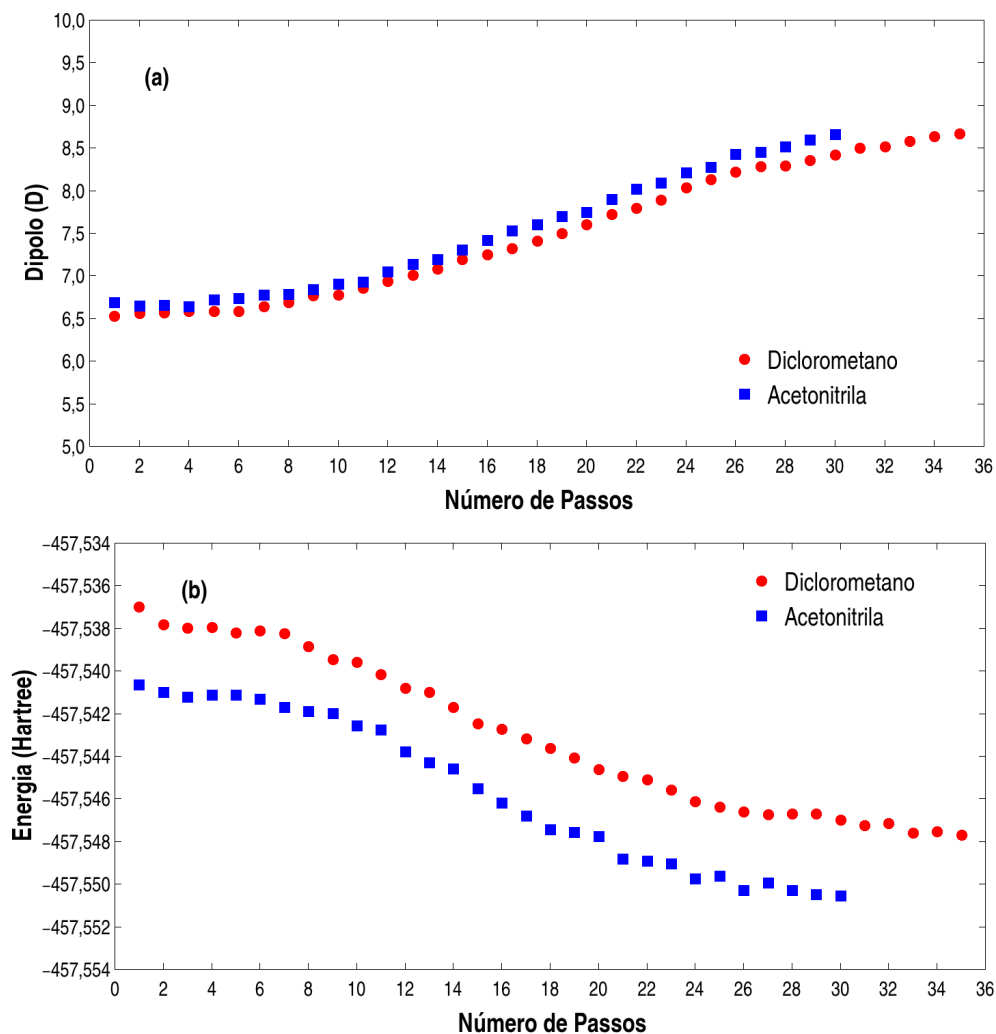


Figura 6.14: Evolução do momento de dipolo (a), e da energia (b) da molécula de DMABN, para uma estrutura piramidal e com uma rotação no grupo DMA. Em diferentes meios solventes, a temperatura ambiente.

O momento de dipolo apresentado na figura 6.14 (a) tem um crescimento significativo durante toda a otimização, mostrando uma tendência para o momento de dipolo determinado na estrutura de mínimo. Este efeito também é observado na figura 6.14 (b) com diminuição da energia, para valores próximos aos convergidos da estrutura de mínimo.

A energia convergida para cada uma das estruturas e nos diferentes solventes, apresenta uma diminuição, com o incremento na polaridade do meio. Na tabela 6.15 são mostrados os valores da energia total, em relação ao mínimo isolado. Pode-se inferir a energia que deve ser adicionada para que a molécula, passe a qualquer uma das estruturas, partindo dos respectivos mínimos.

Tabela 6.15: Energia total (kcal/mol) do DMABN em relação ao mínimo isolado, para cada uma das estruturas da molécula de DMABN. Os valores entre parêntese representam o erro na última casa.

	Temperatura Ambiente				Baixas Temperaturas	
	Isolada	Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila	Diclorometano	Acetonitrila
Mínimo	0.00	0.06(6)	-8.41(6)	-10.86(12)	-10.79(18)	-11.42(42)
$\alpha = 0^\circ$	0.28	0.31(6)	-8.41(12)	-10.98(6)	-11.11(18)	-11.67(18)
$\delta = 90^\circ$	4.73	4.77(6)	-1.19(12)	-3.26(12)	-3.26(18)	-4.08(18)
$\alpha = 0^\circ \delta = 90^\circ$	12.68	12.68(6)	7.15(12)	5.40(6)	5.52(12)	4.77(18)

A energia necessária para que o grupo DMA fique planar nos diferentes meios, é da ordem do erro, portanto não é possível fazer nenhuma inferência, de qual das duas estruturas seja mais provável que a molécula se encontre, no estado fundamental; unicamente pode-se afirmar, com os resultados obtidos, que o potencial da molécula na coordenada de *wagging* (α) é muito raso (provavelmente mais raso que na molécula isolada); já que ela pode passar de uma estrutura com um ângulo de piramidalização $\alpha = 20^\circ$ para uma estrutura planar onde $\alpha = 0^\circ$ sem precisar de muita energia.

Por outro lado, a energia necessária para rotacionar o grupo DMA, está no range de 7–8 kcal/mol para os diferentes solventes, sendo sempre maior que no caso da molécula isolada, o que é um indício de que a rotação vai ser pouco provável de acontecer.

O cálculo de frequências vibracionais feito para as estruturas piramidal e $\alpha = 0^\circ$ da molécula isolada mostram que são um mínimo e um ponto de sela respectivamente. O mesmo resultado foi encontrado para a molécula em acetonitrila na temperatura ambiente. O valor da frequência harmônica associada à coordenada de *wagging* (α) para a estrutura planar é menor quando está em acetonitrila, em relação à molécula isolada. Isso sugere que a barreira em $\alpha = 0^\circ$ é menor na acetonitrila do que na molécula isolada, onde era de 0.3 kcal/mol.

Além disso, na estrutura de mínimo, o valor de frequência harmônica relacionada à coordenada δ aumenta em acetonitrila com respeito ao valor obtido para a molécula isolada, indicando que mesmo pequenas rotações são mais desfavorecidas com o aumento da polaridade. Esses resultados não corroboram a hipótese levantada por J. Catalán [20]. Se existe outro estado da molécula que é favorecido com o aumento da polaridade do meio, não é o estado rotacionado.

6.3.2 Distribuição de carga

As mudanças na distribuição de carga da molécula DMABN são apresentadas na tabela 6.16, para cada uma das estruturas e variando a polaridade do meio. A distribuição de carga nas estruturas de mínimo piramidal e de $\alpha = 0^\circ$ sem rotação, apresentam um comportamento similar, onde o grupo DMA perde um pouco de carga negativa, que é justamente a carga que ganha o grupo ciano. A carga neste grupo tem uma redistribuição, fazendo que fique deslocada para o nitrogênio N_{11} . Enquanto as estruturas de $\delta = 90^\circ$ e $\alpha = 0^\circ, \delta = 90^\circ$, a transferência de carga é do anel benzênico, para os grupos DMA e ciano. A diferença das estruturas anteriores neste caso, a carga esta deslocada para os nitrogênios N_7 e N_{11} , já que eles puxam carga dos carbonos. Os processos anteriormente explicados ocorrem com o aumento da polaridade do meio.

Tabela 6.16: Cargas parciais para uma geometria do mínimo, e os diferentes pontos de sela, da molécula de DMABN. Os valores obtidos em meio possuem um erro menor que uma unidade na última casa.

	Isolada	Temperatura Ambiente			Baixas Temperaturas	
		Ciclohexano	Diclorometano	Acetonitrila	Diclorometano	Acetonitrila
Mínimo						
q (Benz)	0.17	0.18	0.14	0.15	0.13	0.15
q (N_7)	-0.39	-0.40	-0.36	-0.38	-0.36	-0.38
q (C_8)	0.11	0.12	0.13	0.13	0.13	0.14
q (DMA)	-0.06	-0.06	-0.01	0.01	0.01	-0.01
q (N_{11})	-0.48	-0.48	-0.55	-0.55	-0.56	-0.56
q ($C\equiv N$)	-0.11	-0.11	-0.13	-0.14	-0.14	-0.14
$\alpha=0$						
q (Benz)	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08
q (N_7)	-0.23	-0.23	-0.24	-0.25	-0.24	-0.25
q (C_8)	0.05	0.05	0.02	0.07	0.06	0.07
q (DMA)	0.03	0.03	0.06	0.07	0.06	0.07
q (N_{11})	-0.48	-0.48	-0.55	-0.55	-0.57	-0.56
q ($C\equiv N$)	-0.11	-0.11	-0.14	-0.14	-0.14	-0.15
$\delta=90$						
q (Benz)	0.33	0.33	0.35	0.35	0.36	0.36
q (N_7)	-0.50	-0.51	-0.54	-0.55	-0.56	-0.56
q (C_8)	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04
q (DMA)	-0.24	-0.24	-0.25	-0.25	-0.26	-0.26
q (N_{11})	-0.46	-0.46	-0.52	-0.53	-0.53	-0.53
q ($C\equiv N$)	-0.08	-0.08	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10
$\alpha=0, \delta=90$						
q (Benz)	0.20	0.20	0.21	0.22	0.21	0.22
q (N_7)	-0.17	-0.18	-0.18	-0.19	-0.18	-0.19
q (C_8)	-0.07	-0.07	-0.07	-0.06	-0.07	-0.07
q (DMA)	-0.10	-0.11	-0.10	-0.11	-0.10	-0.11
q (N_{11})	-0.46	-0.46	-0.52	-0.53	-0.53	-0.53
q ($C\equiv N$)	-0.09	-0.09	-0.11	-0.11	-0.11	-0.11

Existem diferenças significativas na distribuição de carga quando se muda de uma estrutura para outra. Fazendo a comparação dos pontos de sela com respeito à estrutura de mínimo, pode-se afirmar que a planaridade do grupo DMA gera uma perda de carga negativa no grupo, a qual é cedida toda para o anel benzênico. Esta afirmação tem validade já que, o grupo ciano não apresenta nenhuma mudança. Além de o grupo DMA ter uma perda de carga, também mostra uma redistribuição de carga que esta deslocada para os carbonos do grupo DMA, pelo aumento de carga negativa neles.

Quando o grupo DMA tem uma rotação de 90° , ocorre uma transferência de carga, do anel benzênico e do grupo ciano para o grupo dimetilamino, dentro deste a distribuição de carga é mais homogênea, já que esta tanto no nitrogênio N_7 como nos carbonos C_8 e C_9 , somente que os carbonos puxam carga dos hidrogênios que estão ligados a eles, por isso o aumento considerável de carga negativa. Por último, se a molécula toma uma estrutura com uma rotação $\delta = 90^\circ$, junto com uma piramidalização $\alpha = 0^\circ$, gera uma mudança na distribuição de carga, onde a transferência de carga é igual que no caso da estrutura $\delta = 90^\circ$, a diferença fundamental é que a carga dentro do grupo dimetilamino, vai estar deslocada para os carbonos.

6.3.3 Excitações eletrônicas

Os orbitais moleculares determinados para a molécula de DMABN nos diferentes meios, não apresentam diferença em relação aos encontrados para a molécula isolada. Portanto a descrição feita no capítulo anterior neste caso é válida para a molécula em meio. Os valores médios da energia de excitação e a força de oscilador, dos últimos cinco passos de otimização na estrutura de mínimo e nos três pontos de sela, estão resumidas na tabela 6.17. As energias determinadas de cada estado nas diferentes estruturas não apresentam mudanças significativas com o aumento na polaridade do meio. Agora as duas primeiras estruturas, de mínimo piramidal e $\alpha = 0^\circ$, tem semelhança no estado excitado S_2 , que corresponde à excitação mais intensa. Essa transição apresenta um pequeno decréscimo da energia quando a molécula está em meio polar. Essa diferença energética é quase desprezível entre acetonitrila e diclorometano, o que está de acordo com resultados experimentais que mostram o pico em diclorometano em 4.23 eV [66] e em acetonitrila em 4.25 eV [7]. O valor experimental em ciclohexano é de 4.43 eV [66]. Portanto o deslocamento experimental de ciclohexano para meio polar é de ~ -0.19 eV. Nossos resultados mostram um deslocamento menor, de -0.11 a -0.13 eV. Nosso deslocamento fica mais modesto ainda quando comparado com o deslocamento experimental de gás para meio polar que é de ~ -0.33 eV. Isso pode ser devido em parte, à não inclusão de moléculas explícitas no cálculo das energias de excitação.

Tabela 6.17: Energias de excitação eletrônica (ΔE em eV) e força de oscilador (f) para os estados excitados do DMABN na estrutura de mínimo e os diferentes pontos de sela. Os valores entre parênteses representam o erro na última casa. Os demais valores obtidos em meio possuem erro igual ou menor que uma unidade na última casa.

Estrutura Estado	Isolada ΔE f	Temperatura Ambiente				Baixas Temperaturas				
		Ciclohexano ΔE f	Diclorometano ΔE f	Acetonitrila ΔE f	Diclorometano ΔE f	Acetonitrila ΔE f				
Mínimo										
S_1	4.67 0.0263	4.67 0.0262	4.62 0.0268	4.60(2) 0.0269	4.60(3) 0.0269(2)	4.60(3) 0.0266(2)				
S_2	4.85 0.4895	4.86 0.5006(2)	4.75 0.5570(8)	4.72(2) 0.5637(6)	4.72(2) 0.5637(6)	4.71(2) 0.5652(13)				
S_3	5.31 0.0522	5.40 0.0439(3)	5.33 0.0348(6)	5.29(4) 0.0358(4)	5.32(5) 0.0332(10)	5.29(8) 0.0367(10)				
$\alpha=0$										
S_1	4.60 0.0337	4.61 0.0334	4.57 0.0309	4.56(2) 0.0306	4.57(4) 0.0300(2)	4.56(4) 0.0305(2)				
S_2	4.87 0.5498	4.87 0.5501	4.75(2) 0.5856(5)	4.72(2) 0.5929(4)	4.72(2) 0.5963(10)	4.72(4) 0.5953(9)				
S_3	5.09 0.0271	5.19(2) 0.0275	5.23(3) 0.0276(2)	5.19(5) 0.0276(3)	5.23(2) 0.0272(5)	5.18(4) 0.0278(3)				
$\delta=90$										
S_1	4.78 0.0000	4.78 0.0000	4.69(6) 0.0000	4.70(3) 0.0000	4.70(10) 0.0000	4.70(11) 0.0000				
S_2	5.19 0.0043	5.19 0.0043	5.18 0.0076(2)	5.17 0.0083(2)	5.17(2) 0.0086(3)	5.17(2) 0.0087				
S_3	5.48 0.0006	5.49 0.0006	5.45(6) 0.0006	5.48(3) 0.0006	5.48(9) 0.0007	5.49(11) 0.0020(15)				
S_4	5.52 0.3003	5.53 0.3012	5.51 0.3183(5)	5.51 0.3214(2)	5.50(2) 0.3237(6)	5.51(3) 0.3219(19)				
$\alpha=0, \delta=90$										
S_1	3.92 0.0000	3.92 0.0000	3.76(4) 0.0000	3.76(11) 0.0000	3.74(6) 0.0000	3.76(9) 0.0000				
S_2	4.71 0.0000	4.71 0.0000	4.62(3) 0.0000	4.63(13) 0.0000	4.61(7) 0.0000	4.64(7) 0.0000				
S_3	5.14 0.0061	5.18 0.0023	5.16 0.0014(3)	5.15(2) 0.0002(3)	5.15(2) 0.0025(3)	5.15(2) 0.0002				
S_4	5.18 0.0123	5.24 0.0159	5.19 0.0223(2)	5.18(3) 0.0252(3)	5.19(2) 0.0228(3)	5.17(2) 0.0260(3)				
S_5	5.52 0.3110	5.53 0.3110(2)	5.51 0.3279(6)	5.51(2) 0.3307	5.50 0.3334(4)	5.51 0.3327(9)				

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi feito um estudo da estrutura conformacional e eletrônica das moléculas de ABN e DMABN em seu estado fundamental tanto isoladas como em diferentes meios solventes. As estruturas das moléculas foram analisadas para cada variação na rotação do grupo amino e dimetilamino e nas estruturas piramidal e planar para as moléculas isoladas. Para as moléculas em meio, somente foram estudadas as estruturas de mínimo e dos pontos de sela, nos diferentes solventes. Em comparação com alguns resultados encontrados na literatura, pode-se tirar as seguintes conclusões.

O ABN em meio fica piramidal mesmo em meios relativamente polares como diclorometano. Em meios mais polares como acetonitrila, existem dois mínimos: planar e piramidal, sendo o planar o mais estável. Estes resultados estão suportados com os cálculos de frequências vibracionais harmônicas.

Para a molécula de DMABN as geometrias otimizadas das estruturas de mínimo e os três pontos de sela, nos diferentes meios solventes, mostram fortes indicações que o poço associado à coordenada de *wagging* é muito raso, havendo uma liberdade grande para esse modo no intervalo de aproximadamente entre $\alpha = -20^\circ$ e $\alpha = 20^\circ$ graus.

A probabilidade tanto do grupo amino (NH_2) como do dimetilamino (DMA), de apresentar uma rotação significativa é pequena, devido ao alto custo energético necessário para que o processo aconteça, sendo esse efeito desfavorecido pelo aumento da polaridade do meio. Além disso a estrutura com $\delta = 90^\circ$ para a molécula de DMABN, não é um mínimo, como foi predito por Atsbeha et al. [66]. Nossos resultados não corroboram a hipótese proposta por J. Catalán [20] de que o DMABN possa excitar direto para o TICT, pois mesmo pequenas rotações são mais desfavorecidas em meio polar.

A distribuição de carga da molécula de ABN, apresenta um aumento de carga negativa no grupo amino, sendo da mesma forma nos diferentes solventes. Além disso o aumento da polaridade do solvente e a planaridade, favorece a interação dipolo-dipolo em ambas moléculas, enquanto a rotação é um processo que desfavorece este tipo de interação nas duas moléculas e nos diferentes solventes. O aumento da polaridade do meio na molécula ABN, gera uma redistribuição de carga no grupo amino para o N₇ e no grupo ciano para N₁₁, em cada uma das estruturas, à exceção da $\alpha = 0^\circ$ que tem uma transferência de carga do amino para os grupos benzênico e o ciano.

A polaridade do meio não gera mudanças significativas nos primeiros estados excitados das moléculas, mas as variações geométricas sim, como deformações dos orbitais moleculares.

Esse trabalho enseja perspectivas futuras que podemos elencar: (1) Realizar os cálculos com PCM para comparar com os resultados obtidos deste trabalho, e fazer os cálculos em água para os pontos de sela do ABN e para as diferentes estruturas da molécula de DMABN. Em razão de que a água é um meio solvente mais polar e além disso realiza ligações de hidrogênio como doadora. (2) Melhorar o cálculo das energias de excitação em meios polares de modo a tentar prever melhor o comportamento dos estados excitados, principalmente para as estruturas não rotacionadas. (3) Realizar o estudo dessas moléculas em meio no estado excitado para tentar elucidar o mecanismo de fluorescência dupla.

APÊNDICES

VALOR MÉDIO DO HAMILTONIANO ELETRÔNICO H_e

Considerando que se conhece uma função de onda teste, a qual pode ser escrita em termos do operador de antissimetrização multiplicado pela diagonal do determinante de Slater.

$$\Phi_0 = \hat{A}[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\chi_3(\mathbf{x}_3)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)]$$

Lembrando que o Hamiltoniano eletrônico se expressa tal como aparece na (2.14), e tomando a equação (2.15) se pode calcular o valor esperado dele $\langle \Phi_0 | H_e | \Phi_0 \rangle$.

Calculando o valor esperado para o operador de um só elétron \hat{O}_1 .

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^N h(i) \right| \Phi_0 \right\rangle \quad (\text{A.1})$$

Escrevendo em termos de integrais a expressão fica

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \int [\hat{A}(\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N))]^* \hat{O}_1 [\hat{A}(\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N))] d\mathbf{x}$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \int [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)]^* \hat{A}^\dagger \hat{O}_1 \hat{A} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] d\mathbf{x}$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \sqrt{N!} \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N^*(\mathbf{x}_N)] \hat{O}_1 \hat{A} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] d\mathbf{x}$$

Tomando as equações (2.12), (2.15) e substituindo na equação anterior se tem:

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\dots\chi_N^*(\mathbf{x}_N)] \left(\sum_{i=1}^N h(i) \right) \left(\sum_{p=0}^{N!} (-1)^p \hat{P} \right) [\chi_1(\mathbf{x}_1)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] d\mathbf{x} \quad (\text{A.2})$$

$$= \sum_{i=1}^N \int \chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \dots \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) h(i) \chi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i \dots \int \chi_N^*(\mathbf{x}_N)\chi_N(\mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_N$$

Tendo em conta as propriedades de comutação do operador permutação e que o único termo diferente de zero é o primeiro \mathbf{I} , enquanto os outros são zero devido a ortogonalidade das funções mono-eletrônica, se obtém

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_1 | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) h(i) \chi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i(\mathbf{x}_1) | h | \chi_i(\mathbf{x}_1) \rangle \quad (\text{A.3})$$

Fazendo o valor esperado do segundo operador \hat{O}_2 .

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_0 \right\rangle = \left\langle \Phi_0 \left| \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_0 \right\rangle \quad (\text{A.4})$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \int [\hat{A}(\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N))]^* \hat{O}_2 [\hat{A}(\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N))] d\mathbf{x}$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\dots\chi_N^*(\mathbf{x}_N)] \left(\sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \left(\sum_{p=0}^{N!} (-1)^p \hat{P} \right) [\chi_1(\mathbf{x}_1)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] d\mathbf{x}$$

Para o operador de dois elétrons, só a identidade \mathbf{I} e os operadores P_{ij} podem dar contribuição diferente de zero, qualquer outro leva a aparição de um produto de este tipo $\langle \chi_i^*(\mathbf{x}_i) | \chi_j(\mathbf{x}_i) \rangle = 0$.

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\dots\chi_N^*(\mathbf{x}_N)] \left(\sum_{i,j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) (\mathbf{I} - P_{ij}) [\chi_1(\mathbf{x}_1)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] d\mathbf{x}$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\dots\chi_N^*(\mathbf{x}_N)] \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) (\mathbf{I} - P_{ij}) [\chi_1(\mathbf{x}_1)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] d\mathbf{x}$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left(\int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\dots\chi_N^*(\mathbf{x}_N)] \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) [\chi_1(\mathbf{x}_1)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] d\mathbf{x} \right. \\ \left. - \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\dots\chi_N^*(\mathbf{x}_N)] \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) P_{ij} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] d\mathbf{x} \right)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left(\int \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \dots \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \chi_j^*(\mathbf{x}_j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \chi_i(\mathbf{x}_i) \chi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \dots \right. \\ \dots \int \chi_N^*(\mathbf{x}_N) \chi_N(\mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_N - \int \chi_1^*(\mathbf{x}_1) \chi_1(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \dots \\ \left. \dots \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \chi_j^*(\mathbf{x}_j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \chi_i(\mathbf{x}_j) \chi_j(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \dots \int \chi_N^*(\mathbf{x}_N) \chi_N(\mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_N \right) \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{O}_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left(\int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right. \\ \left. - \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \right) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

O valor esperado do Hamiltoniano pode ser escrito em termos de $h(i)$, do operador de Coulomb e de troca, os quais em forma integral estão dados por:

$$h(i) = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) h(1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \langle i | h | i \rangle$$

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \langle ij | ij \rangle$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_i(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = \langle ij | ji \rangle$$

Finalmente se tem a energia total do sistema, dos resultados obtidos nas equações (A.3) e (A.6) e considerando a notação anterior.

$$E = \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left(J_{ij} - K_{ij} \right) + cte \quad (\text{A.7})$$

MINIMIZAÇÃO DO FUNCIONAL DE ENERGIA

A função de onda é escrita em termos de spin-orbitais, portanto a energia pode ser considerada como um funcional dos spin-orbitais moleculares.

$$E[\chi] = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle) \quad (\text{B.1})$$

Uma forma de minimizar a energia sujeito ao vínculo, é a partir do método de multiplicadores de Lagrange.

$$\mathcal{L}[\chi] = E[\chi] - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (\text{B.2})$$

Antes de minimizar o funcional deve-se também impor que $\mathcal{L}[\chi]$ seja real, devido $E[\chi]$ ser real, o último termo também deve ser, sempre e quando cumpra-se

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle^* = \langle \chi_j | \chi_i \rangle$$

Escrevendo

$$\left(\sum_{i,j} \epsilon_{ij} \langle \chi_i | \chi_j \rangle \right)^* = \sum_{i,j} \epsilon_{ij}^* \langle \chi_i | \chi_j \rangle^* = \sum_{i,j} \epsilon_{ij}^* \langle \chi_j | \chi_i \rangle$$

Como i e j são índices das somas que assumem os mesmos valores, eles podem ser trocados nas somas, de forma que

$$\left(\sum_{i,j} \epsilon_{ij} \langle \chi_i | \chi_j \rangle \right)^* = \sum_{i,j} \epsilon_{ji}^* \langle \chi_i | \chi_j \rangle \quad \rightarrow \quad \epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ji}$$

Com este resultado se pode afirmar que os coeficientes dos multiplicadores de Lagrange devem se construir nos elementos de uma matriz hermitiana. Agora minimizando o

funcional \mathcal{L} , se encontra um conjunto de spin-moleculares que optimize o problema.

$$\delta\mathcal{L} = \delta E - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} (\langle \delta\chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \delta\chi_j \rangle) = 0 \quad (\text{B.3})$$

Onde a variação da energia está dada por

$$\begin{aligned} \delta E = & \sum_{i=1}^N \langle \delta\chi_i | h | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | h | \delta\chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left(\langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \delta\chi_j | \chi_i \chi_j \rangle \right. \\ & + \langle \chi_i \chi_j | \delta\chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \delta\chi_j \rangle - \langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle \\ & \left. - \langle \chi_i \delta\chi_j | \chi_j \chi_i \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \delta\chi_j \chi_i \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \delta\chi_i \rangle \right) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Lembrando que o primeiro e o quinto termos, da segunda somatória pode ser escrito como:

$$\langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle = \int \delta\chi_i^* \chi_j^* \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \chi_i \chi_j d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j$$

$$\langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle = \int \delta\chi_i^* \chi_j^* \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \chi_j \chi_i d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j = \int \delta\chi_i^* \chi_j^* \left(\frac{1}{r_{ij}} P_{ij} \right) \chi_i \chi_j d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j$$

Então

$$\langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle = \int \delta\chi_i^* \chi_j^* \left(\frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right) \chi_i \chi_j d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j$$

As relações anteriores levam a escrever a equação (B.2) da seguinte maneira

$$\begin{aligned} \delta E = & \sum_{i=1}^N \langle \delta\chi_i | h | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | h | \delta\chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left(\left\langle \delta\chi_i \chi_j \left| \frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right| \chi_i \chi_j \right\rangle \right. \\ & \left. + \left\langle \chi_i \delta\chi_j \left| \frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right| \chi_i \chi_j \right\rangle + \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right| \delta\chi_i \chi_j \right\rangle + \left\langle \chi_i \chi_j \left| \frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right| \chi_i \delta\chi_j \right\rangle \right) \end{aligned}$$

Reescrevendo a equação anterior da seguinte forma

$$\begin{aligned} \delta E = & \sum_{i=1}^N \left(\int \delta\chi_i^* h \chi_i d\mathbf{x}_i + \int \chi_i^* h \delta\chi_i d\mathbf{x}_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left(\int \delta\chi_i^* \chi_j^* \left(\frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right) \chi_i \chi_j d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \right. \\ & + \int \chi_i^* \delta\chi_j^* \left(\frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right) \chi_i \chi_j d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j + \int \chi_i^* \chi_j^* \left(\frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right) \delta\chi_i \chi_j d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \\ & \left. + \int \chi_i^* \chi_j^* \left(\frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right) \chi_i \delta\chi_j d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \right) \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Os dois primeiros termos dentro da segunda soma são iguais devido que a soma é sobre todos os i e j , assim como os dois últimos termos; portanto é removido o fator de $\frac{1}{2}$.

$$\begin{aligned} \delta E &= \sum_{i=1}^N \left(\int \delta\chi_i^* h \chi_i d\mathbf{x}_i + \int \chi_i^* h \delta\chi_i d\mathbf{x}_i \right) + \sum_{j=1}^N \left(\int \delta\chi_i^* \chi_j^* \left(\frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right) \chi_i \chi_j d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \right. \\ &\quad \left. + \int \chi_i^* \chi_j^* \left(\frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right) \delta\chi_i \chi_j d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \right) \\ \delta E &= \sum_{i=1}^N \int \delta\chi_i^* \left\{ h + \sum_{j=1}^N \int \chi_j^* \left(\frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right) \chi_j d\mathbf{x}_j \right\} \chi_i d\mathbf{x}_i \\ &\quad + \sum_{i=1}^N \int \chi_i^* \left\{ h + \sum_{j=1}^N \int \chi_j^* \left(\frac{\mathbf{I} - P_{ij}}{r_{ij}} \right) \chi_j d\mathbf{x}_j \right\} \delta\chi_i d\mathbf{x}_i \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Substituindo (B.6) em (B.3) e escrevendo em termos do operador de Fock se obtém

$$\delta \mathcal{L} = \int \left(\delta\chi_i^* \hat{\mathbf{F}} \chi_i + \chi_i^* \hat{\mathbf{F}} \delta\chi_i \right) d\mathbf{x}_i - \sum_{i,j} \left\{ \int \epsilon_{ij} \left(\delta\chi_i^* \chi_j + \chi_i^* \delta\chi_j \right) d\mathbf{x}_i \right\} \quad (\text{B.7})$$

$$\delta \mathcal{L} = \int \left[\delta\chi_i^* \hat{\mathbf{F}} \chi_i + \left(\delta\chi_i^* \hat{\mathbf{F}} \chi_i \right)^* \right] d\mathbf{x}_i - \sum_{i,j} \left\{ \int \epsilon_{ij} \left(\delta\chi_i^* \chi_j + \left(\chi_i \delta\chi_j^* \right)^* \right) d\mathbf{x}_i \right\} \quad (\text{B.8})$$

$$\delta \mathcal{L} = \int \delta\chi_i^* \hat{\mathbf{F}} \chi_i d\mathbf{x}_i - \sum_{i,j} \left\{ \int \epsilon_{ij} \delta\chi_i^* \chi_j d\mathbf{x}_i \right\} + C.C. = 0 \quad (\text{B.9})$$

$$\delta \mathcal{L} = \int \delta\chi_i^* \left\{ \hat{\mathbf{F}} \chi_i - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \chi_j \right\} d\mathbf{x}_i = 0 \quad (\text{B.10})$$

A solução anterior deve satisfazer para qualquer spin-orbital χ_i , o qual implica que o termo que está no colchete deve ser zero, obtendo asi a equação de Hartree Fock.

$$\hat{\mathbf{F}} \chi_i = \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \chi_j \quad (\text{B.11})$$

MÉTODOS VARIACIONAIS

C.1 Método Variacional

O método variacional é muito útil para estimar a energia E_0 do estado fundamental quando não se tem a solução exata da equação de Schrödinger. O método consiste em considerar uma função de onda teste $|\Phi\rangle$, que procura se aproximar do estado fundamental exato. Assumindo que se conhece a solução exata da equação de Schrödinger a qual pode ser escrita

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad i = 0, 1, 2, 3 \dots \infty \quad (\text{C.1})$$

Considerando que a função de onda $|\Psi_i\rangle$ é um conjunto completo, dando a liberdade de escolher as soluções ortonormais, para que seja cumprido $\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \delta_{ij}$.

A função de onda teste pode ser expandida em termos das soluções exatas, porque elas formam um conjunto completo.

$$\Phi = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \Psi_i$$

Escrevendo a equação de Schrödinger em termos da função de onda teste, se pode encontrar o valor médio do Hamiltoniano que representa a energia aproximada.

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle$$

Multiplicando a equação anterior pelo braço $\langle\Phi|$ e dado a ortonormalidade dos estados

$$\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle = \langle\Phi|E|\Phi\rangle$$

$$\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle = E\langle\Phi|\Phi\rangle$$

$$E_i = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \bar{H} \quad (\text{C.2})$$

Dado que

$$|\Phi\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} a_i |\Psi_i\rangle \quad \langle \Phi| = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \langle \Psi_i|$$

Substituindo as expansões anteriores na equação (A.2)

$$\bar{H} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i a_j \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i a_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle}$$

Dado a condição de normalização $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ e que se conhece como atua o Hamiltoniano sobre o estado $|\Psi_i\rangle$, a equação fica

$$\bar{H} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i a_j E_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i a_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i a_j E_j \delta_{ij}}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} a_i a_j \delta_{ij}} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2 E_i}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2} \quad (\text{C.3})$$

Conforme previsto, o método variacional fala que $\bar{H} \geq E_0 \rightarrow \bar{H} - E_0 \geq 0$, o que implica escrever a variação da energia.

$$\bar{H} - E_0 = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2 E_i}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2} - E_0 = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2 (E_i - E_0)}{\sum_{i=0}^{\infty} a_i^2} \geq 0 \quad (\text{C.4})$$

Devido a normalização da função de onda e considerando que o estado fundamental não é degenerado, o coeficiente $a_0 = 1$ e portanto, a função de onda teste igual da exata o valor médio do Hamiltoniano é igual a energia do estado fundamental[67].

TEORIA DE PERTURBAÇÃO

D.1 Teoria Pertubação de Rayleigh-Schrödinger

O método de aproximação é também conhecido como a teoria de perturbação independente do tempo. Consideramos um Hamiltoniano H independente do tempo, de tal forma que possa ser escrito como a soma de duas partes.

$$H = H_0 + \lambda H'$$

Onde H_0 é o Hamiltoniano não perturbado e assumindo que se conhece exatamente seus autovetores e autovalores $H_0|n^0\rangle = E_n^0|n^0\rangle$, o conjunto $|n^0\rangle$ é completo no sentido que atende $\sum_n |n^0\rangle\langle n^0| = 1$. Além disso, se parte do pressuposto que o espectro de energia é não degenerado. O interesse é obter uma relação entre as autofunções do sistema perturbado e as do sistema sem perturbar. O qual leva a buscar soluções aproximadas da equação de autovalores.

$$(H_0 + \lambda H')|n\rangle = E_n|n\rangle \tag{D.1}$$

Como a perturbação vai incrementando de zero até um valor infinito, a energia e a função de onda deve mudar continuamente, as quais se podem escrever como uma expansão de Taylor do parâmetro perturbativo.

$$E_n = E_i^0 + \lambda E_i^1 + \lambda^2 E_i^2 + \lambda^3 E_i^3 + \dots$$

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \lambda_1|n^1\rangle + \lambda_2|n^2\rangle + \lambda_3|n^3\rangle + \dots$$

Substituindo as expansões anteriores em (D.1) se obtém:

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H')(|n^0\rangle + \lambda_1|n^1\rangle + \lambda_2|n^2\rangle + \dots) = \\ (E_0^0 + \lambda E_0^1 + \lambda^2 E_0^2 + \dots)(|n^0\rangle + \lambda_1|n^1\rangle + \lambda_2|n^2\rangle + \dots) \end{aligned} \tag{D.2}$$

$$\begin{aligned}
& H_0|n^0\rangle + \lambda H_0|n^1\rangle + \lambda^2 H_0|n^2\rangle + \dots + \lambda^n H_0|n^k\rangle + \lambda H'|n^0\rangle + \lambda^2 H'|n^1\rangle + \lambda^3 H'|n^2\rangle + \\
& \dots + \lambda^{n+1} H'|n^k\rangle = E_0^0|n^0\rangle + \lambda E_0^1|n^1\rangle + \lambda^2 E_0^2|n^2\rangle + \dots + \lambda^n E_0^n|n^k\rangle + \lambda E_0^1|n^0\rangle + \\
& \lambda^2 E_0^1|n^1\rangle + \lambda^3 E_0^1|n^2\rangle + \dots + \lambda^{n+1} E_0^1|n^k\rangle + \lambda^2 E_0^2|n^0\rangle + \lambda^3 E_0^2|n^1\rangle + \lambda^4 E_0^2|n^2\rangle + \dots
\end{aligned}$$

Comparando os coeficientes das várias potências de λ de ambos lados da equação:

$$\begin{aligned}
\lambda^0 & \rightarrow H_0|n^0\rangle = E_0^0|n^0\rangle \\
\lambda^1 & \rightarrow H_0|n^1\rangle + H'|n^0\rangle = E_0^0|n^1\rangle + E_0^1|n^0\rangle \equiv (H_0 - E_0^0)|n^1\rangle = (E_0^1 - H')|n^0\rangle \\
\lambda^2 & \rightarrow H_0|n^2\rangle + H'|n^1\rangle = E_0^0|n^2\rangle + E_0^1|n^1\rangle + E_0^2|n^0\rangle \\
& \quad \equiv (H_0 - E_0^0)|n^2\rangle = (E_0^1 - H')|n^1\rangle + E_0^2|n^0\rangle \\
\lambda^3 & \rightarrow H_0|n^3\rangle + H'|n^2\rangle = E_0^0|n^3\rangle + E_0^1|n^2\rangle + E_0^2|n^1\rangle + E_0^3|n^0\rangle \\
& \quad \equiv (H_0 - E_0^0)|n^3\rangle = (E_0^1 - H')|n^2\rangle + E_0^2|n^1\rangle + E_0^3|n^0\rangle \\
& \quad \vdots \\
\lambda^n & \rightarrow (H_0 - E_0^0)|n^n\rangle = (E_0^1 - H')|n^{n-1}\rangle + E_0^2|n^{n-2}\rangle + \dots + E_0^n|n^0\rangle
\end{aligned}$$

Para encontrar as correlações da energia e da função da onda, se deve multiplicar o sistema de equações por um braço qualquer que seja parte da base. O valor da correlação de primeira ordem para a energia, é importante porque para determinar cada um das correções seguintes (energia e função de onda de ordem superior).

D.1.1 A Primeira Correção da Energia

Para obter uma expressão para o cálculo da correção de primeira ordem para a energia E_1 , se multiplica pelo o braço $\langle n^0|$ a primeira equação do sistema de equações.

$$\begin{aligned}
\langle n^0|(H_0 - E_0^0)|n^1\rangle & = \langle n^0|(E_0^1 - H')|n^0\rangle \\
\langle n^0|H_0|n^1\rangle - E_0^0\langle n^0|n^1\rangle & = E_0^1\langle n^0|n^0\rangle - \langle n^0|H'|n^0\rangle \\
E_0^0\langle n^0|n^1\rangle - E_0^0\langle n^0|n^1\rangle & = E_0^1\langle n^0|n^0\rangle - \langle n^0|H'|n^0\rangle \\
(E_0^0 - E_0^0)\langle n^0|n^1\rangle & = E_0^1 - \langle n^0|H'|n^0\rangle \\
0 & = E_0^1 - \langle n^0|H'|n^0\rangle
\end{aligned}$$

Este resultado leva a escrever o primeiro ordem de correlação da energia como o valor esperado do Hamiltoniano sem perturbar no estado $|n^0\rangle$

$$E_0^1 = \langle n^0|H'|n^0\rangle$$

D.1.2 A Primeira Correção da Função de Onda

Agora para encontrar uma expressão de primeira ordem da correção, a função de onda, se toma a equação $(H_0 - E_0^0)|n^1\rangle = (E_0^1 - H')|n^0\rangle$ e se multiplica pelo o braço $\langle k^0|$, onde o estado $k^0 \neq n^0$.

$$\begin{aligned}\langle k^0|(H_0 - E_0^0)|n^1\rangle &= \langle k^0|(E_0^1 - H')|n^0\rangle \\ \langle k^0|H_0|n^1\rangle - E_0^0\langle k^0|n^1\rangle &= E_0^1\langle k^0|n^1\rangle - \langle k^0|H'|n^0\rangle \\ (E_k^0 - E_0^0)\langle k^0|n^1\rangle &= -\langle k^0|H'|n^0\rangle \\ \langle k^0|n^1\rangle &= \frac{\langle k^0|H'|n^0\rangle}{(E_0^0 - E_k^0)}\end{aligned}\quad (\text{D.3})$$

Nas equações anteriores se teve por consideração a ortogonalidade dos estados $\langle k^0|n^1\rangle = 0$. A última equação se deve ser cuidadoso quando se divide pela diferença de energia e especificar que $(E_0^0 - E_k^0) \neq 0$, porque se considera que o sistema não é degenerado. Para determinar o estado $|n^1\rangle$ é preciso aplicar o operador identidade da seguinte forma:

$$|n^1\rangle = \mathbf{I}|n^1\rangle = \sum_k |k^0\rangle\langle k^0|n^1\rangle \quad (\text{D.4})$$

Substituindo (D.4) em (D.3) se encontra a correção de primeira ordem da função de onda.

$$|n^1\rangle = \sum_{k \neq n} |k^0\rangle \frac{\langle k^0|H'|n^0\rangle}{(E_0^0 - E_k^0)} = \sum_{k \neq n} |k^0\rangle \frac{H'_{kn}}{(E_0^0 - E_k^0)} \quad (\text{D.5})$$

Onde H'_{kn} são os elementos da matriz. Para chegar ao resultado anterior foi necessário considerar a normalização intermediária.

D.1.3 A Segunda Correção da Energia

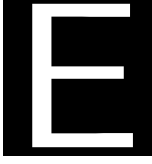
Tomando a equação determinada para o coeficiente de λ^2 e multiplicando por o braço $\langle n^0|$ se obtém

$$\begin{aligned}\langle n^0|(H_0 - E_0^0)|n^2\rangle &= \langle n^0|(E_0^1 - H')|n^1\rangle + \langle n^0|E_0^2|n^0\rangle \\ \langle n^0|H_0|n^2\rangle - \langle n^0|E_0^0|n^2\rangle &= \langle n^0|E_0^1|n^1\rangle - \langle n^0|H'|n^1\rangle + \langle n^0|E_0^2|n^0\rangle \\ E_0^0\langle n^0|n^2\rangle - E_0^0\langle n^0|n^2\rangle &= E_0^1\langle n^0|n^1\rangle - \langle n^0|H'|n^1\rangle + E_0^2\langle n^0|n^0\rangle \\ (E_0^0 - E_0^0)\langle n^0|n^2\rangle &= -\langle n^0|H'|n^1\rangle + E_0^2 \\ 0 &= -\langle n^0|H'|n^1\rangle + E_0^2 \\ E_0^2 &= \langle n^0|H'|n^1\rangle\end{aligned}\quad (\text{D.6})$$

Substituindo em (D.6) o valor de correção de primeira ordem para função de onda ($|n^1\rangle$), a equação (D.5), se logra encontrar uma expressão para a segunda correção da energia, da seguinte maneira.

$$E_0^2 = \sum_{k \neq n} \langle n^0 | H' | k^0 \rangle \frac{\langle k^0 | H' | n^0 \rangle}{(E_0^0 - E_k^0)} = \sum_{k \neq n} \frac{H'_{nk} H'_{kn}}{(E_0^0 - E_k^0)} \quad (\text{D.7})$$

O procedimento acima mostra como as correções na energia e na função de onda podem ser obtidas a partir do conhecimento do sistema não-perturbado, este processo pode ser estendido a ordens maiores. Entretanto, se deve levar consideração que as somas são infinitas, estas frequentemente terão que ser truncadas para obter um bom custo computacional.



PRIMEIRA CORREÇÃO DE ENERGIA

E.1 Primeira Correção de Energia

Segundo a teoria de perturbação, a primeira correção da energia para um sistema de muitos corpos, esta dada por:

$$E_0^1 = \langle \phi_0 | H' | \phi_0 \rangle \quad (\text{E.1})$$

Onde ϕ_0 é a função de onda não perturbada e H' é o hamiltoniano perturbado, o qual tem a seguinte forma funcional:

$$H' = \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \nu^{HF}(i) \quad (\text{E.2})$$

Substituindo a (E.2), em (E.1) se obtém

$$E_0^1 = \left\langle \phi_0 \left| \left(\sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \nu^{HF}(i) \right) \right| \phi_0 \right\rangle = \left\langle \phi_0 \left| \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_0 \right\rangle - \left\langle \phi_0 \left| \sum_i^N \nu^{HF}(i) \right| \phi_0 \right\rangle \quad (\text{E.3})$$

Calculando cada um dos termos independentemente, seja o primeiro

$$\left\langle \phi_0 \left| \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_0 \right\rangle = \int [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)]^* \left(\sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)] d\mathbf{x}$$

Considerando um caso especial onde se tem um sistema que seja representado por uma função de onda antissimétrica de dois spin-orbitais, com o objetivo de compreender o resultado obtido quando se trabalha com sistemas de N spin-orbitais.

$$\left\langle \phi'_0 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi'_0 \right\rangle = \int \phi_0^*(\chi_1, \chi_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_0(\chi_1, \chi_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

$$\begin{aligned}
&= \int \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2)) \right]^* \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2)) \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
&= \frac{1}{2} \int \left[\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2) - \chi_2^*(\mathbf{x}_1)\chi_1^*(\mathbf{x}_2) \right] \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \left[\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2) \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
&= \frac{1}{2} \int \left[\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2) \right. \\
&\quad \left. - \chi_2^*(\mathbf{x}_1)\chi_1^*(\mathbf{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) + \chi_2^*(\mathbf{x}_1)\chi_1^*(\mathbf{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2) \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2
\end{aligned}$$

Posto que $r_{12} = r_{21}$ é permitido trocar os índices mudos da integração o qual leva que o último termo seja igual ao primeiro e o terceiro igual ao segundo.

$$\begin{aligned}
&= \int \left[\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_2(\mathbf{x}_1)\chi_1(\mathbf{x}_2) \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
&\quad \left\langle \phi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_0 \right\rangle = \langle 12|12 \rangle - \langle 12|21 \rangle
\end{aligned}$$

Por enquanto, fazendo uma extrapolação para uma função de onda antissimétrica de N spin-orbitais, o primeiro termo da equação (E.3) pode ser escrito como.

$$\left\langle \phi_0 \left| \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_0 \right\rangle = \sum_{i>j}^N \langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle = \sum_{i>j}^N \langle ij||ij \rangle \quad (\text{E.4})$$

Para determinar o valor médio do potencial de Hartree-Fock a respeito da função de onda do estado fundamental, se parte em considerar o potencial para um só elétron que atua sobre um estado χ_k qualquer.

$$\nu^{HF}(i)\chi_k(i) = \left(\sum_{a=1}^N (\hat{J}_a(i) - \hat{K}_a(i)) \right) \chi_k(i) = \sum_{a=1}^N \left(\hat{J}_a(i)\chi_k(i) - \hat{K}_a(i)\chi_k(i) \right) \quad (\text{E.5})$$

Algumas vezes é melhor escrever o potencial de troca em termos do operador permutação P_{ak} atuando a direita, da seguinte maneira.

$$\begin{aligned}
\hat{K}_a(i)|\chi_k\rangle &= \left[\int \chi_a^*(j) \left(\frac{P_{ak}}{r_{ij}} \right) \chi_a(j) d\mathbf{x}_j \right] \chi_k(i) \\
\hat{K}_a(i)|\chi_k\rangle &= \left[\int \chi_a^*(j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \chi_k(j) d\mathbf{x}_j \right] \chi_a(i)
\end{aligned}$$

Multiplicando a esquerda pelo bra $\langle \chi_k |$ a equação toma a seguinte forma

$$\langle \chi_k | \hat{K}_a(i) | \chi_k \rangle = \int \int d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \chi_k^*(i) \chi_a^*(j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \chi_k(j) \chi_a(i) = \langle ka|ak \rangle$$

Portanto para o operador de Coulomb se tem

$$\langle \chi_k | \hat{\mathcal{J}}_a(i) | \chi_k \rangle = \int \int d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \chi_k^*(i) \chi_a^*(j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \chi_a(j) \chi_k(i) = \langle ka | ka \rangle$$

Substituindo as duas equações anteriores na equação (E.5), determina o valor médio do potencial de Hartree-Fock para um único elétron em um estado qualquer.

$$\langle \chi_k | \nu^{HF}(i) | \chi_k \rangle = \sum_{a=1}^N (\langle ka | ka \rangle - \langle ka | ak \rangle) \quad (\text{E.6})$$

Trocando as equações (E.4) e (E.6) em (E.3); considerando que os índices da soma encontrados no cálculo do valor médio do potencial de Hartree-Fock são mudos (permitindo trocar por i e j) e somando sobre os N elétrons, assim tendo em conta essas considerações se obtém a primeira correção da energia.

$$E_0^1 = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle) - \sum_{i,j}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle)$$

$$E_0^1 = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle ij || ij \rangle \quad (\text{E.7})$$

$$E_0^1 = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle ij || ij \rangle. \quad (\text{E.8})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MULLIKEN, R. S. Molecular compounds and their spectra. ii. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 74, p. 811–824, 1952.
- [2] MULLIKEN, R. S. Molecular compounds and their spectra. iii. the interaction of electron donors and acceptors. **J. Phys. Chem.**, v. 56, p. 801–822, 1952.
- [3] MULLIKEN, R. S. Structures of complexes formed by halogen molecules with aromatic and with oxygenated solvents1. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 72, p. 600–608, 1950.
- [4] LIPPERT, E.; LÜDER, W.; BOOS, H. Advances in molecular spectroscopy. 1962.
- [5] ROTKIEWICZ, K.; GRELLMANN, K.; GRABOWSKI, Z. Reinterpretation of the anomalous fluorescence of p-n,n-dimethylamino-benzonitrile. **Chem. Phys. Lett.**, v. 19, p. 315–318, 1973.
- [6] JUNIOR, L. C. **Estudo sobre o comportamento do corante vermelho do nilo em soluções duiluídas através de medidas espectroscópicas e cálculos mecânicos-quânticos**. Tese (Doutorado) — Universidad Estadual de Campinas, 2002.
- [7] DRUZHININ, S. I. et al. Dynamics of ultrafast intramolecular charge transfer with 4-(dimethylamino)benzonitrile in acetonitrile. **J. Phys. Chem. A.**, v. 110, p. 2955–2969, 2006.
- [8] CATALAN, J. On the dual emission of p-dimethylaminobenzonitrile and its photophysical implications. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 8811–8820, 2013.
- [9] VOLCHKOV, V. V.; UZHINOV., B. M. Structural relaxation of excited molecules of heteroaromatic compounds. **High Energ. Chem.**, v. 42, p. 153–169, 2007.
- [10] SCHUDEBOOM, W. et al. Excited-state dipole moments of dual fluorescent 4-(dialkylamino)benzonitriles: influence of alkyl chain length and effective solvent polarity. **J. Phys. Chem.**, v. 96, p. 10809–10819, 1992.
- [11] GORSE, A.-D.; PESQUER, M. Intramolecular charge transfer excited state relaxation processes in para-substituted n,n-dimethylaniline: A theoretical study including solvent effects. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 4039–4049, 1995.
- [12] MORIMOTO, A. et al. Radiationless deactivation process of 1-dimethylamino-9-fluorenone induced by conformational relaxation in the excited state: A new model molecule for the tict process. **J. Phys. Chem. A.**, v. 106, p. 10089–10095, 2002.

- [13] ZACHARIASSE, K. et al. Intramolecular charge transfer in the excited state. kinetics and configurational changes. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 102, p. 59–70, 1996.
- [14] GÓMEZ, I. et al. Intramolecular charge transfer in 4-aminobenzonitriles does not necessarily need the twist. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, p. 7119–7129, 2005.
- [15] KUMMROW, A. et al. Ultrafast charge transfer studied by femtosecond ir-spectroscopy and ab initio calculations. **J. Chin. Chem. Soc.**, v. 47, p. 721–728, 2013.
- [16] HASSAN., A. M. **Theoretical, experimental, device fabrication, and degradation studies of materials for optoelectronic devices**. Tese (Doutorado) — University of Southern California., 2007.
- [17] SOBOLEWSKI, A. L.; DOMCKE, W. Promotion of intramolecular charge transfer in dimethylamino derivatives: twisting versus acceptor-group rehybridization. **Chem. Phys. Lett.**, v. 259, p. 119–127, 1996.
- [18] SOBOLEWSKI, A. L.; DOMCKE., W. Charge transfer in aminobenzonitriles: do they twist? **Chem. Phys. Lett.**, v. 250, p. 428–436, 1996.
- [19] SOBOLEWSKI, A. L.; SUDHOLT, W.; DOMCKE., W. Ab initio investigation of reaction pathways for intramolecular charge transfer in dimethylanilino derivatives. **J. Phys. Chem. A.**, v. 102, p. 2716–2722, 1998.
- [20] CATALAN, J. Can the dipolarity of the medium induce the formation of charge transfer structures? an unexpected finding in the photophysics of dmabn. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 7734–7740, 2014.
- [21] CATALAN, J. Toward a generalized treatment of the solvent effect based on four empirical scales: Dipolarity (sdp, a new scale), polarizability (sp), acidity (sa), and basicity (sb) of the medium. **J. Phys. Chem. B**, v. 113, p. 5951–5960, 2009.
- [22] REQUEMA, A.; ROMERO, F. La aproximación de born-oppenheimer. **Anales de la Universidad de Murcia**, XLIII, p. 47–74, 1985.
- [23] ARAPIRACA, A. F. **Efeitos isotópicos em espectroscopia rotacional molecular com vistas a aplicações em radioastronomia**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [24] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. New York: McGraw-Hill 1989, 1996.
- [25] VIEIRA, V. M. **Estudo das Propiedades Espectroscópicas de Moléculas Orgânicas em solução utilizando a combinação do modelo contínuo PCM e o Método Sequencial QM/MM**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Alagoas, 2010.
- [26] JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. England: Second Edition, 2007.
- [27] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007. 113-128 p.

- [28] ABDURRAHMAN, A. **Correlated ground state ab initio studies of polymers**. Tese (Doutorado) — Technischen Universitat Dresden, 2000.
- [29] CUENCA, D. Z. **Cálculos de propiedades atómicas mediante bases no estándar**. Tese (Doutorado) — Universidad de Cádiz, 1999.
- [30] CREMER, D. Møller-plesset perturbation theory: from small molecule methods to methods for thousands of atoms. **Comput. Mol. Sci.**, v. 4, p. 509–530, 2011.
- [31] SKYLARIS, C.-K. Perturbation theory. In: **Molecular Quantum Mechanics**. England: Physical & Theoretical Chemistry Laboratory., 2006.
- [32] FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorietà dell'atome. **Rend. Accad. naz. Lincei**, n. 6, p. 620–607, 1927.
- [33] HOHENBERG, P.; KOHN., W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. 864–871, 1964.
- [34] GEORG, H. C. **Efeitos do meio em propriedades conformacionais e eletrônicas de moléculas**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2006.
- [35] PARR, R. G.; YANG, W. **Density Functional Theory of Atoms and Molecules**. New York: Oxford University Press Inc., 1989.
- [36] YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). **Chemical Physics Letter.**, v. 393, p. 51–57, 2004.
- [37] MIKOLAJCZYK, M. M. et al. Long-range corrected dft calculations of charge-transfer integrals in model metal-free phthalocyanine complexes. **J Mol Model.**, v. 17, p. 2143–2149, 2010.
- [38] MCQUARRIE., D. A. **Statistical Mechanics**. Michigan: Happer and Row, 1976.
- [39] METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **J. Chem. Phys.**, v. 21, p. 1087–1092, 1953.
- [40] METROPOLIS, N.; ULAM., S. The monte carlo method. **J. Am. Stat. Assoc.**, v. 44, n. 247, p. 335–341, 1949.
- [41] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. New York: Oxford University Press Inc., 1989.
- [42] NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. **Monte Carlo Methods and Statistical Physics**. New York: Clarendon Press., 2001.
- [43] BORN, M. Volumen und hydrationswärme der ionen. **Z. Phys.**, v. 1, n. 1, p. 45–48, 1920.
- [44] KIRKWOOD, J. G. Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to zwitterions. **J. Chem. Phys.**, v. 2, n. 7, p. 351–361, 1934.

- [45] ONSAGER, L. Electric moments of molecules in liquids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 58, p. 1486–1493, 1936.
- [46] TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum mechanical continuum solvation models. **Chem. Rev.**, v. 105, n. 8, p. 2999–3093, 2005.
- [47] MENNUCCI, B.; CAMMI, R. **Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications**. England: John Wiley & Sons Ltda, 2007.
- [48] STONE, A. J. **The Theory of Intermolecular Forces**. England: International series of monographs on chemistry 32., 1996.
- [49] CANUTO, S. **Solvation Effects on Molecules and Biomolecules computations Methods and applications**. New York: Springer New York, 2008.
- [50] SÁNCHEZ, M. L.; AGUILAR, M. A.; VALLE, F. J. O. del. Study of solvent effects by means of averaged solvent electrostatic potentials obtained from molecular dynamics data. **J. Comput. Chem.**, v. 18, n. 3, p. 313–322, 1997.
- [51] OKUYAMA-YOSHIDA, N.; NAGAOKA, M.; YAMABE., T. Transition-state optimization on free energy surface: Toward solution chemical reaction ergodography. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 70, p. 95–103, 1998.
- [52] GEORG, H. C. et al. **Practical Aspects of Computational Chemistry III**. New York: Springer New York, 2014.
- [53] GALVÁN, I. F. et al. Geometry optimization of molecules in solution: Joint use of the mean field approximation and the free-energy gradient method. **J. Chem. Phys.**, v. 118, n. 1, p. 225–263, 2003.
- [54] COUTINHO, K.; CANUTO, S. **DICE: A Monte Carlo Program for Molecular Liquid Simulation**. Version 2.9. Universidade de São Paulo: São Paulo, Brazil., 2009.
- [55] GEORG, H. C.; CANUTO., S. **DICEPLAYER**. Universidade de São Paulo: São Paulo, Brazil., 2008.
- [56] FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09, Revision A.1**. Wallingford, CT. Gaussian, Inc.
- [57] SUDHOLT, W.; SOBOLEWSKI, A. L.; DOMCKE, W. Ab initio study of the amino group twisting and wagging reaction paths in the intramolecular charge transfer of 4-(n,n-dimethylamino)benzotrile. **Chem. Phys.**, v. 240, p. 9–18, 1999.
- [58] LOMMATZSCH, U.; BRUTSCHY, B. Ab initio calculations and supersonic jet studies on the geometry of 4-dimethylaminobenzotrile (dmabn) and related compounds in the ground and excited stated. **Chem. Phys.**, v. 234, p. 35–57, 1998.
- [59] HEINE, A. et al. Structure and crystal packing of 4-aminobenzonitriles and 4-amino-3,5-dimethylbenzonitriles at various temperatures. **Acta Crystallogr., Sect. B**, v. 50, p. 363–373, 1994.

- [60] DRUZHININ, S. I. et al. Intramolecular charge transfer with 1-tert-butyl-6-cyano-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (ntc6) and other aminobenzonitriles. a comparison of experimental vapor phase spectra and crystal structures with calculations. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, p. 7730–7744, 2010.
- [61] PARUSEL, A. B. J.; KOHLER, G.; GRIMME., S. Density functional study of excited charge transfer state formation in 4(n,n-dimethylamino)benzonitrile. **J. Phys. Chem. A.**, v. 102, p. 6297–6306, 1998.
- [62] BULLIARD, C. et al. Electron energy loss and dft/sci study of the singlet and triplet excited states of aminobenzonitriles and benzoquinuclidines: Role of the amino group twist angle. **J. Phys. Chem.**, v. 103, p. 7766–7772, 1999.
- [63] WICK, C. D. et al. Transferable potentials for phase equilibria. 7. primary, secondary, and tertiary amines, nitroalkanes and nitrobenzene, nitriles, amines, pyridine, and pyrimidine. **J. Phys. Chem. B.**, v. 109, p. 18974–18982, 2005.
- [64] FENNELL, C. J.; LI, L.; DILL, K. A. Simple liquid models with corrected dielectric constants. **J. Phys. Chem. B.**, v. 116, p. 6936–6944, 2012.
- [65] KAMINSKI, G. et al. Free energies of hydration and pure liquid properties of hydrocarbons from the opls all-atom model. **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 13077–13082, 1994.
- [66] ATSBEHA, T.; MOHAMMED, A. M.; REDI-ABSHIRO., M. Excitation wavelength dependence of dual fluorescence of dmabn in polar solvents. **J. Fluoresc.**, v. 20, p. 1241–1248, 2010.
- [67] SAKURAI, J.; NAPOLITANO, J. **Mecânica Quântica Moderna**. Brasil: Bookman Companhia Ed., 2013. 330-334 p.