



Universidade Federal de Goiás
Instituto de Física

GRUPO DE FÍSICA ATÔMICA E MOLECULAR

Efeitos do meio na estrutura conformacional e eletrônica de moléculas com grupos aceitador-doador

LEANDRO REZENDE FRANCO

Orientador: Prof. Dr. Herbert de Castro Georg

Goiânia
2016

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor:	Leandro Rezende Franco				
E-mail:	leofrancofisica@gmail.com				
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim	<input type="checkbox"/> Não			
Vínculo empregatício do autor:	Bolsista				
Agência de fomento:	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)				
País:	Brasil	UF:	DF	CNPJ:	00889834/0001-08
Título:	Efeitos do meio na estrutura conformacional e eletrônica de moléculas com grupos aceitador-doador				
Palavras-chave:	QM/MM sequencial, ASEC-FEG, Otimização em meio				
Título em outra língua:	The effects of the medium in the electronic structure and configuration of molecules with acceptor-donor groups.				
Palavras-chave em outra língua:	Sequential QM/MM, ASEC-FEG, Optimization in medium.				
Área de concentração:	Física Teórica e Computacional				
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	29/02/2016				
Programa de Pós-Graduação:	Programa de Pós-Graduação em Física				
Orientador:	Herbert de Castro Georg				
E-mail:	hcgeorg@ufg.br				

*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Data: 09 / 03 / 2016

Assinatura do autor

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

LEANDRO REZENDE FRANCO

**Efeitos do meio na estrutura
conformacional e eletrônica de
moléculas com grupos
aceitador-doador**

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

Orientador: Prof. Dr. Herbert de Castro Georg

Goiânia
2016

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Franco, Leandro Rezende

Efeitos do meio na estrutura conformacional e eletrônica de
moléculas com grupos aceitador-doador [manuscrito] / Leandro
Rezende Franco. - 2016.

xvii, 110 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Herbert de Castro Georg.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de
Física (IF) , Programa de Pós-Graduação em Física, Goiânia, 2016.

Bibliografia.

Inclui abreviaturas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. QM/MM sequencial. 2. ASEC-FEG. 3. Sensores de ambiente. 4.
Otimização de geometria em meio. I. Georg, Herbert de Castro, orient.
II. Título.

Aos meus tios Jorge e Maria Helena.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Adinaldo e Iolanda, pelo carinho, apoio incondicional e confiança depositada em minhas escolhas. Ao meu irmão Adinael, pelo afeto. Aos meus tios, Jorge e Maria Helena, pela caridade, paciência e dedicação. Aos meus primos Livia e Evandro, pela ótima convivência.

Ao meu orientador, Herbert, pela excelente orientação desde os tempos de IC. Obrigado pela paciência, respeito e atenção. O senhor é um excelente profissional.

À minha amiga Thais, por ter nadado ao meu lado nos últimos anos. Obrigado por sua amizade, pelo seu carinho. Ao seu lado, a Física sempre fez mais sentido, o céu foi mais azul, o sol mais amarelo. Inesquecível em mim.

Ao meu amigo Danillo, pelo companheirismo. Obrigado pelas incontáveis vezes em que compartilhou comigo seus conhecimentos de computação. Temos uma guerra pela frente, e será um prazer lutar ao seu lado.

Ao Idney, pelas parcerias e diálogos. Ao Ábner e Hermínia, pela companhia agradável. Ao Carlos, pelos inúmeros Backflips. Ao Luquinha, pelos abraços. Ao Éric pelas visitas e passes pra gol. À Tapasi e Prasm pelo carinho. Ao Chico, pelos cafés nos domingos à tarde. Ao Fernando, pelos tempos de graduação. Ao Peru, pelas conversas.

Agradeço também ao Instituto de Física, pelos recursos humanos e científicos, e, às agências de fomento CAPES e FAPEG, pelos financiamentos.

“Antes que você possa alcançar o topo de uma árvore e entender os brotos e as flores, você terá de ir fundo nas raízes, porque o segredo está lá. E, quanto mais fundo vão as raízes, mais alto vai a árvore.”

– Nietzsche (1844-1900)

RESUMO

Franco, Leandro Rezende **Efeitos do meio na estrutura conformacional e eletrônica de moléculas com grupos aceitador-doador**. Goiânia, 2016. 110 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Grupo de Física Atômica e Molecular, Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás.

O uso combinado de métodos QM/MM sequencial com uma aproximação de campo médio (ASEC) [1] e o método do Gradiente de Energia Livre [2] tem tido sucesso na descrição da estrutura eletrônica de moléculas em solução [3]. Uma das vantagens dessa combinação é que ela permite o tratamento do sistema soluto-solvente em um nível atomístico, em contraste com modelos contínuos, e tem a vantagem de, ao mesmo tempo, ser uma metodologia menos cara computacionalmente do que simulações QM/MM *ab initio* [4]. Nesse contexto, o presente trabalho versa sobre o estudo da estrutura conformacional e eletrônica, em meio, de dois compostos orgânicos, DMACA e Phenol Blue, que tem em comum a característica de possuir grupos aceitador e doador de elétrons. O estudo é realizado na presença de solventes apolares, polares apróticos e polares próticos. Adota-se como metodologia básica o método QM/MM sequencial utilizando o ASEC, mas faz-se também um estudo com um método contínuo conhecido, o PCM. Os resultados mostram que o efeito de solvente provoca uma significativa reestruturação geométrica das moléculas de interesse, ao mesmo tempo em que causa um deslocamento interno de carga do grupo doador para o grupo aceitador. Os dois efeitos são mais pronunciados em solventes apróticos e próticos, mas principalmente nos solventes próticos, em que as ligações de hidrogênio levam a uma maior polarização do soluto. Essas mudanças refletem diretamente no espectro de absorção, calculado por TD-DFT (CAM-B3LYP), dessas moléculas. Dos meios apolares, passando pelos polares apróticos, indo até os polares próticos, os valores absolutos das transições eletrônicas e seus respectivos deslocamentos solvatocrômicos encontram-se em bom acordo com os resultados experimentais.

Palavras - chave: QM/MM sequencial, ASEC-FEG, Sensores de ambiente, Otimização de geometria em meio.

ABSTRACT

Franco, Leandro Rezende **Efeitos do meio na estrutura conformacional e eletrônica de moléculas com grupos aceitador-doador**. Goiânia, 2016. 110 p. MSc. Dissertation. Grupo de Física Atômica e Molecular, Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás.

The combined use of the Sequential QM/MM method with the ASEC mean field approximation [1] and the Free Energy Gradient method [2] has been very successful in describing the electronic structure of molecules in solution [3]. The advantage of this combination is that it permits the usage of an atomic-level modeling of the whole system, in contrast to continuum models, and, at the same time, it is less computationally expensive than *ab initio* or QM/MM simulations, even allowing the employment of more sophisticated electronic structure methods. In this context, the present work deals with the study of conformational and electronic structure, in solvent medium, of two organic compounds, DMACA and Phenol Blue, which have in common the characteristic of having acceptor-donor groups. The study is conducted in the presence of nonpolar, polar protic and polar aprotic solvents. It is adopted as basic methodology the ASEC-FEG, but also it is made a study with a continuum method, namely PCM. The results show that the solvent effect causes a significant geometric distortion of the molecules of interest while causing an internal charge displacement from donor group to acceptor group. Both effects are more pronounced in protic and aprotic solvents but mainly in protic solvents, in which hydrogen bonds lead to a greater solute polarization. The absorption spectra of these molecules, calculated by TD-DFT (CAM-B3LYP), directly reflect these changes. For all solvents, the absolute values of electronic transitions and their respective solvatochromic shifts are in good agreement with the experimental results.

Keywords: Sequential QM/MM, ASEC-FEG, Molecular sensors of the environment, Geometry optimization in medium.

LISTA DE FIGURAS

1	Ilustração da estrutura molecular das moléculas: DMACA (esquerda) e Phenol Blue (direita).	4
1.1	Ilustração bidimensional das quatro primeiras camadas MK para uma molécula de água.	28
2.1	Modelos de cavidade	31
2.2	Replicação das caixas e condição de contorno periódica. Retirado de [4].	33
2.3	Ilustração dos sítios de interação em duas moléculas, A e B.	35
2.4	Ilustração da regiões QM e MM nos método híbridos.	36
2.5	Ilustração da superposição de configurações no modelo ASEC.	39
2.6	Representação tridimensional de uma hipersuperfície de energia arbitrária. Na imagem, as linhas em vermelho mostram possíveis caminhos de reação entre dois mínimos locais (A e B) e o mínimo global.	40
3.1	Representação bidimensional da estrutura de um líquido homogêneo.	48
4.1	Representação bidimensional da caixa de simulação.	52
4.2	Moléculas utilizadas como solventes nas simulações do DMACA e do Phenol Blue.	55
4.3	Ilustração da simulação	57
5.1	Ilustração dos grupos aceitador e doador do DMACA	60
5.2	DMACA enumerado	61
5.3	Ângulos de piramidalização (α) e de rotação (δ) do dimetilamino no DMACA	62
5.4	Ilustração de anéis tipo aromáticos e quinóide.	63
5.5	Vetor momento de dipolo do DMACA em fase gasosa.	64
5.6	Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições do DMACA	66
5.7	Forças internas máxima e média no DMACA em fase solvente.	67
5.8	BLAs do DMACA em meio	68
5.9	Comprimentos das ligações $C_1 - N_7$ e $C_{12} - O_{13}$	68
5.10	Esquema ilustrativo das estruturas extremas do DMACA.	70

5.11	BLAs do DMACA. Geometria inicial de fase gasosa (WAT) e Zwitteriônica (WATZ).	71
5.12	Comprimento das ligações $C_1 - N_7$ e $C_{12} - O_{13}$. Geometrias inicial de fase gasosa (WAT) e Zwitteriônica (WATZ)	71
5.13	Ilustração de ligações de hidrogênio do DMACA em água para uma configuração arbitrária. Na imagem, três moléculas de água aproximam-se do átomo de oxigênio do DMACA fazendo ligações de hidrogênio.	73
5.14	Ângulo máximo para formação de ligações de hidrogênio.	73
5.15	Funções de distribuição radial entre os átomos eletronegativos do DMACA (N,O) e oxigênios de moléculas de água.	74
5.16	Espectro experimental de absorção do DMACA em água, tirado da referência [8].	75
5.17	Espectro experimental de absorção do DMACA em vários solventes, tirado da referência [85].	75
5.18	Espectro teórico de absorção do DMACA em meio.	78
6.1	Ilustração dos grupos aceitador e doador do Phenol Blue.	79
6.2	Phenol Blue enumerado	81
6.3	Vetor momento de dipolo do Phenol Blue em fase gasosa.	83
6.4	Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições do Phenol Blue.	85
6.5	Esquema ilustrativo das estruturas extremas do Phenol Blue.	88
6.6	BLAs do Phenol Blue em água	89
6.7	Comprimento das ligações $C_{15} - C_{14}$ e $C_2 - O_7$	89
6.8	Momentos de dipolo do Phenol Blue em meio.	91
6.9	Funções de distribuição radial entre oxigênio do metanol e oxigênio 7 (esquerda), e entre nitrogênio da formamida e oxigênio 7 do Phenol Blue (direita).	92
6.10	Funções de distribuição radial entre oxigênio do metanol e nitrogênio 8 (esquerda), e entre nitrogênio da formamida e nitrogênio 8 do Phenol Blue (direita).	92
6.11	Funções de distribuição radial entre oxigênio do metanol e nitrogênio 15 (esquerda), e entre nitrogênio da formamida e nitrogênio 15 do Phenol Blue (direita).	93

LISTA DE TABELAS

4.1	Parâmetros Lennard-Jones do DMACA e do Phenol Blue segundo o campo de força OPLS-AA.	53
4.2	Parâmetros Lennard-Jones-Coulomb utilizados nas simulações do DMACA e do Phenol Blue em meio.	54
5.1	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos intramoleculares (grau) do DMACA em fase gasosa.	62
5.2	BLAs do DMACA em fase gasosa	64
5.3	Distribuição de cargas do DMACA em fase gasosa pelo método MK	64
5.4	Estados excitados do DMACA em fase gasosa pelo método TD-CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ Na Figura 5.6 estão ilustrados os orbitais moleculares envolvidos.	65
5.5	Parâmetros geométricos lineares (Å) e angulares (grau) do DMACA em fase solvente.	69
5.6	Distribuição de cargas do DMACA em fase solvente pelo método MK. Média sobre os últimos 5 passos de otimização.	72
5.7	Transições eletrônicas (ΔE em eV) do DMACA em fase solvente calculados pelo método TD-CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.	76
5.8	Deslocamentos solvatocrômicos (eV) da transição $\pi \rightarrow \pi^*(2)$	77
6.1	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos intramoleculares (grau) do Phenol Blue em fase gasosa. Uma ilustração da molécula segue na Figura 6.2.	81
6.2	BLAs do Phenol Blue em fase gasosa.	82
6.3	Distribuição de cargas do Phenol Blue em fase gasosa pelo método MK	83
6.4	Transições eletrônicas (ΔE em eV) do Phenol Blue em fase gasosa pelo método TD-CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.	83
6.5	Parâmetros geométricos do Phenol Blue otimizado em meio	87
6.6	Distribuição de cargas (e) do Phenol Blue em fase solvente pelo método MK	90
6.7	Número ($\langle LH \rangle$) e energia de interação média ($\langle \Delta E \rangle$) das Ligações de hidrogênio entre Phenol Blue e os solventes próticos.	93

6.8	Transições eletrônicas (ΔE em eV) do Phenol Blue em meio, pelo método TD-CAM-B3LYP/(aug)-cc-pVDZ.	94
6.9	Energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*(1)$ usando TD-CAM-B3LYP/(aug)-cc-pVDZ e valores experimentais.	94
6.10	Deslocamentos solvatocrômicos (eV) da primeira transição usando o método TD-CAM-B3LYP/(aug)-cc-pVDZ.	95
7.1	Parâmetros geométricos do DMACA em meio segundo PCM e ASEC-FEG.	98
7.2	Transições eletrônicas (ΔE em eV) do DMACA em meio segundo PCM e ASEC-FEG.	99
7.3	Deslocamentos solvatocrômicos (eV) do DMACA em meio segundo PCM e ASEC-FEG.	99
7.4	Parâmetros geométricos do Phenol Blue em meio segundo PCM e ASEC-FEG	101
7.5	Transições eletrônicas (ΔE em eV) do Phenol Blue em meio segundo PCM e ASEC-FEG	101
7.6	Deslocamentos solvatocrômicos (eV) do Phenol Blue em meio segundo ASEC-FEG e PCM	102

LISTA DE ABREVIATURAS

ASEC	Averaged Solvent Eletrostatic Configuration
ASEP	Averaged Solvent Electrostatic Potential
B3LYP	Método DFT com funcional híbrido de <i>exchange</i> de Becke e funcional de correlação de Lee-Yang-Parr
BLA	Bond Length Alternation
BO	Born Oppenheimer
CAM-B3LYP	Coulomb-Attenuating Method B3LYP
CCSD	Método Coupled-Cluster com substituições simples e duplas
CI	Configuration Interaction
DFT	Density Functional Theory
DMACA	p-dimetilamino cinnamaldeído
FEG	Free Energy Gradient
EOM-CCSD	Equação de movimento para o método CCSD
HF	Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothaan
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
ICT	Intramolecular Charge Transfer
KS	Kohn-Sham
LH	Ligação de Hidrogênio
LJ	Lennard-Jones
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MC	Monte Carlo
MD	Molecular Dynamic
MEP	Molecular Eletrostatic Potential
MK	Merz-Singh-Kollman
MM	Molecular Mechanics
MP2	Second order Møller-Plesset perturbation theory
NPT	Ensemble onde o número de partículas (N) a pressão (P) e a temperatura (T) são fixos
NVT	Ensemble onde o número de partículas (N) o volume (V) e a

	temperatura (T) são fixos
OPLS-AA	Optimized Potentials for Liquid Simulations - All Atom
PCM	Polarizable Continuum Model
Phenol Blue	N,N-dimetilindoanilina
QM	Quantum Mechanics
QM/MM	Quantum Mechanics/Molecular Mechanics
RDF	Radial Distribution Function
SCF	Self Consistent Field
TD-DFT	Time Dependent DFT
TD-KS	Time Dependent Kohn-Sham equations
TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer
TP	Teoria de Perturbação
TPMP	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset
TPRS	Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger

SUMÁRIO

Introdução	1
Capítulo 1: Estrutura Eletrônica Molecular	6
1.1 Separação de Born-Oppenheimer	6
1.2 Função de onda eletrônica do estado fundamental	8
1.3 Energia eletrônica do estado fundamental	10
1.4 Equações de Hartree-Fock	12
1.4.1 Equações de Hartree-Fock-Roothaan	15
1.5 Métodos pós-Hartree-Fock	18
1.5.1 Aproximação perturbativa de Rayleigh-Schrödinger	18
1.5.1.1 Aproximação perturbativa de Moller-Plesset	19
1.6 Teoria do Funcional da Densidade - DFT	21
1.6.1 Funcionais Híbridos da DFT	24
1.6.2 DFT dependente do tempo: TD-DFT	24
1.7 Cargas parciais pelo método Merz-Singh-Kollman	28
Capítulo 2: Modelagem do ambiente molecular	30
2.1 Modelos contínuos	30
2.2 Modelos discretos	32
2.2.1 Interações moleculares	34
2.3 Métodos híbridos	36
2.3.1 Modelo ASEC	38
2.4 Otimização em meio e método do Gradiente de Energia Livre	40
Capítulo 3: Simulação Clássica	44
3.1 Introdução	44
3.2 Monte Carlo Clássico	46
3.3 Função de distribuição radial	47
3.4 Função de autocorrelação da energia	49
Capítulo 4: Metodologia	50
4.1 Otimização em fase gasosa	50

4.2	Otimização em fase solvente	51
4.3	Cálculos do espectro de absorção	58
Capítulo 5:	Estrutura conformacional e eletrônica do DMACA	60
5.1	Fase gasosa	61
5.2	Fase solvente	67
5.2.1	Geometria de equilíbrio	67
5.2.2	Forma Zwitteriônica	70
5.2.3	Cargas parciais	72
5.2.4	Ligações de hidrogênio intermoleculares	72
5.2.5	Espectro de absorção	74
Capítulo 6:	Estrutura conformacional e eletrônica do Phenol Blue	79
6.1	Fase gasosa	80
6.2	Fase solvente	86
6.2.1	Geometria de equilíbrio	86
6.2.2	Forma Zwitteriônica	89
6.2.3	Cargas parciais	90
6.2.4	Ligações de hidrogênio intermoleculares	91
6.2.5	Espectro de absorção	93
Capítulo 7:	Comparação entre ASEC-FEG e PCM	97
7.1	DMACA	97
7.2	Phenol Blue	100
	Considerações finais	103

INTRODUÇÃO

O estado líquido da matéria é considerado intermediário entre o sólido e o gasoso. Se, por um lado, os sólidos comumente exibem estruturas cristalinas e simetrias de curto ou longo alcance, e os gases podem ser aproximados por partículas clássicas não interagentes, nos líquidos nada disso é possível. Não existe simetria entre os seus constituintes e é impossível pensar num modelo em que as moléculas de um líquido sejam não interagentes. Um sistema líquido qualquer possui uma miríade de possíveis configurações, e portanto, um tratamento estatístico é imprescindível para a descrição de propriedades físicas básicas como densidade, calor específico, compressibilidade, coeficientes de difusão, entre muitas outras.

Em 1940, Lennard-Jones já se dava conta das dificuldades inerentes ao estudo da matéria no estado líquido. Em seu artigo de revisão [5], ele admitiu:

Enquanto os estados sólido e gasoso da matéria tem sido estudados experimentalmente e teoricamente, de uma forma extensa e detalhada, o estado líquido tem sido lembrado sempre como algo misterioso, e tentativas de explicar as propriedades observáveis dos líquidos em termos de estruturas atômicas não foram bem sucedidas. Nós sabemos, de forma geral, que líquidos são como uma multidão densa, porem nós não temos técnicas matemáticas satisfatórias para tratar multidões. (LENNARD JONES, 1940, p.1).

Mas, o que Lennard-Jones não sabia é que 7 anos mais tarde entraria em operação o primeiro computador eletrônico digital (Electronic Numerical Integrator And Computer - ENIAC) do mundo. A revolução computacional impulsionada por interesses políticos e econômicos na segunda grande guerra culminou no desenvolvimento dessa máquina que alargou os horizontes para o desenvolvimento de computadores cada vez mais modernos e eficientes. Paralelo a esse desenvolvimento computacional, técnicas poderosas como Monte Carlo (MC) e Dinâmica Molecular (MD) tornaram-se cada vez mais viáveis e permitem atualmente o estudo de aglomerados atômicos e moleculares em larga escala em diferentes estados da matéria.

O meio líquido tem importância fundamental para a vida em nosso planeta. A maioria dos fenômenos relacionados à vida, nos mais diversos processos químicos existentes, dependem de algum ambiente líquido para acontecer. Mas isso não é uma

realidade apenas do ambiente natural. Mesmo na indústria e em laboratórios comerciais ou acadêmicos, a grande maioria dos processos químicos de interesse ocorre no meio líquido. Por isso, mais do que compreender a estrutura e propriedades de um líquido puro, é ainda mais importante compreender os efeitos que o meio líquido pode provocar, por exemplo, numa reação química, ou num processo fotofísico, etc. É sabido que o meio pode acelerar/desacelerar reações químicas em fatores de até 10^{15} [6]. Pode mudar taxas de reação e alterar a estabilidade entre reagentes e produtos. Pode mudar os próprios caminhos de reação, favorecendo rotas alternativas. Por esses e outros motivos, estudar o efeito de solventes nas propriedades estruturais, eletrônicas, elétricas, magnéticas, entre outras, tem se consolidado numa linha de pesquisa bastante promissora na zona de fronteira entre a Física, Química e Biologia.

Em nível de pesquisa, muitos esforços têm ocorrido nas últimas décadas no sentido de permitir o estudo de compostos orgânicos e moléculas de interesse biológico em meios líquidos a partir de técnicas computacionais. O primeiro desafio que surge se resume à pergunta: como modelar a interação soluto-solvente? Em resposta a essa pergunta duas linhas metodológicas diferentes vêm sendo desenvolvidas com o propósito de permitir a modelagem do ambiente molecular e sua interação com possíveis moléculas de interesse. Em uma das linhas estão os modelos contínuos e na outra encontram-se os modelos discretos. Em poucas palavras, os modelos contínuos consistem numa classe de métodos que tratam o solvente como um meio contínuo, que possui uma constante dielétrica específica. Nesse modelos, a molécula de interesse é colocada dentro de uma cavidade no dielétrico e então resolvendo-se a equação de Poisson com as devidas condições de contorno, obtém-se um termo potencial da interação soluto-solvente que pode ser adicionado ao Hamiltoniano da molécula de interesse (soluto) como termo perturbativo. Resolvendo a equação de Schrödinger do sistema, pode-se por exemplo, por meio de um processo iterativo, relaxar a estrutura da molécula até um mínimo de energia.

Os modelos discretos vão além, e tratam o solvente no seu detalhe atomístico, permitindo uma melhor descrição das interações moleculares entre as moléculas do solvente que encontram-se na primeira vizinhança do soluto. Interações específicas e ligações de hidrogênio, que não são tratadas pelos modelos contínuos convencionais, podem ser naturalmente descritas quando se trata as moléculas do solvente de forma explícita. Esse tratamento atomístico melhora a descrição do solvente porém pode encarecer enormemente as simulações computacionais. Em meio a uma “multidão” de átomos sob condições termodinâmicas específicas, somente com um tratamento estatístico adequado (Monte Carlo ou Dinâmica Molecular) associado a algum método de mecânica molecular (MM), pode-se mapear as possíveis configurações do sistema e então mensurar suas propriedades médias. Uma maneira que tem sido adotada para contornar o alto custo computacional está na utilização de metodologias híbridas, em que parte do sistema é tratado classicamente (MM) e a outra parte recebe um tratamento quântico (QM). Mas,

seja por um modelo contínuo ou por um modelo discreto, muitos avanços na ciência tem se dado graças aos contínuos esforços de pesquisadores na busca pela compreensão de processos químicos e físicos dos mais diversos sistemas, naturais ou sintetizados, em ambientes líquidos.

Dentre as mais incríveis possibilidades de estudo, existe um grupo especial de moléculas orgânicas que têm em comum em sua estrutura um grupo doador de elétrons e um grupo receptor de elétrons, separados por anéis aromáticos e/ou cadeias de ligações duplas conjugadas que permitem o transporte de elétrons entre um grupo e outro. Em geral são sistemas que possuem possibilidades de aplicação em diversas áreas da ciência, e que tem motivado estudos teóricos e experimentais ao longo das últimas décadas. As moléculas que apresentam essas especificidades tendem a possuir uma maleabilidade característica de sua estrutura eletrônica e isso confere às mesmas uma propriedade importante, que é a sua alta susceptibilidade ao meio. Tão logo, é muito comum serem usadas como sondas do ambiente molecular no meio em que se encontram.

O ambiente químico ao qual uma sonda de ambiente está exposta provoca transferências de carga entre seus grupos atômicos. Essas transferências de carga podem gerar mudanças conformacionais importantes e esses dois efeitos acoplados produzem grandes deslocamentos nas bandas dos espectros de absorção e emissão. Os estados extremos de transferência de carga são conhecidos como estados zwitteriônicos enquanto os estados em que não há nenhuma transferência são estados neutros.

Pelo que se encontra na literatura, existem alguns desses compostos orgânicos que exibem um comportamento anômalo associado a sua capacidade natural de apresentarem fluorescência dupla [7, 8, 9], isto é, duas bandas de emissão. Algumas sondas de membramas biológicas já utilizam compostos com fluorescência dupla [7]. Contudo, ainda não se compreende com clareza o mecanismo por trás de fenômenos como esse [10]. A origem do segundo estado de emissão ainda não é bem compreendida em bases sólidas, mesmo porque, a emissão a partir dele depende das propriedades do meio ao redor da molécula. Acreditamos que o estudo do estado fundamental e do espectro de absorção dessas moléculas é certamente um dos primeiros passos que deve ser dado para a compreensão do processo de emissão desses compostos. A descrição correta dos efeitos de polarização eletrônica e a consequente mudança geométrica dessas moléculas é também muito importante para entender suas propriedades em meio.

Dentre diversos sensores de ambiente conhecidos, e que inclusive apresentam fluorescência dupla, o DMACA e o Phenol Blue (Figura 1) são bastante famosos e largamente utilizados para diversos fins na indústria e também na academia. O DMACA foi reportado pela primeira vez por Thies e Fischer em 1971 [11] por sua coloração profundamente azulada. Desde então, vários protocolos DMACA foram desenvolvidos, por exemplo, para análise e detecção de flavonóides (catequinas e proantocianidinas) em bebidas: McMurrough e McDowell em 1978 [11], Delcour e Janssens de Varebeke em 1985

[12], Treutter em 1989 [13], Nagel e Glórias 1991 [14]. E segundo [15] a localização precisa de flavonóides em torno de infecções por fungos tem sido historicamente determinada usando-se o DMACA como reagente de coloração.

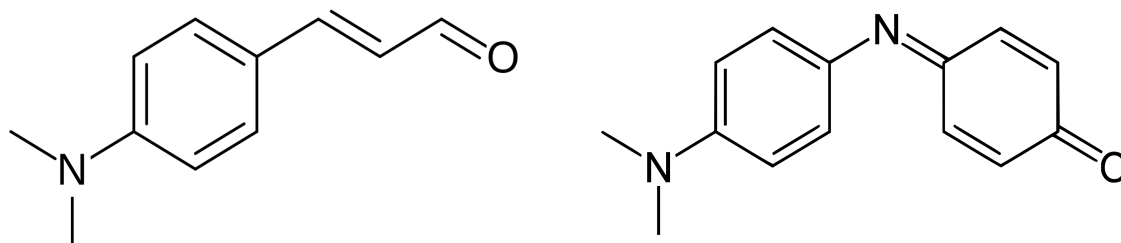


Figura 1: Ilustração da estrutura molecular das moléculas: DMACA (esquerda) e Phenol Blue (direita).

Já o Phenol Blue, não tem na literatura um marco do início de sua utilização na indústria ou no meio acadêmico. Mas, assim como o DMACA, tem sido utilizado largamente como sensor de ambiente. Recentes pesquisas sobre o Phenol Blue tem versado principalmente sobre os temas: foto-excitação dinâmica [16]; indicador de polaridade para solventes apróticos binários [17]; reações fotoquímicas [18]; hiperpolarizabilidade de dipolo [19]; efeito da múltipla substituição na absorção do Phenol Blue [20] deslocamentos solvatocrômicos do Phenol Blue em meio[21]; entre outras.

Diante dessa real notabilidade e utilidade do DMACA e do Phenol Blue em pesquisas científicas, e diante da necessidade de se compreender melhor suas estruturas eletrônica e conformacional em meio solvente, o presente trabalho deve ser tido como uma contribuição ao estudo dos efeitos de solventes nas propriedades do DMACA e do Phenol Blue pelo ângulo da simulação computacional e de métodos da mecânica quântica.

Os métodos quânticos e clássicos envolvidos no curso computacional deste estudo (aproximação de Bohr-Oppenheimer, método de Hartree-Fock, teorias de perturbação, Teoria do Funcional da Densidade, método de Monte Carlo, método do Gradiente de Energia livre, entre outros) estão minimamente explicados nos primeiros capítulos. A forma como o solvente foi tratado, a modelagem molecular do ambiente, os métodos envolvidos (clássicos e híbridos), as simulações clássicas e os métodos de otimização seguem em capítulos subsequentes. Encontra-se reservado um capítulo com todos os detalhes metodológicos, e na sequência vem o estudo em si do DMACA e do Phenol Blue em suas fase isolada e na presença do meio. A Bibliografia citada poderá ser de grande valia para os interessados em aprofundar-se no tema.

Objetivos

Este estudo tem por propósito a investigação da estrutura conformacional e eletrônica de moléculas com grupos aceitador-doador de elétrons em fase gasosa (GAS) e em fase solvente. Tentamos entender como meios de diferentes polaridades e proticidade alteram as propriedades de moléculas com grupos aceitador-doador. Para tanto, investimos no estudo de dois exemplares: o DMACA e o Phenol Blue. Estudamos as mudanças estruturais, as redistribuições de carga, momentos de dipolo, ligações de hidrogênio, espectros de absorção e deslocamentos solvatocrômicos desses dois compostos na presença do meio, a saber: em solventes apolares (ciclohexano - CHN; tolueno - TOL; clorofórmio - CFM), polares apróticos (diclorometano - DCM; acetona - ACT; acetonitrila - ACN; dimetilsulfóxido - DMS), e polares próticos (N-metil-formamida - NMF; formamida - FOR; metanol - MET e água - WAT).

ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR

O estudo de sistemas quânticos de muitos corpos requer quase sempre a utilização de aproximações e métodos não analíticos. Em duas vertentes distintas existem métodos que tratam a estrutura eletrônica a partir da função de onda eletrônica do sistema e métodos que se detêm fundamentalmente na densidade eletrônica propriamente dita. Neste capítulo, a primeira vertente é ilustrada pela apresentação do formalismo de Hartree-Fock e suas correções perturbativas e a segunda vertente é ilustrada pela teoria do funcional da densidade (DFT) e sua extensão dependente do tempo (TD-DFT). Por fim, acrescenta-se um tópico sobre o método de Merz-Singh-Kollman usado para o cálculo de cargas parciais.

1.1 Separação de Born-Oppenheimer

Nos métodos de primeiros princípios não relativísticos, as informações sobre as propriedades de sistemas moleculares podem ser extraídas de uma equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (1.1)$$

O operador $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ representa um sistema qualquer de M núcleos (localizados por \vec{R}) e N elétrons (localizados por \vec{r}). Separado em termos de energia cinética e potencial, no sistema de unidades atômicas,

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (1.2)$$

O primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons (\hat{T}_e); o segundo à energia cinética dos núcleos (\hat{T}_n); o terceiro à energia potencial devido à interação elétron-núcleo (\hat{V}_{en}); o quarto à energia potencial de interação elétron-elétron (\hat{V}_{ee}); e o último termo à energia potencial de interação núcleo-núcleo (\hat{V}_{nn}).

A rigor apenas átomos hidrogenóides podem ser resolvidos sem a utilização de aproximações. Para qualquer outro sistema, a equação de Schrödinger não é separável e precisa de aproximações para ser resolvida. Dentre as aproximações que podem ser feitas, a primeira delas consiste em fazer a separação dos movimentos nuclear e eletrônico: a Aproximação de Born-Oppenheimer (BO).

Numa primeira aproximação, a função de onda $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ pode ser escrita como o produto de duas funções de onda,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})\Psi_n(\vec{R}). \quad (1.3)$$

A primeira, $\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})$, uma função que descreve o estado quântico eletrônico e depende parametricamente das coordenadas nucleares. A segunda, $\Psi_n(\vec{R})$, uma função que descreve o estado quântico nuclear e sem dependências paramétricas.

Substituindo a expressão (1.3) na equação (1.1), e escrevendo o operador \hat{H} em termos dos operadores de energia cinética e potencial ($\hat{T}_e, \hat{T}_n, \hat{V}_{en}, \hat{V}_{ee}, \hat{V}_{nn}$), resulta:

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})\Psi_n(\vec{R}) = E\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})\Psi_n(\vec{R}). \quad (1.4)$$

Numa segunda aproximação, considera-se que o operador de energia cinética dos núcleos não atua sobre a função de onda eletrônica, ou seja,

$$\hat{T}_n\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})\Psi_n(\vec{R}) \cong \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})\hat{T}_n\Psi_n(\vec{R}). \quad (1.5)$$

O argumento lógico para efetuar essa aproximação, conhecida por aproximação adiabática e revisitada em [22], é que os elétrons possuem massa muito menor que os núcleos e se adaptam quase que instantaneamente a qualquer disposição nuclear, e a cinética nuclear é então desprezada no cálculo eletrônico.

Reorganizando os termos de (1.4)

$$\Psi_n\hat{T}_e\Psi_e + \Psi_e\hat{T}_n\Psi_n + (\hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn})\Psi_e\Psi_n = E\Psi_e\Psi_n, \quad (1.6)$$

e continuando o processo de separação de variáveis

$$\frac{1}{\Psi_e}\hat{T}_e\Psi_e + \frac{1}{\Psi_n}\hat{T}_n\Psi_n + (\hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}) - E = 0, \quad (1.7)$$

$$\frac{1}{\Psi_e}\hat{T}_e\Psi_e + (\hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}) = E - \frac{1}{\Psi_n}\hat{T}_n\Psi_n = E_e(\vec{R}), \quad (1.8)$$

chega-se a equações separadas para elétrons:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = \hat{H}_e\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = E_e(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}); \quad (1.9)$$

e para núcleos:

$$[\hat{T}_n + E_e(\vec{R})]\Psi_n(\vec{R}) = \hat{H}_n\Psi_n(\vec{R}) = E\Psi_n(\vec{R}). \quad (1.10)$$

Na equação (1.9), o termo potencial de repulsão entre os núcleos é uma constante e portanto não deve afetar as autofunções do operador hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e , que por sua vez, pode então ser reescrito como a soma de dois operadores, \hat{O}_1 (operador de um elétron) e \hat{O}_2 (operador de dois elétrons):

$$\hat{H}_e = \hat{O}_1 + \hat{O}_2. \quad (1.11)$$

Com \hat{O}_1 e \hat{O}_2 definidos como:

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i), \quad (1.12)$$

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \hat{v}(i, j) = \sum_{i<j} \hat{v}(i, j) \quad (1.13)$$

onde

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (1.14)$$

$$\hat{v}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.15)$$

A resolução da equação (1.9) permite obter a energia eletrônica $E_e(\vec{R})$ para diferentes valores fixos da coordenada \vec{R} . E conforme mostra a equação (1.10), essa energia serve de potencial para o movimento dos núcleos. Uma vez obtidas soluções para a equação eletrônica, é possível construir superfícies de energia potencial para cada estado eletrônico. A resolução da equação nuclear (1.10) conduz aos modos de vibração e rotação das moléculas, entretanto, considerar-se-á neste trabalho apenas a solução da equação eletrônica. Para tanto, conhecer a forma da função de onda que representa um sistema eletrônico qualquer no seu estado fundamental é o próximo passo.

1.2 Função de onda eletrônica do estado fundamental

O estado físico de um sistema num instante de tempo t é definido especificando-se um ket $|\psi(t)\rangle$ pertencente ao espaço de estados de Hilbert. O sistema pode ser um átomo, uma molécula ou um agregado de partículas. Esse vetor de estado, como é chamado o ket $|\psi\rangle$, contém toda a informação que pode ser obtida do sistema. Uma vez projetado no espaço das posições, tem-se o que é conhecido por função de onda do sistema, $\psi(\vec{r})$.

Em Química Quântica é comum alcunhar-se por “orbital” a função de onda de um elétron isolado, e “orbital molecular” a função de onda de um elétron pertencente a uma molécula. Como esse orbital descreve a distribuição espacial de um elétron, recebe o nome de orbital espacial. Tão logo, a probabilidade de que um elétron i descrito por um orbital espacial $\psi_i(\vec{r})$ seja encontrado dentro de um volume $d\vec{r}$ é simplesmente $|\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r}$.

Os orbitais espaciais moleculares são tidos como constituintes de um conjunto ortonormal, ou seja, $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Em geral, o conjunto $\{\psi_i\}$ precisa ser infinito para ser completo, mas, na prática, o que normalmente se tem é um conjunto finito de k orbitais espaciais.

A descrição completa de um elétron carece mais do que um orbital espacial. É preciso explicitar também o seu spin. E, para isso, faz-se um produto dessa função orbital por uma função de spin, gerando-se um spin-orbital (ou spin-orbital molecular, se o elétron pertencer a uma molécula). O conjunto completo e ortonormal de funções de spin é dado por $\{\alpha(\omega), \beta(\omega)\}$, onde a primeira função representa “spin para cima” e a segunda “spin para baixo”. Disso, resulta um conjunto de coordenadas espaço-spin que pode ser denotado de forma conveniente por $\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\}$. A partir de um orbital espacial ψ_i pode-se construir 2 spin-orbitais: $\chi_j(\vec{x}) = \psi_i(\vec{r})\alpha(\omega)$ e $\chi_k(\vec{x}) = \psi_i(\vec{r})\beta(\omega)$.

Uma primeira aproximação mais para um sistema com N elétrons é conhecida como Produto de Hartree (PH). Nesse produto os elétrons são considerados partículas não interagentes (com hamiltoniano separável) e, portanto, a função de onda total pode ser escrita como o produto dos spin-orbitais de cada elétron, como mostra a equação (1.16).

$$\Psi_{\text{PH}}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \chi_1(\vec{x}_1)\chi_2(\vec{x}_2) \cdots \chi_N(\vec{x}_N). \quad (1.16)$$

Trata-se de uma aproximação que não leva em conta os princípios da indistinguibilidade dos elétrons e da antissimetria da função de onda com relação à troca de coordenadas espaço-spin entre os spin-orbitais que a representam. E, por não considerar as interações entre os elétrons, é tida como um produto descorrelacionado, que conduz a uma probabilidade de se encontrar um elétron nas imediações de uma posição fixa do espaço independentemente da(s) possível(is) posição(ões) de outro(s) elétron(s).

Por meio de um processo de antissimetrização do PH, obtém-se uma função de onda na forma de um determinante, o famoso Determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.17)$$

Com a função de onda escrita nessa forma, resolve-se o problema da indistinguibilidade e da antissimetria e, em partes, o da correlação.

Na conformação de um Determinante de Slater, a função de onda do sistema eletrônico passa a ter correlação de troca entre elétrons com spins paralelos, como está demonstrado em [23]. Entretanto não é computada nenhuma correlação entre elétrons de spins anti-paralelos e também não se leva em conta a correlação coulombiana. Quando se modela a distribuição espacial de um sistema eletrônico com um Determinante de Slater, permite-se a existência de uma probabilidade finita e diferente de zero de se encontrar dois elétrons com spins opostos num mesmo ponto do espaço.

Por conta dessa incapacidade de levar em conta todos os efeitos de correlação, o Determinante de Slater é caracterizado como uma função de onda descorrelacionada. E, apesar dos problemas, é a função de onda antissimétrica mais simples, que pode ser usada para descrever o estado fundamental de um sistema de N elétrons. De forma mais compacta, o Determinante de Slater pode ser colocado numa notação que mostre apenas os elementos da diagonal: $|\chi_i \chi_j \cdots \chi_k\rangle$ ou ainda $|ij \cdots k\rangle$, onde o fator de normalização fica implícito.

Pelo formalismo de Segunda Quantização, detalhado em [24], todas as propriedades de um Determinante de Slater são consequência das relações de anti-comutação entre operadores de criação a e de aniquilação a^\dagger :

$$a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger = 0 = \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} \quad (1.18)$$

$$a_j a_i + a_i a_j = 0 = \{a_j a_i\} \quad (1.19)$$

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij} = \{a_i, a_j^\dagger\} \quad (1.20)$$

Em suma, os operadores a_i e a_i^\dagger atuam em um estado aniquilando ou criando spin-orbitais, respectivamente. Para construir um Determinante de Slater, introduz-se um estado de vácuo $|\rangle$, que não contém elétron algum e é normalizado $\langle | \rangle = 1$ e atua-se os operadores de criação, associados aos spin-orbitais que serão ocupados, de forma sucessiva nesse estado de vácuo, o que resulta na equação (1.21):

$$a_i^\dagger a_k^\dagger \cdots a_l^\dagger | \rangle = |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle. \quad (1.21)$$

Assumindo essa forma determinantal para a função de onda eletrônica, a energia $E_e(\vec{R})$ referente a equação (1.9) fica determinada, e será denotada a seguir com o subíndice zero referente ao estado fundamental ($E_0(\vec{R})$ ou simplesmente E_0), assim como também a função de onda eletrônica fundamental ($\psi_0(\vec{R})$ ou simplesmente ψ_0).

1.3 Energia eletrônica do estado fundamental

Segundo o Princípio Variacional, dada uma função de estado aproximada, bem comportada e normalizada $|\varphi\rangle$, que satisfaça as condições de contorno de um sistema

físico com operador hamiltoniano \hat{H} , o valor esperado da energia ε calculado a partir desta função,

$$\varepsilon = \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle, \quad (1.22)$$

será sempre um limite superior da energia exata ε_0 do estado fundamental $|\varphi_0\rangle$ desse sistema, equação (1.23).

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \geq \varepsilon_0. \quad (1.23)$$

No que concerne a busca por uma função de onda eletrônica que satisfaça a equação (1.9), o Princípio Variacional implica que a função de onda eletrônica fisicamente correta é aquela que minimiza a média do hamiltoniano eletrônico.

A flexibilidade variacional da função de onda eletrônica, $\Psi_0(\vec{r}, \vec{R})$, escrita como um determinante de Slater, está na escolha dos spin-orbitais. Minimizando a energia de um sistema eletrônico com relação a escolha desses spin-orbitais, pode-se derivar uma equação que fornece os melhores spin-orbitais. Mas, antes de passar à minimização propriamente dita dessa energia, é conveniente reescrevê-la de outra forma.

Seguindo com a simplicidade do formalismo de Segunda Quantização, os operadores \hat{O}_1 (1.12) e \hat{O}_2 (1.13) podem ser reescritos de forma apropriada como:

$$\hat{O}_1 = \sum_{i,j} \langle i | \hat{h} | j \rangle a_i^\dagger a_j, \quad (1.24)$$

$$\hat{O}_2 = \sum_{i,j,k,l} \langle ij | kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k; \quad (1.25)$$

onde

$$\langle i | \hat{h} | j \rangle = \int d\vec{x}_1 \chi_i^*(\vec{x}_1) h(\vec{r}_1) \chi_j(\vec{x}_1) \quad (1.26)$$

e

$$\langle ij | kl \rangle = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_k(\vec{x}_1) \chi_l(\vec{x}_2). \quad (1.27)$$

As somas devem ocorrer sobre o conjunto de spin-orbitais χ_i que constituem a função de onda eletrônica:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \dots \chi_a \chi_b \dots \chi_N\rangle. \quad (1.28)$$

Tão logo, o valor esperado da energia eletrônica pode ser colocado na forma:

$$E_0(\vec{R}) = \sum_{i,j} \langle i | \hat{h} | j \rangle \langle \Psi_0 | a_i^\dagger a_j | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | kl \rangle \langle \Psi_0 | a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k | \Psi_0 \rangle. \quad (1.29)$$

Para que os operadores de criação e aniquilação possam atuar em $|\Psi_0\rangle$, os orbitais denotados pelos índices dos somatórios devem ser os mesmos que formam a função $|\Psi_0\rangle$. Assumindo então que os índices i, j, k e l pertencem ao conjunto de spin-orbitais $\{a, b, \dots\}$

de $|\Psi_0\rangle$ e usando a relação de anti-comutação (1.20), pode-se mostrar que [23]:

$$E_0(\vec{R}) = \sum_a \langle a|\hat{h}|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle, \quad (1.30)$$

A partir da equação (1.30) obter-se-á na próxima sessão as equações que fornecem os melhores spin-orbitais para a função de onda eletrônica do estado fundamental de um sistema de N elétrons, denominadas Equações de Hartree-Fock.

1.4 Equações de Hartree-Fock

A idéia por trás da obtenção das equações de Hartree-Fock está em minimizar a energia eletrônica e assim determinar os spin-orbitais χ_i que melhor representam a aproximação para a energia do estado fundamental com apenas um determinante. Isso pode ser feito por meio do formalismo de Segunda Quantização [25] e também por meio da técnica, aqui escolhida, de Variação do Funcional.

Com a função de onda eletrônica na forma de um único determinante de Slater (1.28), a energia $E_0 = \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle$ é um funcional dos spin-orbitais $\{\chi_a\}$ e deve ser minimizada com a restrição de que os spin-orbitais permaneçam ortonormais,

$$\int dx_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = \langle a|b\rangle = \delta_{ab}. \quad (1.31)$$

Considerando-se o funcional $\mathcal{L}[\{\chi_a\}]$ de spin-orbitais

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} (\langle a|b\rangle - \delta_{ab}) \quad (1.32)$$

onde E_0 é dado por (1.30) e ϵ_{ab} constituem um conjunto de multiplicadores de Lagrange que formam uma matriz hermitiana, a variação dos spin-orbitais numa quantidade infinitesimalmente arbitrária

$$\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a \quad (1.33)$$

com a primeira variação de L igual a zero, conduz a:

$$\delta\mathcal{L} = \delta E_0 - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} \delta \langle a|b\rangle = 0. \quad (1.34)$$

Na ordem,

$$\delta \langle a|b\rangle = \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta\chi_b \rangle \quad (1.35)$$

e

$$\delta E_0 = \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle + CC, \quad (1.36)$$

onde CC representa um complexo conjugado. Isso conduz a

$$\delta \mathcal{L} = \sum_{a=1}^N \langle \delta \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} \langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + CC = 0. \quad (1.37)$$

Definindo-se os operadores de Coulomb, $J_b(1)$, e de Exchange, $K_b(1)$, a partir de suas atuações sobre um spin-orbital $\chi_a(1)$:

$$J_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_a(1); \quad (1.38)$$

$$K_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\vec{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1), \quad (1.39)$$

$\delta \mathcal{L}$ pode ser reescrito na forma

$$\delta \mathcal{L} = \sum_{a=1}^N \int d\vec{x}_1 \delta \chi_a^*(1) \left[h(1)\chi_a + \sum_{b=1}^N (J_b(1) - K_b(1))\chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}\chi_b(1) \right] + CC = 0 \quad (1.40)$$

Como $\delta \chi_a^*(1)$ é arbitrário, a quantidade entre colchetes é igual a zero para qualquer valor de a , e portanto

$$\left[h(1) + \sum_{b=1}^N J_b(1) - K_b(1) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}\chi_b(1). \quad (1.41)$$

Com a definição de que

$$f = \left[h(1) + \sum_{b=1}^N J_b(1) - K_b(1) \right] \quad (1.42)$$

obtem-se uma primeira expressão para as equações de Hartree-Fock:

$$f |\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} |\chi_b\rangle. \quad (1.43)$$

Dado um novo conjunto de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ obtido a partir de um conjunto já conhecido $\{\chi_a\}$ via uma transformação unitária, que satisfaz a relação

$$U^\dagger = U^{-1}, \quad (1.44)$$

pode-se mostrar, conforme está demonstrado em [26], que os autovalores de uma função

de onda na forma de um determinante único é invariante sob essa transformação unitária dos spin-orbitais que a compõem.

Como o operador de Fock f e os multiplicadores de Lagrange ϵ_{ba} são também invariantes sob uma transformação unitária arbitrária (1.44) dos spin-orbitais [26], então a equação (1.43) pode ser colocada na forma de uma equação de autovalor para um conjunto particular de spin-orbitais. Ou seja, deve existir um conjunto de spin-orbitais $\{\chi'_a\}$ para os quais os multiplicadores de Lagrange são diagonais. Assim, as equações de Hartree-Fock podem ser colocadas na forma:

$$f |\chi_a\rangle = \epsilon_a |\chi_a\rangle. \quad (1.45)$$

A aproximação de Hartree-Fock é usualmente o primeiro passo na obtenção de aproximações mais precisas para a função de onda eletrônica. Na aproximação de Hartree-Fock o problema de muitos elétrons é trocado por um problema de um elétron em que a repulsão eletrônica é tratada de forma média. O operador de Fock f é um operador de um elétron. O somatório da diferença entre os operadores de Coulomb e de Troca em f constitui o potencial médio experimentado por um elétron i devido à presença dos outros elétrons, e depende portanto dos spin-orbitais dos outros elétrons.

Essa dependência do operador de Fock com os spin-orbitais é responsável pela sua não linearidade. E as equações de Hartree-Fock devem ser então resolvidas de forma iterativa, por meio de um método chamado Campo Auto Consistente (SCF - *Self Consistent Field*).

Por este método, sorteia-se um conjunto inicial de spin-orbitais que representam uma distribuição eletrônica inicial, calcula-se o potencial efetivo devido a essa distribuição, constrói-se o operador de Fock e determina-se as suas soluções. A nova função de onda eletrônica é supostamente melhor que a primeira; o campo construído a partir dela dá origem a um novo operador de Fock cujas soluções dão origem a um novo campo, e o processo se repete até que haja a convergência, ou seja, até que o potencial calculado em duas interações consecutivas seja o mesmo, dentro de uma margem de precisão pré-estabelecida.

Como será visto adiante, as equações de Hartree-Fock são resolvidas pela introdução de um conjunto de K funções de base espaciais, o que produz um conjunto $\{\chi_k\}$ de $2K$ spin-orbitais ortonormais com energias $\{\epsilon_k\}$. Os N spin-orbitais com energias mais baixas recebem o nome de spin-orbitais ocupados, já que devem constituir o determinante de Slater da função de onda de Hartree-Fock do estado fundamental. Os spin-orbitais restantes são chamados de spin-orbitais virtuais.

A combinação desses $2K$ spin-orbitais tomados N a N gera um conjunto de

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!} \quad (1.46)$$

determinantes. Salvo o determinante que representa o estado fundamental, os demais formam um conjunto de determinantes excitados, ou substituídos, que se diferenciam do estado fundamental por ter um ou mais orbitais virtuais ocupados. Tem-se portanto: determinantes simplesmente excitados,

$$|\psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\rangle, \quad (1.47)$$

em que algum elétron migrou de um orbital ocupado a para um orbital virtual r ; determinantes duplamente excitados,

$$|\psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_s\cdots\chi_N\rangle, \quad (1.48)$$

em que houve migração de dois elétrons dos orbitais a e b para orbitais r e s , e assim por diante.

1.4.1 Equações de Hartree-Fock-Roothaan

De um modo geral, os spin-orbitais que compõe o estado de um sistema molecular podem ser organizados em duas classes: spin-orbitais restritos, que possuem a mesma função espacial ψ_i para funções de spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$; e spin-orbitais não restritos, que tem funções espaciais diferentes para $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$. Sistemas que possuem um número par de elétrons, com todos os orbitais espaciais duplamente ocupados, são denominados sistemas de camada fechada. E sistemas que possuem elétrons desemparelhados, ocupando orbitais espaciais diferentes, recebem o nome de sistemas de camada aberta.

A descrição de sistemas de camada aberta é realizada a partir da Teoria de Hartree-Fock não restrita. Já os sistemas de camada fechada são tratados com a Teoria de Hartree-Fock restrita, introduzida na última seção. Às pretensões deste trabalho, será suficiente a teoria restrita, uma vez que os estados moleculares que serão explorados apresentam camada fechada.

Na prática, seja para sistemas de camada aberta ou fechada, não se resolve a equação de Hartree-Fock (1.45). Primeiro faz-se a conversão dessa equação numa equação de autovalores espacial. O processo de conversão consiste simplesmente em integrar sobre as funções de spin, conforme está detalhado em [26]. Para sistemas de camada fechada, o operador de Fock torna-se

$$f = \left[h(1) + \sum_{a=1}^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \right], \quad (1.49)$$

com os operadores de coulomb e de troca definidos por:

$$J_a(1) = \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_a(2), \quad (1.50)$$

$$K_a(1)\psi_i(1) = \left[\int d\vec{r}_2 \psi_a^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(2) \right] \psi_a(1). \quad (1.51)$$

Exceto pelo fator 2 que aparece multiplicando o operador de coulomb, essas equações são análogas a (1.42), (1.38) e (1.39). Com o somatório em (1.49) ocorrendo sobre todos os spin-orbitais ocupados $\{\psi_a\}$, a equação de Hartree-Fock espacial para camada fechada surge como:

$$f(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}_1). \quad (1.52)$$

E, a energia do estado fundamental é convertida [23] para a forma:

$$E_0(\vec{R}) = 2 \sum_a^{N/2} \langle a|\hat{h}|a \rangle + \sum_{a,b}^{N/2} 2 \langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle. \quad (1.53)$$

Oportunamente, em 1951, Roothaan [27] propôs um método para resolver (1.52). Sua proposta foi de introduzir um conjunto de funções base espaciais para converter essa equação num conjunto de equações algébricas resolvíveis por técnicas matriciais, as equações de Hartree-Fock-Roothaan.

Introduzindo-se então um conjunto de K funções base conhecidas $\{\phi_\mu(\vec{r})|\mu = 1, 2, \dots, K\}$ e expandindo linearmente os orbitais moleculares ψ_i nessa base,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \psi_\mu \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad (1.54)$$

a equação (1.52) modifica-se para:

$$f(1) \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu(1) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \phi_\nu(1). \quad (1.55)$$

Multiplicando essa expressão em ambos os membros por $\phi_\mu^*(1)$ e integrando, obtém-se uma equação matricial na forma:

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) = \epsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad (1.56)$$

Com as definições da matriz de overlap \mathbf{S} e da matriz de Fock \mathbf{F} (ambas quadradas $K \times K$ e hermitianas):

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1), \quad (1.57)$$

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1), \quad (1.58)$$

as equações de Hartree-Fock-Roothaan são representadas por

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (1.59)$$

ou de forma mais simples,

$$\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{SC}. \quad (1.60)$$

Nesta notação \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes de expansão $C_{\nu i}$ e ϵ é uma matriz diagonal das energias ϵ_i dos orbitais.

Em geral, as funções base usadas em cálculos de estrutura eletrônica são normalizadas mas não ortogonais, o que se traduz em elementos diferentes de zero fora da diagonal de \mathbf{S} . É então necessário ortogonalizar a base $\{\phi_\mu\}$. Como \mathbf{S} é hermitiana, pode ser diagonalizada por uma matriz unitária \mathbf{U} .

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s} \quad (1.61)$$

onde \mathbf{s} é uma matriz diagonal dos autovalores de \mathbf{S} . Dado um conjunto de funções $\{\phi_\mu\}$ não ortogonais, existe uma transformação não unitária \mathbf{X} inversível que satisfaz

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1} \quad (1.62)$$

capaz de gerar uma conjunto ortonormal de funções base $\{\phi'_\mu\}$

$$\int d\vec{r} \phi'_\mu{}^*(\vec{r}) \phi'_\nu(\vec{r}) = \delta_{\mu\nu} \quad (1.63)$$

Na ortogonalização simétrica, por exemplo,

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger; \quad (1.64)$$

e na ortogonalização canônica

$$\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{s}^{-1/2}. \quad (1.65)$$

Considerando uma nova matriz de coeficientes \mathbf{C}' relacionada a \mathbf{C} por

$$\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{C} \quad (1.66)$$

a equação (1.60) pode ser reescrita como

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \epsilon, \quad (1.67)$$

onde

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X} \quad (1.68)$$

Resolvendo (1.67) para \mathbf{C}' via diagonalização de \mathbf{F}' obtêm-se \mathbf{C} , logo torna-se possível a solução de (1.60). Detalhes sobre a solução numérica via o procedimento SCF podem ser encontrados em [23]

1.5 Métodos pós-Hartree-Fock

Por se tratar de um método mono-determinantal, em que não é levado em conta a correlação eletrônica entre elétrons de spins anti-paralelos, a aproximação de Hartree-Fock fornece um valor superestimado para a energia do estado fundamental. Para corrigir essa energia e montar uma função de onda que forneça uma descrição mais acurada da estrutura eletrônica de moléculas, existem métodos chamados “pós-Hartree-Fock”.

Dentre a gama de métodos conhecidos, há: métodos de Interação de Configuração (FCI, CIS, CID, CISD); métodos Couple-Cluster (CCS, CCSD, CCSD(T)); métodos perturbativos (MP2, MP4); métodos multi-configuracionais (MCSCF, CASSCF); entre outros. Para os fins deste estudo, tratar-se-á apenas do método Moller Plesset de segunda ordem (MP2).

1.5.1 Aproximação perturbativa de Rayleigh-Schrödinger

Em 1926, Erwin Schrödinger propôs um método aproximativo para fazer correções nas autofunções e autovetores de hamiltonianos cujas equações que representam possuem soluções inexatas. Baseada nos trabalhos de Lord Rayleigh, sobre vibrações harmônicas, sua teoria recebeu o nome de Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger (TPRS), e está amplamente discutida em [28].

A TPRS é aplicável quando o hamiltoniano que descreve o sistema apresenta uma pequena deformação em relação a um hamiltoniano exato H_0 , que tem autofunções e autovalores conhecidos. Essa deformação é comumente escrita em termos do produto de um parâmetro λ pela expressão de um potencial perturbativo V ,

$$H = H_0 + \lambda V. \quad (1.69)$$

O parâmetro λ é real, contínuo, adimensional e contabiliza a influência da perturbação no hamiltoniano H_0 , que pode ser máxima ($\lambda = 1$) ou nula ($\lambda = 0 \rightarrow$ sistema não perturbado).

No caso geral, prima-se por obter os autoestados e autovalores aproximados que satisfazem a equações da forma:

$$(H_0 + \lambda V)|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (1.70)$$

A princípio, com a restrição de que $\langle n^0|n^0\rangle = 1$ e $\langle n^0|n^k\rangle = 0$, ($K = 1, 2, 3, \dots$), onde $|n^0\rangle$ é autoestado de H_0 e $|n^k\rangle$ indica a correção de ordem k de $|n^0\rangle$. Expandindo-se E_n e $|n\rangle$ em séries de Taylor nesses termos:

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \lambda^3 E_n^3 + \dots, \quad (1.71)$$

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle + \lambda^3|n^3\rangle + \dots \quad (1.72)$$

Substituindo essas expansões em (1.70) e equacionando os termos de mesma potência, obtêm-se que a correção na energia em ordem k depende da correção no autoestado de ordem $k - 1$, por exemplo:

$$E_n^{(0)} = \langle n^0 | H_0 | n^0 \rangle, \quad (1.73)$$

$$E_n^{(1)} = \langle n^0 | V | n^0 \rangle, \quad (1.74)$$

$$E_n^{(2)} = \langle n^0 | V | n^1 \rangle, \quad (1.75)$$

$$E_n^{(3)} = \langle n^0 | V | n^2 \rangle. \quad (1.76)$$

Já as correções nos autoestados $|n\rangle$ são obtidas por meio da expansão desses estados no conjunto completo dos autoestados não perturbados $|n^0\rangle$,

$$|n^k\rangle = \sum_i C_i^k |i^0\rangle. \quad (1.77)$$

Após algumas manipulações matemáticas, mostra-se invariavelmente que as correções de primeira e segunda ordens para os autoestados $|n\rangle$ são

$$|n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | V | n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m^0\rangle, \quad (1.78)$$

$$|n^2\rangle = \sum_{l, m \neq n} \frac{\langle m^0 | V | l^0 \rangle \langle l^0 | V | n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_l^0)(E_n^0 - E_m^0)} |m^0\rangle - E_n^{(1)} \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | V | n^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)^2} |m^0\rangle. \quad (1.79)$$

E, por conseguinte, a correção em segunda ordem na energia fica dada por

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle n^0 | V | m^0 \rangle \langle m^0 | V | n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^0 | V | n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}. \quad (1.80)$$

Expressões para correções em ordens superiores podem ser encontradas em [23].

1.5.1.1 Aproximação perturbativa de Moller-Plesset

No contexto dos métodos pós-HF, a TPRS é uma ferramenta útil no aprimoramento da função de onda eletrônica de HF. O hamiltoniano H pode ser particionado na soma do hamiltoniano de Hartree-Fock H_0 a um termo perturbativo V ,

$$H = H_0 + V, \quad (1.81)$$

onde

$$H_0 = \sum_i f(i) = \sum_i [h(i) + v^{\text{HF}}(i)], \quad (1.82)$$

$$V = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{\text{HF}}(i), \quad (1.83)$$

e

$$v^{\text{HF}}(i) = \sum_{a=1}^N (J_a(i) - K_a(i)). \quad (1.84)$$

Como autovalores associados a V são em geral muito menores que autovalores associados a H_0 , para uma função de onda arbitrária, a TPRS é aplicável e as correções para os autoestados de H e para as energias E_n podem ser obtidas no nível desejado. Nesses moldes a TPRS recebe a denominação de teoria de perturbação de Moller-Plesset (TPMP).

Em primeira ordem, a correção para a energia do estado fundamental é dada por

$$E_0^1 = \left\langle \phi_0 \left| \left(\sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N v^{\text{HF}}(i) \right) \right| \phi_0 \right\rangle = \left\langle \phi_0 \left| \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_0 \right\rangle - \left\langle \phi_0 \left| \sum_i^N v^{\text{HF}}(i) \right| \phi_0 \right\rangle. \quad (1.85)$$

Pelas regras de Condon-Slater, E_0^1 se resume a

$$E_0^1 = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle ij||ij \rangle. \quad (1.86)$$

Como a energia não perturbada do estado fundamental é $E_n^0 = \sum_i \epsilon_i$, nota-se que a energia do sistema no estado fundamental corrigida até primeira ordem via TPMP é igual a energia de Hartree-Fock, indicando que somente a partir da segunda ordem de perturbação é que realmente haverá contribuição corretiva.

$$E^{\text{HF}} = E_0^0 + E_0^1 = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \langle ij||ij \rangle \quad (1.87)$$

Em segunda ordem, pela expressão 1.80, E_n^2 pode ser anotado como

$$E_0^2 = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle n^0 | H' | k^0 \rangle|^2}{(E_0^0 - E_k^0)}. \quad (1.88)$$

Os estados excitados a correspondem a todos os determinantes excitados. A começar pelos determinantes monoexcitados, tem-se que

$$\langle \phi_0 | V | \phi_a^r \rangle = \langle \phi_0 | H | \phi_a^r \rangle - \langle \phi_0 | H_0 | \phi_a^r \rangle = 0, \quad (1.89)$$

onde a primeira integral é nula pelo teorema de Brillouin, [24], e portanto, as excitações

simples não contribuem para a correção de segunda ordem. Para as excitações duplas ϕ_{ab}^{rs} :

$$\langle \phi_0 | V | \phi_{ab}^{rs} \rangle = \left\langle \phi_0 \left| \sum_{ij} r_{ij}^{-1} \right| \phi_{ab}^{rs} \right\rangle - \left\langle \phi_0 \left| \sum_i V^{\text{HF}}(i) \right| \phi_{ab}^{rs} \right\rangle = \langle ab || rs \rangle. \quad (1.90)$$

O segundo termo é nulo pois $V_{\text{HF}}(i)$ trata-se de um operador de uma partícula, incapaz de interligar funções de onda que diferem por mais de um spin-orbital. Justificativa essa que também explica a não contribuição de excitações triplas, quádruplas e etc. De modo que a correção na energia em segunda ordem fica dada por

$$E_0^2 = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (1.91)$$

Na TPMP correções de segunda ordem são normalmente designadas pela sigla MP2, correções de terceira ordem por MP3, e assim por diante. Expressões para correção em terceira ordem na energia estão disponíveis em [23]. Correções na função de onda de HF normalmente não são necessárias em cálculos de teoria de perturbação, pois muitas das propriedades eletrônicas de interesse podem ser obtidas por meio da Energia.

1.6 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) surgiu como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares. A grande vantagem em relação a métodos como Hartree-Fock, MP2, CCSD, entre outros, está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória. Considerando-se um sistema arbitrário qualquer modelado com n funções base, o esforço computacional em DFT aumenta da ordem de n^3 , enquanto que para os métodos Hartree-Fock aumenta em n^4 ou n^5 [29].

Na DFT, a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ do sistema é a variável fundamental, a partir dela todos os outros observáveis podem ser calculados. O trabalho de Hohenberg e Kohn (1964) [30] mostra, através de dois teoremas, que a partir da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental é possível obter a energia do estado fundamental de maneira exata.

O primeiro teorema estabelece que a densidade de carga $n(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é determinada de maneira unívoca a partir do potencial externo $v_{\text{ext}}(\vec{r})$. O segundo teorema diz que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia $E_0[n(\vec{r})]$, obtido a partir da densidade exata do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. Qualquer densidade diferente $n'(\vec{r}) \neq n_0(\vec{r})$ conduzirá a uma energia $E[n'(\vec{r})]$ maior do que a energia do estado fundamental, $E[n'(\vec{r})] > E_0[n_0(\vec{r})]$.

Na aproximação de Born Oppenheimer, a energia E de um sistema de N elétrons pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica na forma:

$$E[n] = T[n] + U[n] + U_{\text{ext}}[n], \quad (1.92)$$

onde $T[n]$ é a energia cinética, $U[n]$ é a energia de interação entre elétrons e $U_{\text{ext}}[n]$ é a energia devido a interação com os núcleos e outros entes externos que possam existir (um campo magnético, por exemplo).

O termo de energia $U_{\text{ext}}[n]$ é uma soma exata das energias de interação $u_{\text{ext}}(\vec{r})$ de cada elétron em \vec{r}

$$U_{\text{ext}}[n] = \int n(\vec{r})u_{\text{ext}}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.93)$$

Já as energias $T[n]$ e $U[n]$ devem ser obtidas aproximadamente. Uma das primeiras aproximações que foi feita para esses termos é conhecida por aproximação de Thomas-Fermi [31, 32], pela qual

$$U[n] \approx U_H[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.94)$$

$$T[n] \approx \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.95)$$

A aproximação em $U_H[n]$ é puramente clássica, negligenciando quaisquer efeitos de troca e correlação eletrônica. É uma aproximação que lembra o termo de repulsão coulombiana, apresentado na equação 1.30. Porém, naquela equação, são considerados efeitos de troca (pelo menos para elétrons com spins paralelos), e desprezados efeitos de auto interação. A aproximação em $T_S[n]$, para $T[n]$, se baseia na suposição de que a densidade $n(\vec{r})$ é aproximadamente constante num volume $d\vec{r}$ e portanto despreza a correlação instantânea entre os elétrons.

A aproximação de Thomas-Fermi não é a mais adequada, e foi historicamente substituída por uma aproximação mais sofisticada: a aproximação de Kohn-Sham de 1965 [33, 34]. Kohn e Sham propuseram uma forma para o $T[n]$ em termos dos orbitais ϕ_i de um gás de elétrons não interagentes e de densidade n

$$T[n] \approx T_S[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r})\nabla^2\phi_i(\vec{r})d\vec{r}, \quad (1.96)$$

onde

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})d\vec{r}. \quad (1.97)$$

Dentro do formalismo de partícula independente:

$$E_0[n] = T_S[n] + U_H[n] + U_{\text{ext}}[n] + E_{\text{XC}}[n], \quad (1.98)$$

onde $E_{XC}[n]$ é o termo que contém a correção da energia cinética $T[n] - T_S[n]$ e da energia de Hartree $U[n] - U_H[n]$, sendo portanto definido como:

$$E_{XC}[n] = (T[n] - T_S[n]) + (U[n] - U_H[n]). \quad (1.99)$$

Encontrar uma forma explícita e exata para E_{XC} é atualmente tema de muitas pesquisas em desenvolvimento.

Pela aproximação de Kohn-Sham, minimizando o funcional energia $E_0[n]$ em relação a densidade com o vínculo do número de partículas constante, obtém-se as equações que descrevem o estado do sistema, as equações de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ef}} \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (1.100)$$

onde

$$V_{\text{ef}} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + u(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n}, \quad (1.101)$$

ϵ_i e ϕ_i são os autovalores e autofunções de Kohn-Sham. Essa minimização é equivalente a resolver uma equação do tipo Schrödinger com um potencial efetivo V_{ef} . As equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma autoconsistente, pois o potencial efetivo depende da densidade eletrônica que depende das autofunções de Kohn-Sham.

A perda da correlação e da anti-simetria das funções de onda devido ao mapeamento por um sistema de partículas independentes é considerada no termo da energia de troca-correlação como um funcional da densidade. A dependência desse termo com a densidade não é conhecida exatamente até momento. Por isso deve ser tratada por meio de aproximações. A aproximação mais simples é a chamada Aproximação da Densidade Local [35], LDA, do inglês *Local Density Approximation*. A aproximação LDA consiste em expressar a energia de troca-correlação por elétron ϵ_{XC} em um ponto r do espaço como aquela em um gás de elétrons homogêneo que tenha a mesma densidade $n(r)$ em r :

$$E_{XC}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.102)$$

Essa aproximação funciona bem para sistemas cujas densidades eletrônicas não variam rapidamente dentro de um região pequena. Para os casos onde a densidade eletrônica varia no espaço de forma menos suave, inclui-se a dependência da primeira derivada espacial da densidade, na Aproximação do Gradiente Generalizado [36], GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*:

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[n] = \int f(n(\vec{r}), \vec{\nabla} n(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (1.103)$$

Nessa aproximação, a energia de troca-correlação por elétron é substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente da densidade. Com o termo do gradiente da

densidade eletrônica presente no funcional de troca-correlação, espera-se que uma melhor descrição dos sistemas não homogêneos seja obtida.

Para além de métodos convencionais como LDA, GGA ou M-GGA (bem discutido em [37]), existem grupos de funcionais que utilizam uma mistura de DFT e energias de troca de Hartree-Fock para obter uma aproximação para o termo $E_{XC}[n]$, esses são os funcionais híbridos.

1.6.1 Funcionais Híbridos da DFT

Estruturalmente, os funcionais híbridos incorporam uma parte de troca proveniente da teoria de Hartree-Fock e uma parte de troca e correlação de outras fontes (ab initio ou empírica). Existem diversas variações de funcionais híbridos, dentre elas, algumas que são frequentemente utilizadas são: Becke-3-LYP (B3LYP); Becke-Half-and-Half-LYP (BHandHLYP); CAM-B3LYP; entre outras.

O funcional B3LYP é formado pela combinação do funcional híbrido de troca-correlação de Becke [38] e o funcional de correlação não-local de Lee, Yang e Parr [39]. Esse funcional usa um esquema que envolve três parâmetros de troca (representados pelo sub-índice X) e dois parâmetros de correlação (sub-índice C):

$$E_{XC} = 0,2 \cdot E_X(\text{HF}) + 0,8 \cdot E_X(\text{LSDA}) + 0,72 \cdot E_X(\text{B88}) + 0,81 \cdot E_C(\text{LYP}) + 0,19 \cdot E_C(\text{VWN}). \quad (1.104)$$

O funcional BHandHLYP usa a expressão de energia de troca DFT e energia de troca HF numa proporção de um para um:

$$E_{XC} = 0,5 \cdot E_X(\text{HF}) + 0,5 \cdot E_X(\text{B88}) + E_C(\text{LYP}). \quad (1.105)$$

Já o funcional CAM-B3LYP [40] combina as qualidades do B3LYP, incluindo correções de longo alcance [41]. Os propositores demonstraram que esse método fornece valores das energias de atomização com qualidade similar à que pode ser alcançada pelo B3LYP e apresenta um bom desempenho para excitações de transferência de carga em um modelo de dipeptídeo, para o qual B3LYP subestima enormemente. Uma amostra maior de funcionais híbridos e não híbridos pode ser encontrada na referência [42].

1.6.2 DFT dependente do tempo: TD-DFT

A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) é uma extensão do DFT a fenômenos físicos com dependência temporal. Por trás de todos os desenvolvimentos matemáticos está o teorema fundamental de Runge-Gross [43], que estabelece: dado um sistema de elétrons preparados em um estado inicial $|\Phi(t_0)\rangle$, há uma correspondência biunívoca entre o potencial externo dependente do tempo $v_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$

e a densidade eletrônica dependente do tempo $n(\vec{r}, t)$,

$$n(\vec{r}, t) \leftrightarrow v(\vec{r}, t). \quad (1.106)$$

Essa é uma generalização do teorema fundamental de Hohenberg e Kohn para cálculos DFT com dependência temporal. Nesse caso: (a) Dois potenciais do tipo $v(\vec{r}, t)$ serão considerados equivalentes se diferirem um do outro apenas por uma função puramente dependente do tempo. (b) Existe uma dependência com o estado inicial do sistema. (c) O problema da existência de um potencial $v(\vec{r}, t)$ que produza a densidade $n(\vec{r}, t)$ foi resolvido por van Leeuwen [44, 45].

Em virtude do teorema de Runge-Gross, para o caso estático, um esquema artificial de Kohn-Sham pode ser introduzido pela consideração inicial de que um sistema de elétrons não interagentes está sujeito a um potencial externo $v_{\text{KS}}(\vec{r}, t)$ que reproduz a densidade dependente do tempo $n(\vec{r}, t)$ do sistema interagente. Essa densidade é obtida propagando-se um conjunto de equações do tipo Schrödinger, as equações de Kohn-Sham dependentes do tempo (TD-KS), onde todos os efeitos de muitos corpos são incluídos por meio de um potencial de correlação e troca dependente do tempo. Esse potencial é desconhecido e deve ser introduzido a partir de alguma aproximação. As equações TD-KS são da forma:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{\text{KS}}[n](\vec{r}, t) \right] \varphi_i(\vec{r}, t) \quad (1.107)$$

A densidade do sistema interagente pode ser obtida a partir dos orbitais de Kohn-Sham dependentes do tempo

$$n(\vec{r}, t) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r}, t)|^2. \quad (1.108)$$

O potencial de Kohn-Sham é convenientemente separado em três partes:

$$v_{\text{KS}}(\vec{r}, t) = v_{\text{ext}}(\vec{r}, t) + v_H(\vec{r}, t) + v_{\text{XC}}(\vec{r}, t). \quad (1.109)$$

O primeiro termo é algum potencial externo, o segundo termo é um potencial de Hartree que leva em conta as interações eletrostáticas clássicas entre os elétrons do sistema:

$$v_H(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1.110)$$

O terceiro termo inclui todos os efeitos não triviais de muitos corpos. No caso independente do tempo, o potencial v_{XC} é derivado como funcional da energia, o que não é válido para o caso dependente do tempo. É sabido que em sistemas quânticos com dependência temporal, a energia total não é uma constante de movimento e portanto, o princípio

variacional baseado na minimização da energia não pode ser utilizado para a obtenção do estado fundamental. Existe, no entanto, uma quantidade análoga à energia e que se conserva no tempo: a ação quântica:

$$A[\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle \quad (1.111)$$

A partir dessa formulação, Runge e Gross derivaram as equações de Kohn-Sham, mostrando que o potencial v_{XC} poderia ser escrito na forma

$$v_{XC} = \frac{\delta A_{XC}}{\delta n(\vec{r}, t)}, \quad (1.112)$$

onde A_{XC} incluiria todas as contribuições não triviais da ação A . No entanto, descobriu-se mais tarde que essa formulação não respeitava ao princípio da causalidade de funções resposta do tipo $f_{XC}(\vec{r}, t, \vec{r}', t') = \delta v_{XC}(\vec{r}, t) / \delta n(\vec{r}', t')$. Esse e outros problemas [46] foram resolvidos com a introdução do formalismo de Keldish e de uma nova ação:

$$A_{KS} = -i \cdot \ln \langle \psi(t_0) | \hat{U}(\tau_f, \tau_i) | \psi(t_0) \rangle + \int_{\tau_0}^{\tau_1} d\tau t'(\tau) \int d^3r n(r, \vec{\tau}) v_{\text{ext}}(\vec{r}, \tau) \quad (1.113)$$

onde $t'(\tau) = dt/d\tau$, τ é conhecido por Pseudo tempo de Keldish, e U é o operador evolução temporal.

Com essa descrição, o potencial v_{XC} pode ser escrito na forma

$$v_{XC}(\vec{r}, t) = \frac{\delta A_{XC}[n]}{\delta n(\vec{r}, t)} \quad (1.114)$$

donde funções de resposta f_{XC} serão também simétricas no pseudotempo de Keldish, τ , mas adequadamente causais no tempo real t .

Na TD-DFT, a aproximação mais simples para o potencial v_{XC} é conhecida por aproximação adiabática,

$$v_{XC}^{\text{ADI}}[n](\vec{r}, t) = v_{XC}^{\text{GS}}[n(t)](\vec{r}), \quad (1.115)$$

em que avalia-se um dado potencial XC do estado fundamental para uma dada densidade evoluída no tempo $n(t)$, sendo portanto uma aproximação local no tempo. O potencial v_{XC}^{GS} pode ser obtido por meio de uma aproximação LDA, GGA, M-GGA ou outra qualquer, e portanto, os problemas presentes nessas aproximações no DFT são também encontrados no TD-DFT.

Alternativamente, propriedades como polarizabilidade dinâmica e energias de excitação podem ser obtidas a partir da resposta do sistema a pequenas perturbações temporais $\delta w(\vec{r}, t)$. Essas perturbações induzem mudanças na densidade $\delta n(\vec{r}, t)$ que são relacionadas ao potencial perturbativo por:

$$\delta n(\vec{r}, \omega) = \int \chi_{\text{KS}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \delta v_{\text{KS}}(\vec{r}', \omega) d\vec{r}' \quad (1.116)$$

onde a função δv_{KS} inclui tanto o potencial de Hartree quanto os potenciais de correlação e troca. Em termos de f_{XC} ,

$$\delta v_{\text{KS}}(\vec{r}, \omega) = \delta \omega(\vec{r}, \omega) + \int \frac{\delta n(\vec{r}', \omega)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \int f_{\text{XC}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \delta n(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.117)$$

A função de resposta de Kohn-Sham $\chi_{\text{KS}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ é a função resposta de um sistema não interagente. Aplicando a teoria de perturbação Rayleigh-Schrodinger em primeira ordem às equações de Kohn-Sham, $\chi_{\text{KS}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ pode ser expressa em termos das autofunções ψ_i e autovalores ϵ_i do estado fundamental de Kohn-Sham:

$$\chi_{\text{KS}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_{ij} (f_i - f_j) \frac{\psi_i(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \psi_i^*(\vec{r}')}{\omega - \omega_{ij} + i\eta} \quad (1.118)$$

onde $\omega_{ij} = (\epsilon_i - \epsilon_j)$ e f_i é o número de ocupação dos orbitais de Kohn-Sham. Combinando as equações 1.116 e 1.117, chega-se nas equações de Dyson, recentemente revisitadas em [47], para a função resposta:

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \chi_{\text{KS}}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi_{\text{KS}}(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) \left[\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + f_{\text{XC}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) \right] \chi(\vec{r}_2, \vec{r}', \omega) \quad (1.119)$$

A solução dessa equação para sistemas que apresentam níveis de excitação discretos, átomos e moléculas, é obtida a partir da representação de Lehmann para a função resposta da densidade:

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left[\frac{\langle 0 | \hat{n}(\vec{r}) | m \rangle \langle m | \hat{n}(\vec{r}') | 0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} \frac{\langle 0 | \hat{n}(\vec{r}) | m \rangle \langle m | \hat{n}(\vec{r}') | 0 \rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right] \quad (1.120)$$

onde $|m\rangle$ e E_m são os autoestados e energias do sistema interagente e $|0\rangle$ representa o estado fundamental. Nessa representação, os polos da função resposta χ correspondem às energias de excitação do sistema e os numeradores estão relacionados às correspondentes forças de oscilador. Utilizando esse formalismo pode-se chegar a uma equação de autovalores (não linear) que determina as energias de excitação através dos orbitais de Kohn-Sham [46].

1.7 Cargas parciais pelo método Merz-Singh-Kollman

No estudo de sistemas líquidos, o ajuste de cargas parciais é de fundamental importância na avaliação das interações intermoleculares de simulações clássicas, como as de Monte Carlo. As cargas são responsáveis por representar os momentos de multipolo do sistema simulado a partir de conjunto de cargas pontuais centradas em cada sítio de interação. A forma como essas cargas são obtidas varia de uma metodologia para outra. Dentre algumas metodologias bem conhecidas pode-se citar: a análise populacional de Mulliken [48, 49], o método CHELPG [50] e o método Merz-Singh-Kollman (MK) [51, 52]. Dentre os métodos convencionais, o Merz-Singh-Kollman é o método que melhor representa momentos de multipolo e potenciais eletrostáticos [53].

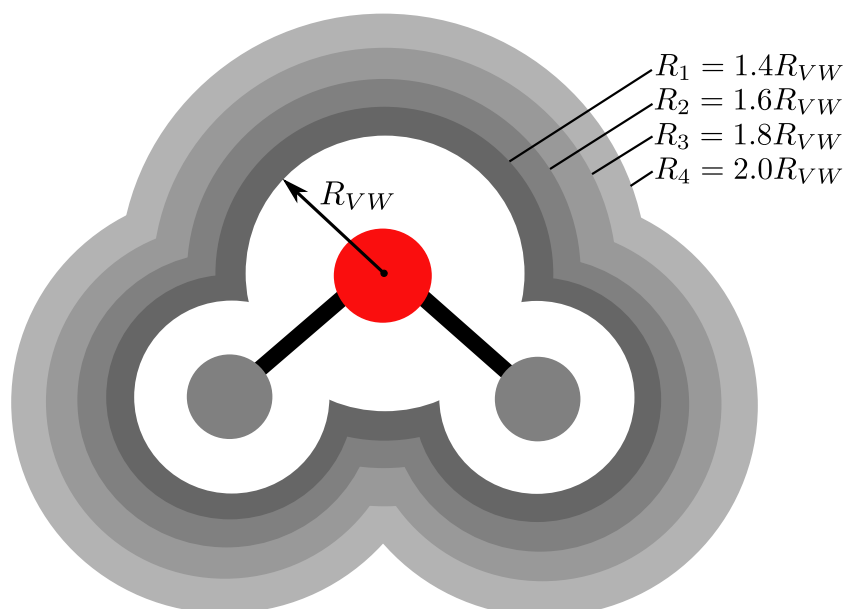


Figura 1.1: Ilustração bidimensional das quatro primeiras camadas MK para uma molécula de água.

O ajuste de cargas atômicas proposto por Singh e Kollman (1984) se baseia num esquema em que as cargas atômicas são ajustadas para reproduzir o potencial eletrostático molecular (MEP) em um determinado número de pontos em volta do sistema. Num primeiro momento, o MEP é calculado para pontos escolhidos aleatoriamente e localizados em várias camadas, que são construídas como cascas esféricas concêntricas à cada átomo e com raio maior que o de van der Waals (R_{vW}). Essas camadas são normalmente escalonadas para terem raios maiores em 40%, 60%, 80% até 100% do raio de van der Waals, como ilustra a Figura 1.1.

Depois de avaliar o potencial em todos os pontos das camadas, por exemplo nas quatro primeiras camadas, passa-se ao ajuste de cargas que melhor reproduzam o MEP

sujeito a alguns vínculos, um deles: que a carga total seja igual à carga líquida da molécula. Mais detalhes sobre o método MK e seus concorrentes podem ser encontrados em [54].

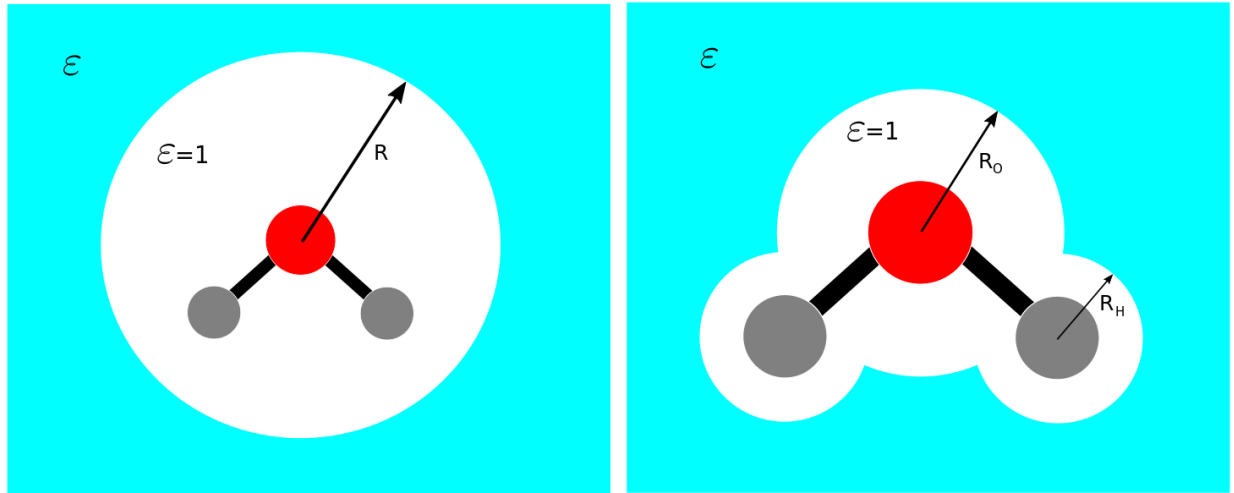
MODELAGEM DO AMBIENTE MOLECULAR

Os modelos de Química Teórica para modelagem do ambiente molecular podem ser divididos em duas classes: modelos contínuos e modelos discretos. Em cada classe muda a forma como o solvente é tratado. Como o próprio nome indica, nos modelos contínuos o solvente é tratado de forma contínua e nos modelos discretos tem-se uma descrição atomística do solvente. Este capítulo traz em linhas gerais uma descrição dos modelos contínuos, traz uma introdução aos modelos discretos e aos métodos híbridos. E traz também uma seção sobre a otimização de geometria em modelos discretos no contexto do método do Gradiente de Energia Livre.

2.1 Modelos contínuos

Nos modelos contínuos, o ambiente líquido simulado é isotrópico, homogêneo, infinito e caracterizado por um dielétrico contínuo de constante dielétrica ϵ . Nesse ambiente o sistema de interesse é colocado no interior de uma cavidade que tem forma e posição definida segundo o modelo adotado. A superfície da cavidade separa duas regiões de constantes dielétricas distintas, dentro e fora da cavidade. Em modelos mais simples essa cavidade é apenas uma esfera dentro da qual o soluto é acomodado, conforme ilustra a Figura 2.1(a). Em modelos mais modernos a cavidade é gerada a partir da junção de cavidades esféricas menores centradas em cada átomo da molécula, dando origem a uma cavidade mais realística do que apenas uma esfera para a molécula toda, Figura 2.1(b). O modelo PCM adota um modelo de múltiplas cavidades, que são definidas para terem um raio 20% maior que o raio de van der Waals de cada átomo envolvido. Outros modelos propõe cavidades elípticas e de outras formas menos usuais.

A física por trás da interação eletrostática soluto-solvente no modelo contínuo é realmente simples. A distribuição de carga do soluto ρ_M , dentro da cavidade, polariza o dielétrico contínuo induzindo cargas de polarização na superfície da cavidade, que polariza de volta a carga do soluto. No modelo PCM, as cargas induzidas na superfície da cavidade



(a) Cavidade única

(b) Múltiplas cavidades

Figura 2.1: Modelos de cavidade

são obtidas por meio do método de Cargas Superficiais Aparentes (ASC) [55]. Primeiro, resolve-se uma equação de Poisson do tipo:

$$\varepsilon \nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi \rho_M(\vec{r}) \quad (2.1)$$

que pode ser reescrita para as regiões interna e externa da cavidade sob a forma:

$$\nabla^2 V(r) = \begin{cases} -4\pi \rho_M(r) & \text{Dentro da cavidade} \\ 0 & \text{Fora da cavidade} \end{cases} \quad (2.2)$$

onde V é a soma do potencial eletrostático V_M gerado pela distribuição de carga ρ_M e o potencial de reação V_R gerado pela polarização do meio dielétrico:

$$V(\vec{r}) = V_M(\vec{r}) + V_R(\vec{r}). \quad (2.3)$$

O conjunto de equações 2.2 deve ser resolvido com algumas condições de contorno específicas, discutidas em [56]. Dentre elas, destaca-se: a continuidade do potencial V através da superfície e a continuidade da componente perpendicular do vetor deslocamento elétrico na superfície.

Uma vez obtido o potencial $V(\vec{r})$, a densidade de carga na superfície da cavidade é dada por:

$$\sigma(s) = -\frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} \frac{\partial V}{\partial \vec{n}} \quad (2.4)$$

onde \vec{n} é um vetor unitário normal à superfície da cavidade.

Logo, o termo perturbativo V_R será dado por uma integral da densidade σ :

$$V_R = \int_S \frac{\sigma(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.5)$$

Essa distribuição de carga é integrada sobre toda a superfície, e $|\vec{r} - \vec{r}'|$ é a distância entre uma carga na superfície da cavidade, em \vec{r}' e um ponto dentro da mesma, em \vec{r} . Esse termo perturbativo pode ser inserido no hamiltoniano do soluto para dar início a um processo auto-consistente que deve ser resolvido de forma iterativa até a convergência dos parâmetros desejados.

A grande vantagem dos modelos contínuos está na capacidade que possuem de permitir um tratamento puramente quântico da interação soluto-solvente. Todavia, a falta de interações específicas na interação soluto-solvente traz algumas limitações a esses modelos. As moléculas da primeira camada de solvatação apresentam um comportamento físico e químico diferente das moléculas que estão mais distantes do soluto, com diferenças que estão intimamente relacionadas às interações específicas, por exemplo: ligação de hidrogênio. Tratar o solvente como um dielétrico permite uma boa aproximação para efeitos de longa distância, entretanto, essas interações que ocorrem na primeira camada não podem ser descritas em modelos contínuos. Por isso é importante realizar um tratamento especial na primeira vizinhança. Uma forma de contornar esses problemas é lançando mão de metodologias mais sofisticadas e mais realísticas, como nos modelos discretos.

2.2 Modelos discretos

Nos modelos discretos, o ambiente molecular é tratado explicitamente. O dielétrico “infinito” dos modelos contínuos é substituído pelas moléculas do solvente, com núcleos e elétrons tratados por meio de alguma metodologia clássica, quântica ou híbrida. O solvente deixa de ser um ente estático e torna-se um sistema de muitas partículas extremamente dinâmico. As posições de cada átomo que forma o sistema, e as interações intra e intermoleculares passam a ditar as propriedades e características do ambiente.

Um dos primeiros problemas que surge nos modelos discretos é a definição do tamanho do sistema a ser simulado. De fato, um agregado de moléculas com alguma relevância para estudos em química quântica contém milhares de moléculas e isso torna o custo computacional de uma simulação muito alto. Na maioria dos modelos existentes, faz-se a escolha por uma caixa de simulação que pode ter formas diversas, sendo a mais simples a forma cúbica.

Com essa delimitação espacial surge o problema do efeito de borda: as moléculas na superfície da caixa sentem um ambiente diferente daquele que é sentido pelas moléculas que se encontram no interior, e isso produz efeitos artificiais que podem comprometer toda a simulação. A solução para o primeiro problema que aparece é trivial, e é conhecida

como condição de contorno periódica, que equivale a uma replicação das caixas em todas as direções, garantindo assim que todas as moléculas sintam o mesmo ambiente. Dessa forma, tudo o que acontece com uma molécula real será imitado por suas moléculas imagens nas caixas réplicas. Na Figura 2.2 está uma representação de um modelo de caixa de simulação cúbica. Note que: se a molécula 8 se desloca verticalmente para fora da sua caixa real, uma molécula imagem da caixa vizinha assume a condição de molécula real, ao passo que a outra agora torna-se uma imagem. O mesmo acontece em todas as caixas.

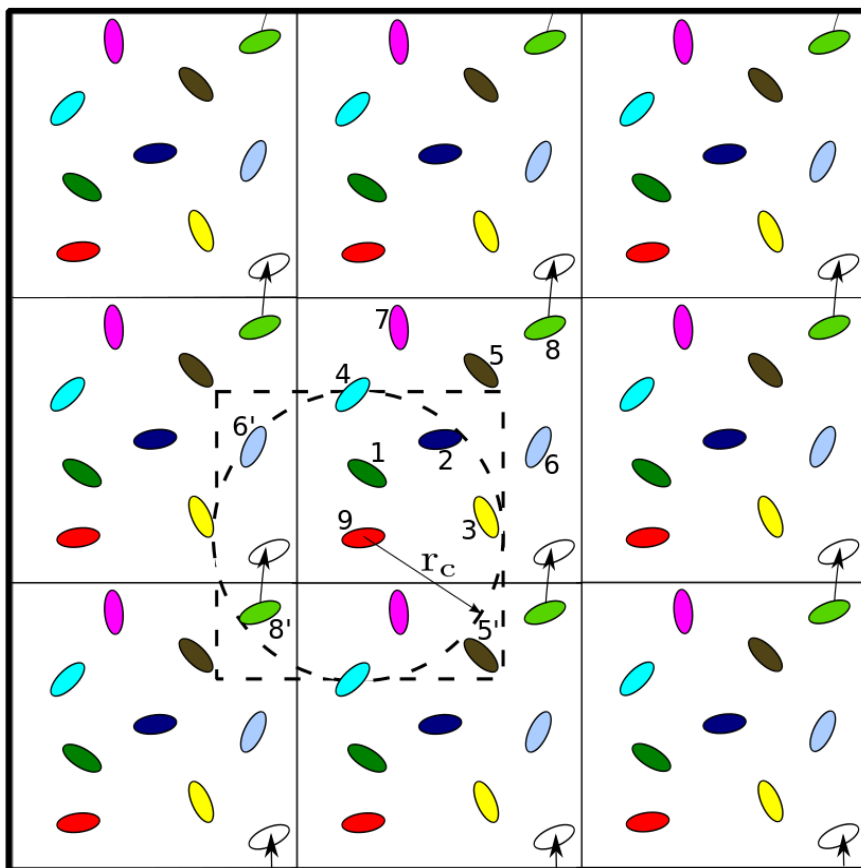


Figura 2.2: Replicação das caixas e condição de contorno periódica. Retirado de [4].

Se, a delimitação do sistema a uma caixa introduz o problema do efeito de borda, e a solução desse efeito é encontrada na replicação das caixas, por sua vez, a replicação também introduz um efeito indesejável: a periodicidade na interação entre as moléculas. A solução para esse novo problema está na utilização de um artifício chamado convenção da mínima imagem. Na ilustração da Figura 2.2, a molécula 9 pode interagir com todas as moléculas dentro do quadrado tracejado. Assim, ela interage com as moléculas 1, 2, 3 e 4 da caixa original, mas não com as moléculas 5, 6, 7 e 8 que estão mais distantes que as moléculas imagens 5', 6', 7', e 8'.

Um outra aproximação também comum nos modelos discretos é a introdução de um raio de corte no cálculo das interações. Define-se um raio de corte igual a metade

da aresta da caixa original que deve limitar a interação de cada molécula com as demais numa região do espaço limitada por uma esfera definida por esse raio e centrada em cada molécula. Assim, na ilustração 2.2, não seria computada a interação da molécula 9 com a molécula 5' e possivelmente nem com a 6'. Essas aproximações reduzem enormemente o custo computacional, pois reduz o número de interação de pares [4].

Outras correções e aproximações são implementadas conforme a necessidade de cada método.

2.2.1 Interações moleculares

Assumindo num primeiro momento que todas as moléculas dentro da caixa de simulação pudessem ser tratadas quanticamente, então, numa aproximação não relativística, mas dentro da aproximação de Born Oppenheimer, o hamiltoniano do sistema seria formado pelos operadores potenciais elétron-elétron, elétron-núcleo, núcleo-núcleo e pelo operador energia cinética. A solução da equação de Schrödinger com esse hamiltoniano forneceria uma função de onda eletrônica do sistema, e tão logo todas as propriedades do mesmo. Dado o caráter estatístico associado à mobilidade dos constituintes do sistema, seria necessário a solução de algumas centenas de equações desse tipo no espaço de configurações desejado. A escolha dessas configurações poderiam ser feitas por um método determinístico (Dinâmica Molecular) ou mesmo por um método estocástico (Monte Carlo).

Numa primeira aproximação, ao invés de modelar a densidade eletrônica de cada átomo do sistema através de funções de onda, modela-se a interação entre todos os átomos por meio de campos de força empíricos. Em geral, o potencial de interações moleculares é escrito como a soma de dois termos:

$$U(r) = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{\text{eff}}(r_{ij}), \quad (2.6)$$

onde o potencial de uma partícula u_1 representa as interações do sistema com algum campo externo e, o potencial efetivo de pares u_2^{eff} representa uma aproximação a todas as interações de muitos corpos [4].

Considerando que não há nenhum campo externo agindo sobre o sistema, então, o hamiltoniano total pode ser dividido em duas partes clássicas: uma intramolecular e outra intermolecular.

$$H_C = H_{\text{intra}} + H_{\text{inter}} \quad (2.7)$$

A parte intramolecular é separada em termos que modelam o estiramento de ligações químicas (H_S), o dobramento de ângulos de ligação (H_B), o dobramento de

ângulos de torção (H_T), as interações de van der Waals (H_V), as interações eletrostáticas (H_E) e possíveis acoplamentos entre estiramento e dobramento de ligações (H_C).

$$H_{\text{intra}} = H_S + H_B + H_T + H_V + H_E + H_C \quad (2.8)$$

A parte intermolecular, na sua essência, apresenta dependências radial e angular, e isso é consequência da disposição espacial dos átomos em cada molécula. Todavia, para fugir da complexidade acarretada por essas dependências, costuma-se escrever esse potencial por meio do somatório dos potenciais atômicos (os potenciais de sítios que descrevem a molécula). A interação entre duas moléculas a e b é descrita pela equação 2.9:

$$U_{ab}^{\text{inter}} = \sum_i^{\text{em } a} \sum_j^{\text{em } b} U(r_{ij}). \quad (2.9)$$

os elementos i são os sítios da molécula a , j são os sítios da molécula b e r_{ij} é a distância entre os sítios i e j . Uma ilustração da interação entre duas moléculas com dois sítios cada segue na Figura 2.3. Nessa Figura, o potencial entre a e b é composto pelos quatro termos: $i_1j_1, i_1j_2, i_2j_1, i_2j_2$.

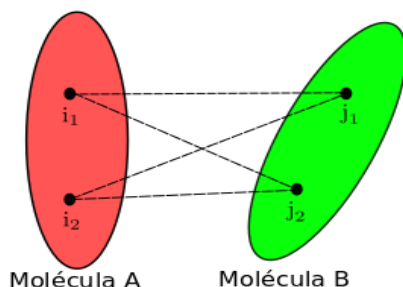


Figura 2.3: Ilustração dos sítios de interação em duas moléculas, A e B.

Dentre os potenciais intermoleculares que são mais usados na descrição de sistemas em fase líquida está o potencial de Lennard-Jones (LJ) [57], combinado ao potencial de Coulomb:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.10)$$

os termos $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ e $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$ são os parâmetros LJ e q_i é a carga do sítio i .

O potencial LJ tem a forma típica de basicamente todos os potenciais interatômicos: atrativo a longas distâncias e repulsivo a curtas distâncias. Por sua simplicidade analítica, é um potencial bastante utilizado em simulações de agregados moleculares. Os dois parâmetros livres do potencial LJ, ϵ e σ podem ser ajustados para reproduzir propriedades de certos grupos funcionais presentes em moléculas.

Levando em consideração que as forças intramoleculares são frequentemente maiores que as forças intermoleculares, isso possibilita ignorar qualquer acoplamento entre

os movimentos internos da molécula e os movimentos da molécula como um todo. O modelo de molécula rígida é um exemplo da aplicação dessa aproximação, em que ignora-se qualquer grau de liberdade interno e trata-se o potencial de interação molecular como uma função da posição do centro de massa e da orientação das moléculas. Essa é uma aproximação que tem suas limitações, inadequada por exemplo para estudar moléculas flexíveis, como polímeros. Mas, no geral é uma aproximação bastante razoável.

2.3 Métodos híbridos

Na modelagem de ambientes moleculares, os modelos contínuos e discretos não necessariamente devem ser utilizados de forma exclusiva, separada. Métodos modernos de Química Quântica tem avançado no estudo de sistemas moleculares cada vez mais complexos graças a utilização de métodos híbridos nas simulações computacionais. Não há dúvidas de que tratar um sistema com métodos puramente quânticos seja um consenso quando se quer obter as informações mais precisas de um sistema. Entretanto, isso não é possível para a maioria dos agregados moleculares que são objeto de pesquisa na atualidade, pois esses sistemas são grandes (centenas de milhares de moléculas) e exigem um custo computacional muito alto. Via de regra, opta-se por um tratamento clássico nesse tipo de sistema. Entretanto, simulações clássicas estão intrinsecamente limitadas a descrever fenômenos onde não há rearranjos significativos da distribuição eletrônica. Isso significa dizer que, situações em que há quebra de ligações químicas, ou grandes mudanças da estrutura das ligações químicas não podem ser simuladas por métodos clássicos.

O espírito dos chamados métodos híbridos reflete a ideia de que podemos tratar parte do sistema utilizando modelagem clássica e parte do sistema utilizando modelagem quântica. Tais métodos são chamados abreviadamente de QM/MM. O termo QM vem de Mecânica Quântica e MM vem de Mecânica Molecular.

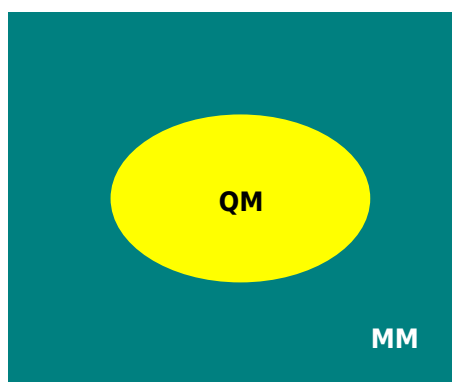


Figura 2.4: Ilustração das regiões QM e MM nos métodos híbridos.

É assim sugestivo que a parte mais relevante do sistema seja tratada com o método mais sofisticado, o quântico, e que a parte menos importante seja tratada classicamente.

É exatamente isso o que ocorre, entretanto, não existe uma regra de qual cálculo deve ser realizado primeiro. É preciso então ressaltar dois métodos: o QM/MM convencional e o QM/MM sequencial.

No método convencional, os cálculos quântico e clássico ocorrem ao mesmo tempo. O sistema como um todo é descrito por meio de um hamiltoniano efetivo:

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{QM}} + H_{\text{MM}} + H_{\text{QM/MM}} \quad (2.11)$$

onde o primeiro termo é dado pela equação (1.2) mas sem o termo de energia cinética do núcleos (ou seja, com a aproximação de Born-Oppenheimer), o segundo termo é dado pelos hamiltonianos intra e intermolecular, e o terceiro media a interação entre as regiões que estão recebendo tratamentos diferentes (clássico e quântico). O que diferencia os métodos convencionais existentes é a forma adotada para esse termo e a escolha da região que receberá tratamento quântico. Em geral a escolha dessa região pode isolar moléculas inteiras ou até mesmo cortar ligações em lugares de alta densidade eletrônica.

No método sequencial os cálculos quântico e clássico não são realizados simultaneamente. Primeiro trata-se a parte clássica e depois a parte quântica. Realiza-se a simulação com um potencial puramente clássico e posteriormente realiza-se cálculos quânticos em configurações estatisticamente relevantes extraídas da simulação. Dada a dificuldade de se definir o limite de aplicabilidade da parte quântica, essa técnica minimiza os riscos associados à escolha da região clássica, que pode interferir enormemente nos resultados de uma simulação. Além do mais, a medida de correlação estatística no QM/MM convencional só pode ser obtida ao final de longas simulações. Há quem diga que esse método é um “vão cego” [4], vão esse que pode ser monitorado em um cálculo sequencial. A grande vantagem desse método é reduzir drasticamente o número de cálculos de MQ necessários para convergir a média da propriedade de interesse.

Por outro lado, o método sequencial apresenta uma desvantagem importante. Os cálculos quântico e clássico não permitem que soluto e solvente se polarizem mutuamente. É como se a parte quântica não polarizasse a parte clássica e vice-versa. Desenvolvimentos recentes [58, 59] tem se dado no sentido de corrigir essa falha.

A priori, a ideia fora de um método que aplicasse o QM/MM sequencial iterativamente, permitindo que soluto e solvente se polarizassem mutuamente até atingir o equilíbrio eletrostático. Calcula-se inicialmente a densidade eletrônica média da molécula na presença do solvente, ajusta-se novas cargas parciais no soluto para representar essa densidade e segue-se a uma nova simulação. Quando os momentos introduzidos forem iguais aos momentos calculados após uma simulação, tem-se o que é conhecido por equilíbrio eletrostático. Mas, um método como esse exige em média 100 cálculos de MQ por ciclo de iteração, o que gera um custo computacional muito alto [60]. Uma aproximação que tem sido desenvolvida para otimizar esse custo chama-se ASEC.

2.3.1 Modelo ASEC

No métodos QM/MM sequenciais os cálculos quânticos são realizados a partir de um protocolo MM que contém informações estatísticas prévias importantes sobre o sistema. Partindo desse protocolo, a obtenção de resultados estatisticamente convergidos durante um protocolo QM é menos custosa computacionalmente. Em geral, as propriedades de interesse do sistema convergem com menos de 100 cálculos quânticos [1]. Em relação aos métodos convencionais QM/MM, que requerem milhares de cálculos quânticos, essa já é uma economia razoável. Todavia, a complexidade dos cálculos QM cresce muito rapidamente com o aumento do número de átomos do sistema, e portanto, o estudo de sistemas grandes, como os de interesse biológico, é realmente inviável.

Uma saída para amenizar o custo computacional pode ser encontrada com a modelagem de um potencial médio da interação soluto-solvente, capaz de reproduzir as propriedades do sistema de interesse. Essa abordagem é adotada no modelo de potencial eletrostático médio ASEP [61]. No modelo ASEP, primeiro separa-se um conjunto grande de configurações do sistema; faz-se um ajuste de cargas parciais, similar aos cálculos usuais de cargas atômicas que se baseiam no potencial eletrostático molecular (MEP), para substituir um conjunto grande das cargas originais por um conjunto menor. A interação do soluto com esse novo conjunto de cargas atômicas ajustadas constitui a interação soluto-solvente média proposta pelo ASEP.

Em um trabalho mais recente, desenvolvido por K. Coutinho et al. (2007), foi proposto o método ASEC [1]. Uma aproximação para a interação soluto-solvente de caráter puramente eletrostático, que utiliza a aproximação de campo médio do ASEP e o reescalonamento de cargas mas que elimina a necessidade do ajuste de cargas parciais, através de análise estatística que permite utilizar apenas configurações relevantes no campo médio. No modelo ASEC todas as cargas reescaladas, e dentro de um raio de corte específico, são utilizadas para mensurar a interação soluto-solvente, sem nenhum processo adicional. A partir de uma simulação de Dinâmica Molecular ou Monte Carlo, um conjunto com X configurações descorrelacionadas são superpostas em uma configuração artificial, que tem seus valores de carga escalonados por um fator $1/X$. Segundo os autores do método, esse escalonamento é importante para garantir que essa configuração média seja apropriadamente normalizada.

Para exemplificar o modelo ASEC, seja uma caixa de simulação com uma esfera de corte definida, dentro da qual encontram-se 200 moléculas de água (solvente) e uma molécula de metanol (soluto). Após uma simulação de Monte Carlo suficientemente longa, com o metanol fixo em sua posição inicial, suponha que sejam armazenadas 300 configurações descorrelacionadas. Cada configuração contém um total de 600 sítios de interação, já que a água possui três átomos. Cada coordenada localiza uma carga atômica do solvente que foi definida no início da simulação, por meio de algum campo

de força. Superpondo essas 300 configurações, cria-se então um configuração aglomerada que deve possuir um total de 180.000 sítios. Dividindo-se as cargas de cada hidrogênio e oxigênio pelo número total de configurações superpostas ($q_H/300$ e $q_O/300$) chega-se na configuração média final do ASEC.

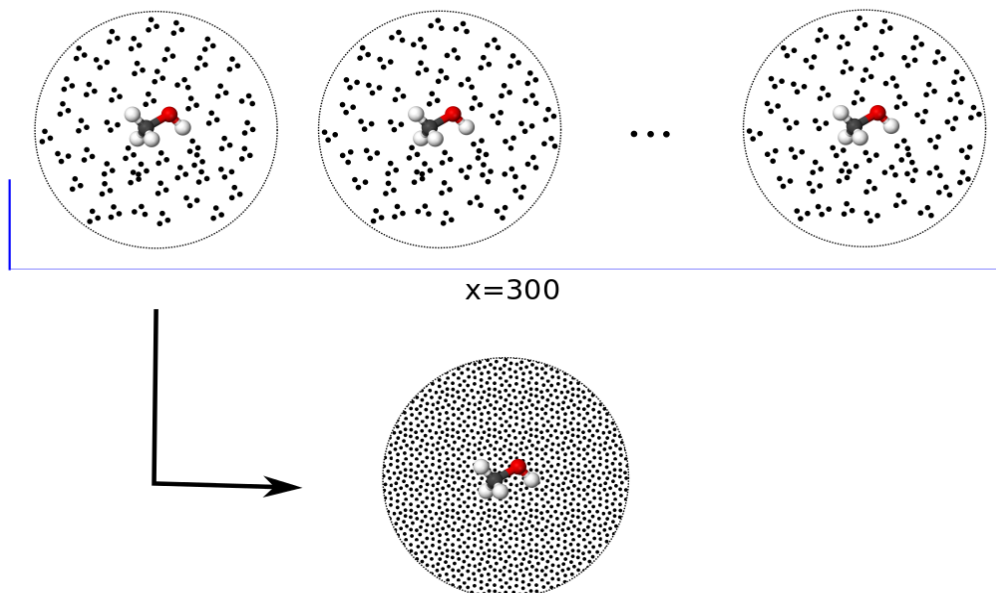


Figura 2.5: Ilustração da superposição de configurações no modelo ASEC.

2.4 Otimização em meio e método do Gradiente de Energia Livre

Uma das consequências imediatas da aproximação de Born Oppenheimer é a existência de uma hipersuperfície de energia potencial dos núcleos e elétrons que constituem o sistema. Essa hipersuperfície é basicamente definida pela energia eletrônica mais a energia de interação núcleo-núcleo. A cada ponto da hipersuperfície está associado uma possível conformação do sistema, que pode ser ou não energeticamente favorável. Muitas dessas conformações podem estar associadas a estados de transição, pontos de inflexão, pontos de sela multidimensionais¹, pontos de mínimo, entre outros. Na Figura 2.6 é apresentada uma hipersuperfície de energia arbitrária onde estão ilustradas algumas regiões de interesse.

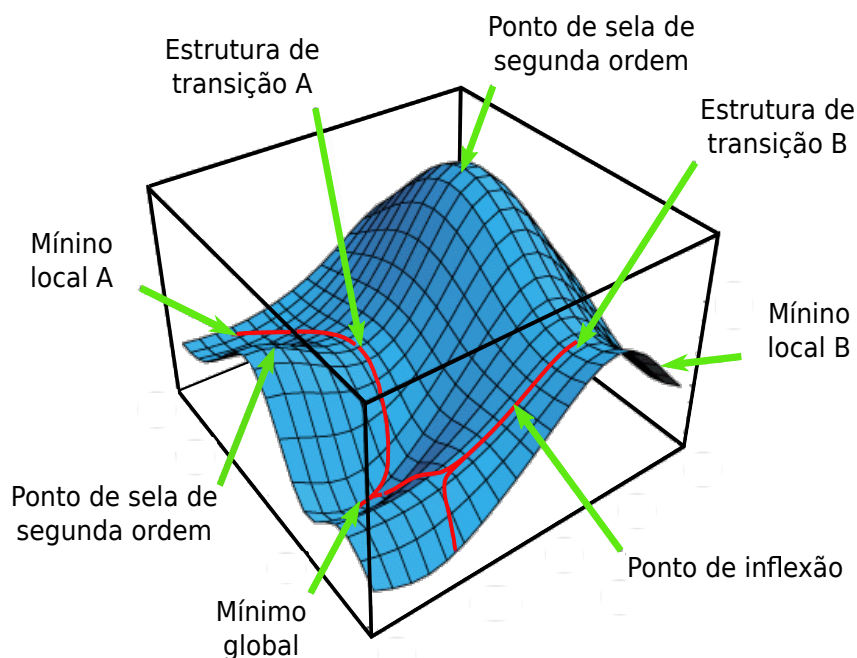


Figura 2.6: Representação tridimensional de uma hipersuperfície de energia arbitrária. Na imagem, as linhas em vermelho mostram possíveis caminhos de reação entre dois mínimos locais (A e B) e o mínimo global.

Uma dada hipersuperfície pode representar qualquer sistema que tenha o mesmo número de núcleos e elétrons. Estudar um sistema em particular significa então restringir-se a uma certa região dessa hipersuperfície. Num processo de otimização de geometria, escolhe-se um ponto qualquer na hipersuperfície de energia, que pode ou não estar próximo

1. Um ponto de sela multidimensional é um ponto que é mínimo em algumas direções e máximo em outras. A ordem do ponto de sela indica o número de direções em que esse ponto representa um máximo.

do mínimo. A partir daí, por meio de algum método de otimização, passa-se a explorar as redondezas da hipersuperfície em busca do ponto crítico mais próximo. Encontrar pontos críticos de uma função qualquer é todo um ramo da matemática chamado de otimização. Um método que é costumeiramente utilizado para esse fim é o Método Quasi-Newton.

No cerne desse método, seja f (a energia potencial do sistema) uma função das coordenadas \vec{X} de todos os núcleos, expandida em uma série de Taylor em torno de uma geometria inicial \vec{X}_i :

$$f(\vec{X}) = f(\vec{X}_i) + (\vec{X} - \vec{X}_i) \cdot \nabla f(\vec{X}_i) + \frac{1}{2}(\vec{X} - \vec{X}_i) \cdot \mathbf{H} \cdot (\vec{X} - \vec{X}_i) + \dots, \quad (2.12)$$

onde \mathbf{H} é a matriz Hessiana, com todas as segundas derivadas,

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_N} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_N \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_N \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_N^2} \end{pmatrix}. \quad (2.13)$$

Tomando-se o gradiente de $f(\vec{X})$

$$\nabla f(\vec{X}) = \nabla f(\vec{X}_i) + \mathbf{H} \cdot (\vec{X} - \vec{X}_i) + \dots \quad (2.14)$$

Numa primeira aproximação, considerando $f(\vec{X})$ uma função puramente quadrática na região próxima de \vec{X}_i , a matriz H pode ser exatamente calculada e $\nabla f(\vec{X}) = 0$. Logo, em um único passo de otimização

$$(\vec{X} - \vec{X}_i) = -\mathbf{H}^{-1} \cdot \nabla f(\vec{X}_i) \quad (2.15)$$

será possível chegar ao ponto crítico mais próximo, que não necessariamente será um ponto de mínimo.

Como os potenciais de interação em sistemas moleculares nunca são exatamente quadráticos, são quase sempre necessários outros passos de otimização para alcançar um ponto de mínimo. Apesar de que, nessa aproximação, há a vantagem de que quanto mais próximo do mínimo, mais quadrático é o potencial e, portanto, mais aceitável é a própria aproximação.

Nessa abordagem, o método Quasi-Newton permite encontrar mínimos de energia numa hipersuperfície qualquer. Cada passo é sempre dado segundo a configuração atual, e, para chegar a um mínimo na hipersuperfície, o Quasi-Newton adota uma estratégia em que a Hessiana inicial é construída para ser positivamente definida. Assim, no início da otimização a Hessiana não é necessariamente a mais precisa mas, seguramente,

positiva. No decorrer do processo de otimização, alguns algoritmos permitem melhorar a aproximação da Hessiana a cada passo, com base nos gradientes que são calculados exatamente, mas, sempre forçando, caso necessário, para que H seja positiva. E além do mais, há também a possibilidade de o inverso da matriz Hessiana ser calculado diretamente, poupando assim o esforço computacional para a sua inversão.

Uma molécula isolada tem a sua hipersuperfície de energia definida exclusivamente pelas energias eletrônica e de interação núcleo-núcleo. Quando colocada em meio, a interação soluto-sovente modifica completamente essa hipersuperfície. O principal aspecto é a dimensionalidade, que alcança a ordem de 10^{23} . Um ponto de mínimo nessa hipersuperfície não corresponderá apenas a uma conformação ótima da molécula de interesse, mas também de todas as moléculas do solvente. Para acessar apenas a molécula de interesse, é preciso então projetar estatisticamente essa hipersuperfície de 10^{23} dimensões numa hipersuperfície de $3N - 6$ dimensões. Como os núcleos são tratados classicamente, então essa projeção é feita segundo a estatística de Maxwell-Boltzmann. Na prática, a projeção consiste em integrar sob todos os possíveis valores que as coordenadas do solvente podem assumir mantendo fixas as $3N - 6$ coordenadas do soluto.

No ensemble NVT, a função potencial $A(N, V, T)$, a energia livre, é uma função da soma sobre todos os estados do sistema com N , V e T fixos:

$$A = -k_B T \ln Z(N, V, T), \quad (2.16)$$

onde,

$$Z = \int e^{-\beta H(\vec{P}, \vec{Q})} d\vec{P} d\vec{Q}. \quad (2.17)$$

Designando por $\vec{R} = \{\vec{R}_{\text{soluto}}, \vec{R}_{\text{solvente}}\}$ o conjunto de coordenadas do sistema soluto-solvente, e por \vec{R}_0 uma configuração arbitrária fixa do soluto, a soma sobre todos os estados do sistema com N , V , T e \vec{R}_0 fixos pode ser escrita na forma

$$Z(\vec{R}_0) = \int e^{-\beta H(\vec{P}, \vec{R})} \delta(\vec{R}_{\text{soluto}} - \vec{R}_0) d\vec{P} d\vec{R}. \quad (2.18)$$

Tomando a derivada parcial da nova função $A(N, V, T, \vec{R}_0)$ em relação as coordenadas \vec{R}_{soluto} do sistema, mantendo fixas as coordenadas do soluto, mostra-se que o gradiente da energia livre com respeito as coordenadas de todos os átomos do soluto é igual a média de ensemble do negativo das forças sobre todos os átomos do soluto [2]:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \vec{R}_{\text{soluto}}} \right)_{\vec{R}_0} = \left\langle \frac{\partial U}{\partial \vec{R}_{\text{soluto}}} \right\rangle_{\vec{R}_0}, \quad (2.19)$$

onde $U = U_{\text{soluto}} + U_{\text{soluto-solvente}}$.

A partir do gradiente de U , após algumas manipulações matemáticas, a matriz Hessiana \mathbf{H} pode ser escrita na forma:

$$\mathbf{H} = \langle \nabla \nabla U \rangle - \beta (\langle \nabla U \nabla U^T \rangle - \langle \nabla U \rangle \langle \nabla U \rangle^T). \quad (2.20)$$

Numa primeira aproximação, considerando que as forças atômicas não apresentam grandes flutuações, então a matriz \mathbf{H} pode ainda ser simplificada para:

$$\mathbf{H} \approx \langle \nabla \nabla U \rangle. \quad (2.21)$$

Uma vez obtidos gradiente e hessiana, métodos de otimização como o Quasi-Newton podem ser aplicados normalmente, permitindo assim a otimização geométrica do soluto em meio. Nesse ínterim, a hipersuperfície de energia a ser explorada recebe a denominação de hipersuperfície de energia livre, mais complexa do que a hipersuperfície de um molécula isolada, e com regiões para serem exploradas ainda mais “desertas” e desconhecidas. No processo de busca por um mínimo em uma hipersuperfície de energia livre, parte-se de algum ponto inexplorado da hipersuperfície, e então, fazendo cálculos de gradiente e hessiana da energia U busca-se a cada passo de otimização por um ponto que esteja mais próximo do mínimo de energia, e portanto, da conformação de equilíbrio.

SIMULAÇÃO CLÁSSICA

O estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de sistemas em fase líquida ainda é um tema relativamente complexo, o número de partículas (átomos ou moléculas) que compõe o líquido é sempre muito grande, N da ordem de 10^{23} , e as configurações possíveis dessas partículas encontram-se em um espaço multidimensional de $6N$ dimensões ($3N$ dimensões de posição + $3N$ dimensões de momento). Neste contexto, torna-se indispensável o uso de técnicas computacionais aliadas às técnicas mecânico-estatísticas. Este capítulo trata do método de Monte Carlo (MC), da função de distribuição radial e da função de autocorrelação da energia.

3.1 Introdução

Em mecânica estatística do equilíbrio, as propriedades de sistemas moleculares são fornecidas por médias ponderadas, da forma:

$$\langle f \rangle = \int f(\vec{X}) P(\vec{X}) d\vec{X} \quad (3.1)$$

onde f é a propriedade de interesse, P é a distribuição de probabilidades no ensemble desejado (NVT, NPT, entre outros) e atribuída a algum ponto \vec{X} do hiperespaço de fase. No ensemble NVT, por exemplo, P é da forma

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

onde $\beta = 1/k_B T$, k_B é a constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{23}$ J/K), T a temperatura e

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

a função de partição canônica.

Quando a Hamiltoniana H do sistema é separável em \vec{R} e \vec{P} , então a função de partição canônica pode ser escrita em termos de uma parte configuracional e outra

cinética. Para sistemas representados por Hamiltonianas da forma

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

a função de partição no ensemble NVT é dada simplesmente por

$$Z(N, V, T) = \int e^{(-\beta U(\vec{R}))} d\vec{R} \int e^{(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i})} d\vec{P}. \quad (3.5)$$

Se a propriedade de interesse for, por exemplo, a Energia E total de um sistema com N partículas a uma temperatura T e volume N , então, a equação 3.7, para um sistema com n graus de liberdade, leva a equação 3.6, um resultado conhecido por princípio da equipartição da energia.

$$\langle E \rangle = \frac{n}{2} N k_B T + \langle U \rangle \quad (3.6)$$

Como consequência desse princípio, qualquer propriedade f , cuja dependência em \vec{P} possa ser colocada em termos de energia cinética, é reduzida a uma constante multiplicada por $k_B T$. E então, é fácil ver que

$$\langle f \rangle_{\text{NVT}} = \frac{\int f(\vec{R}) e^{-\beta U(\vec{R})} d\vec{R}}{\int e^{(-\beta U(\vec{R}))} d\vec{R}}. \quad (3.7)$$

Donde as grandezas termodinâmicas podem ser escritas em termos apenas das coordenadas do sistema. Para outros ensembles consultar [62].

No estudo de sistemas de muitos corpos, há duas técnicas conhecidas capazes de reproduzir a distribuição de probabilidades do ensemble: o método de Monte Carlo (MC) e a Dinâmica Molecular (MD). O método MC é conhecido por utilizar amostragens aleatórias (randômicas) para estudar problemas determinísticos. A cinética de que trata o MC é do tipo estocástica, ou seja, configurações sucessivas não são necessariamente consecutivas ou próximas temporalmente. Isso difere o método MC da Dinâmica Molecular, que gera configurações determinísticas através de trajetórias calculadas pela mecânica newtoniana. Assim, a vantagem da DM é que ela obedece a uma evolução temporal, permitindo o cálculo de propriedades que dependam do tempo, o que é impossível via MC, mas apresenta a desvantagem do alto custo computacional exigido para o cálculo das forças sobre os átomos a cada passo da simulação. A generalidade do método MC atende desde as necessidades mais básicas até as mais avançadas no estudo de sistemas moleculares, permitindo calcular valores precisos de propriedades termodinâmicas e estruturais de líquidos.

3.2 Monte Carlo Clássico

O método Monte Carlo Clássico, desenvolvido no início da década de 50 [63] é especialmente útil para a resolução de integrais multidimensionais, como as da equação 3.7. Por meio da aproximação dessas integrais para somas sobre um número M de pontos que são gerados de forma aleatória no espaço de configurações, o valor médio de um propriedade f no ensemble NVT, por exemplo, se reduz a

$$\langle f \rangle_{\text{NVT}} = \frac{\sum_{i=1}^M f(\vec{R}_i) e^{-\beta U(\vec{R}_i)}}{\sum_{i=1}^M e^{-\beta U(\vec{R}_i)}}. \quad (3.8)$$

onde R_i representa a i -ésima configuração do sistema.

As configurações que participam da média podem ser escolhidas de forma totalmente aleatória ou segundo algum critério de relevância. Na generalidade, a equação 3.9 pode ser reescrita em termos de uma probabilidade arbitrária $P(\vec{R})$ [64], na forma:

$$\langle f \rangle_{\text{NVT}} = \frac{\sum_{i=1}^M f(\vec{R}_i) e^{-\beta U(\vec{R}_i)} / P(\vec{R})}{\sum_{i=1}^M e^{-\beta U(\vec{R}_i)} / P(\vec{R})}. \quad (3.9)$$

Essa probabilidade irá definir quais configurações poderão participar do cálculo da média. Na amostragem simples, por exemplo, todas as configurações geradas têm o mesmo peso estatístico, ou seja, $P(\vec{R}) = \text{cte}$.

Para sistemas muito complexos e de entropia elevada, a amostragem simples não é recomendada, porque seria necessário um número muito grande de configurações para gerar um ensemble estatisticamente relevante. No contexto da mecânica molecular, a solução de problemas desse tipo passa pela percepção de que nos processos de interação molecular há situações limite que pouco contribuem para a energia total do sistema. Regiões de potencial associadas a moléculas muito afastadas ou demasiadamente próximas entre si podem ser inclusive ignoradas.

A eficiência do método MC é relativamente maior quando são evitadas regiões pouco expressivas, proibitivas ou onde o potencial de interação é nulo. Computacionalmente isso pode ser resolvido de diferentes formas, e uma delas foi proposta por Metropolis e col. [63]. Em 1953, Metropolis sugeriu que a probabilidade $P(\vec{R})$ fosse tomada como sendo a própria probabilidade do ensemble. No ensemble NVT, por exemplo, $P(\vec{R}) = e^{-\beta U(\vec{R})}$. Com essa aproximação, o valor médio de uma propriedade f no ensemble NVT é dado simplesmente por

$$\langle f \rangle_{\text{NVT}} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f(\vec{R}_i). \quad (3.10)$$

A escolha de pontos no espaço de configurações verdadeiramente representativos para os cálculos das médias de propriedades do sistema deve requerer que tais pontos

pertençam a regiões termodinamicamente mais prováveis. Então, uma forma de prever se a evolução do sistema de uma configuração \vec{R}_i para uma configuração \vec{R}_j é ou não favorável é medida por uma probabilidade de evolução. Essa probabilidade não depende da Lei dinâmica que descreve o comportamento físico e permite construir uma trajetória de pontos no espaço de configurações. Esse processo é conhecido pelo nome de processo de Markov [65], e é definido pela especificação de uma matriz de transição W cujos elementos w_{ij} fornecem a probabilidade do sistema evoluir de uma configuração \vec{R}_i para uma configuração \vec{R}_j , $w(\vec{R}_i \rightarrow \vec{R}_j)$. As propriedades satisfeitas pela matriz de transição W encontram-se bem discutidas na referência [66].

No processo de Markov define-se um esquema que mede a probabilidade de que o sistema evolua de uma configuração para outra em termos da razão entre a probabilidade do sistema ir de \vec{R}_i para \vec{R}_j e a probabilidade de ir de \vec{R}_j para \vec{R}_i . Isso garante que a probabilidade de transição dependerá apenas da diferença de energia entre as duas configurações e não mais da função de partição do sistema. Para o ensemble NVT essa razão fornece

$$\frac{w_{ij}}{w_{ji}} = \frac{e^{-\beta U(\vec{R}_j)}}{e^{-\beta U(\vec{R}_i)}} = e^{-\beta \Delta U} \quad (3.11)$$

Um sistema de moléculas (líquido) pode ser representado por uma célula de referência contendo N moléculas na densidade desejada e sujeita a condições de contorno periódicas, isto é: infinitas células réplicas emparelhadas contendo moléculas imagens que se movimentam em sincronia com as moléculas de referência. A configuração inicial na célula de referência é gerada de acordo com a distribuição de Boltzmann, a partir daí novas configurações vão sendo geradas e testadas segundo os critérios do algoritmo de Metropolis. Se a configuração j tem uma energia menor que a configuração i , então o movimento é aceito e uma nova configuração é gerada. Se a diferença de energia for positiva, então gera-se um número aleatório p pertencente ao intervalo $(0,1)$ e testa se $p < e^{-\beta \Delta U}$. Caso p seja menor, a nova configuração é aceita, caso contrário deve-se gerar uma nova configuração. Dessa forma, um conjunto de configurações escolhidas com o peso estatístico correto são acumuladas em um banco de dados, e propriedades do sistema são então expressas como médias aritméticas simples, na forma da equação 3.10.

3.3 Função de distribuição radial

A função de distribuição radial, RDF, $G(r)$, também conhecida por função de distribuição de pares, representa a probabilidade de que um dado sítio de interação do sistema seja encontrado em relação a outro sítio radialmente disposto a uma distância r do primeiro. Dividindo o espaço em camadas esféricas de espessura dr e centradas num sítio de referência, é possível computar o número de sítios $dn(r)$ até uma distância $r + dr$ da

referência como sendo o produto $\rho G(r)4\pi r^2 dr$, onde ρ representa a densidade do sistema. A integral em dr desse produto até uma certa distância r fornece o número de sítios de interação $n(r)$ que se distribuem ao redor do sítio de referência dentro de uma esfera de raio r centrada no mesmo, Equação 3.12. Na Figura 3.1 está uma representação da distribuição espacial de sítios de interação em um líquido homogêneo.

$$n(r) = 4\pi\rho \int_0^r G(r)r^2 dr \quad (3.12)$$

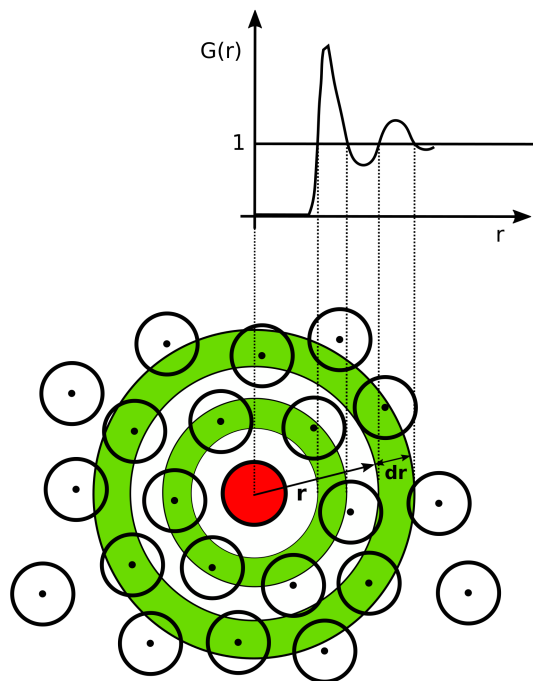


Figura 3.1: Representação bidimensional da estrutura de um líquido homogêneo.

A função $G(r)$ pode ser obtida tanto teoricamente quanto experimentalmente. Teoricamente a $G(r)$ é obtida a partir da integração da função de distribuição do ensemble em todas as coordenadas espaciais, com exceção apenas daquelas referentes ao par de sítios de interesse. No ensemble NVT, para um par de sítios 1 e 2, a função $G(r)$ tem a forma [65]:

$$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z} \int e^{-\beta U(\vec{R})} d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \cdots d\vec{r}_N \quad (3.13)$$

Experimentalmente, há duas técnicas bem conhecidas que podem ser utilizadas para a obtenção da RDF, são elas: difração de nêutrons e difração de raios-X [67].

3.4 Função de autocorrelação da energia

Em simulações clássicas MC é desejado que as configurações geradas para representar o sistema em um dado ensemble, sejam o mais descorrelacionadas possível. Isso significa: obter configurações com o menor grau de semelhança mas que representem bem o sistema simulado. Nesse contexto, a função de autocorrelação da energia é comumente adotada como um dos parâmetros responsáveis por medir o grau de descorrelação estatístico entre configurações geradas por uma dada simulação. Denotada por $C(i)$, a função de autocorrelação da energia é matematicamente definida sob a forma [68]:

$$C(i) = \frac{\sum_l (U_l - \langle U \rangle)(U_{l+i} - \langle U \rangle)}{\sum_l (U_l - \langle U \rangle)^2}, \quad (3.14)$$

onde U_l é a energia da configuração l e U_{l+i} é a energia da configuração gerada depois de i passos MC.

Em processos Markovianos, C_i apresenta um comportamento exponencial e, na forma da Equação 3.15 representa a correlação estatística entre configurações que encontram-se separadas por i passos MC.

$$C(i) = \sum_i c_i e^{-i/\tau_i}. \quad (3.15)$$

Nessa forma, se $i = 0$ logo $C(i) = 1$, o que representa correlação estatística máxima. A correlação entre duas configurações será portanto tão menor quanto maior for o número de passos MC que as separam. No limite em que a correlação é mínima, o intervalo de correlação τ é matematicamente definido por

$$\tau = \int_0^\infty C(i) di \quad (3.16)$$

Em simulações de líquidos moleculares, a função $C(i)$ é comumente ajustada por meio de duas exponenciais negativas

$$C(i) = c_1 e^{-i/\tau_1} + c_2 e^{-i/\tau_2}. \quad (3.17)$$

Logo, o intervalo de correlação $\tau = c_1 \tau_1 + c_2 \tau_2$. Do ponto de vista teórico, seria ideal que durante uma simulação fossem geradas configurações infinitamente descorrelacionadas, $i = \infty$, mas na prática isso é impossível de ser realizado. Em cálculos típicos de MC, adota-se um intervalo de correlação da ordem de 2τ , o que em geral, permite a obtenção de um conjunto de configurações com correlação estatística abaixo de 20% [66].

METODOLOGIA

As moléculas DMACA e Phenol Blue foram estudadas isoladamente (fase gasosa) e na presença de diferentes meios (fase solvente). Nas duas condições, desenvolveu-se um trabalho de otimização da estrutura conformacional e eletrônica dessas moléculas com o objetivo inicial de obter as conformações de mínima energia. Na sequência seguiram outros estudos, relacionados principalmente a espectros de absorção e efeitos do meio nos deslocamentos solvatocrômicos das principais transições eletrônicas. As informações metodológicas de como se desenvolveu os processos de otimização e os cálculos espectrais constituem o objetivo deste capítulo.

4.1 Otimização em fase gasosa

O estudo teórico de moléculas é quase sempre iniciado a partir de algum processo de otimização geométrica em fase gasosa. Em sequência a uma otimização qualquer, normalmente seguem cálculos de propriedades estruturais, eletrônicas, espectroscópicas, elétricas, magnéticas, etc. Mas, de fato, a otimização de geometria, é quase sempre o estágio inicial em pesquisas de cunho teórico-computacional em Física Molecular. Em outros estudos, a otimização de geometria em fase gasosa serve como passo inicial para outros processos de otimização, que podem ocorrer, por exemplo, na presença de algum solvente.

Em fase gasosa, as otimizações de geometria foram iniciadas com o método Hartree-Fock e base cc-pVDZ, e sofisticadas até o nível MP2/aug-cc-pVTZ para o DMACA e MP2/(aug)-cc-pVTZ para o Phenol Blue, onde o termo “aug” entre parênteses indica que apenas os átomos pesados (C, N e O) foram tratados com funções difusas.

Nas otimizações de fase gasosa, os valores de força máxima e força média foram reduzidos abaixo do limiar de $4,5 \cdot 10^{-4}$ Hartree/Bohr (u.a.) e $3,0 \cdot 10^{-4}$ u.a. respectivamente. Já os deslocamentos máximo e médio foram assegurados abaixo do limiar $1,8 \cdot 10^{-3}$ Bohr e $1,2 \cdot 10^{-3}$ Bohr respectivamente. As geometrias otimizadas do DMACA e do Phe-

mol Blue estão associadas a frequências harmônicas positivas, correspondendo portanto a geometrias de mínima energia.

4.2 Otimização em fase solvente

Nesta etapa, a otimização de geometria foi realizada com os efeitos do meio, a partir de dois modelos: um contínuo (PCM) e um discreto. O modelo contínuo foi utilizado apenas a título de teste. De fato, este trabalho foi fundamentalmente desenvolvido com base em uma metodologia em que o solvente é tratado discretamente, no seu detalhe atomístico. A metodologia tem sido denominada ASEC-FEG, em que a interação soluto solvente é estabelecida por meio de um campo médio gerado pelo solvente (ASEC), e a otimização se dá na hipersuperfície de energia livre do solvente. A otimização geométrica em meio, aqui tratada como simulação, é dividida em estágios bem definidos.

(a) Definição do sistema a ser simulado

Do soluto: conformação

O soluto, a parte mais importante da simulação, deve ter geometria e cargas bem definidas no início da simulação. Seja por meio de uma otimização prévia na fase gasosa, por meio de informações empíricas ou por meio de uma simulação anterior, é preciso fornecer à simulação uma conformação inicial. Neste estudo, todas as simulações tiveram a priori, como ponto de partida, as conformações de fase gasosa. Todavia, levantada a hipótese da possível existência de uma conformação Zwitteriônica do DMACA e do Phenol Blue em meio, optou-se por testar essa hipótese por meio de simulações em água, em que as conformações iniciais foram construídas para se assemelharem às respectivas formas Zwitteriônicas.

Do solvente: caixa de simulação

Define-se inicialmente as condições termodinâmicas em que ocorrerá a simulação: número de moléculas, temperatura e pressão ou densidade. Nas simulações aqui realizadas, o número de moléculas do soluto (DMACA ou Phenol Blue) foi escolhido como sendo igual a 1, para produzir um ambiente em que o soluto estivesse bastante diluído. O número de moléculas do solvente foi selecionado para assegurar uma camada de solvente no entorno do soluto com uma espessura de aproximadamente 12 Å, a partir da qual interações dipolares já não devem mais produzir efeitos relevantes. A temperatura e a pressão foram selecionadas em 298,15 K e 1 atmosfera. Na Figura 4.1 é apresentado o modelo de caixa de simulação que foi adotado.

Trata-se portanto de uma caixa cúbica, que satisfaz a condição:

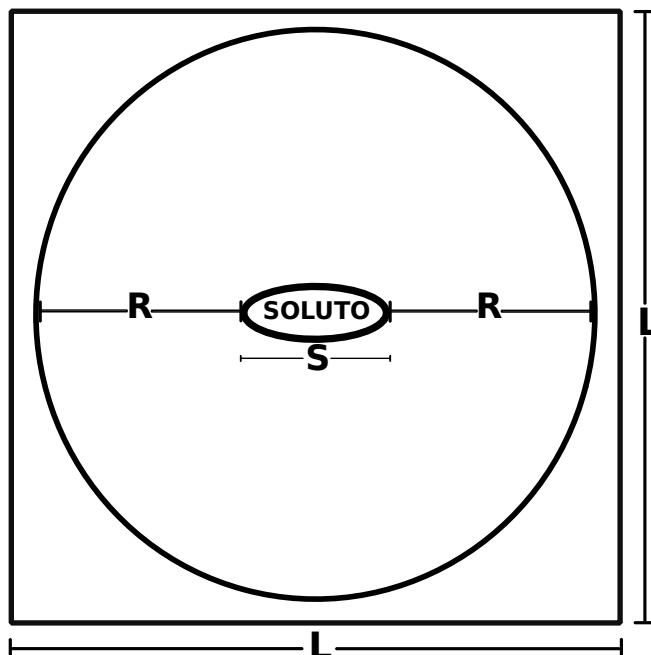


Figura 4.1: Representação bidimensional da caixa de simulação.

$$L \geq 2R + S, \quad (4.1)$$

onde $R \cong 12 \text{ \AA}$, e $S = 10,9 \text{ \AA}$ no DMACA e $S = 11,9 \text{ \AA}$ no Phenol Blue.

Para se ter uma idéia do número de moléculas de solvente utilizado em cada simulação, nas simulações do DMACA em ciclohexano, acetonitrila e água, esse número foi de 200, 560 e 1500 moléculas de solvente respectivamente.

(b) Escolha de um campo de força para a simulação

Neste estudo, a interação entre as moléculas do sistema foi tratada por um potencial de Lennard-Jones-Coulomb. Os parâmetros ε e σ dos solutos foram extraídos do campo de força OPLS-AA [69], que traduzido do inglês “Optimized Potentials for Liquid Simulations - All Atom” trata-se de um campo de força capaz de reproduzir as energias conformacionais e propriedades de líquidos orgânicos. Nesse campo de força, os átomos de hidrogênio próximos a carbonos são tratados explicitamente, diferente do OPLS-UA que trata hidrogênios ligados a carbonos de forma implícita para reduzir o custo computacional. Já os termos de carga do soluto, no primeiro passo de simulação, foram obtidos por meio de um cálculo MK sobre a geometria alvo da simulação.

Dessa maneira, todos os átomos do DMACA e do Phenol Blue foram tratados como sítios de carga e de Lennard-Jones, com carbonos, nitrogênios, oxigênios e hidrogênios representados por parâmetros ε e σ fornecidos pelo campo de força OPLS-AA. Na

Tabela 4.1 estão apresentados os sítios de interação de Lennard-Jones do DMACA e do Phenol Blue adotados.

Tabela 4.1: Parâmetros Lennard-Jones do DMACA e do Phenol Blue segundo o campo de força OPLS-AA.

DMACA			Phenol Blue		
	ε (kcal/mol)	σ (Å)		ε (kcal/mol)	σ (Å)
C(Benzeno)	0,070	3,55	C(Benzeno)	0,070	3,55
H(Benzeno)	0,030	2,42	H(Benzeno)	0,030	2,42
N	0,170	3,25	O	0,210	2,96
C(Dimetilamino)	0,060	3,50	N	0,170	3,25
H(Dimetilamino)	0,030	2,50	C(Dimetilamino)	0,060	3,50
C(Alceno)	0,076	3,55	H(Dimetilamino)	0,030	2,50
H(Alceno)	0,030	2,42			
C (Aldeído)	0,105	3,75			
O	0,210	2,96			
H(Aldeído)	0,015	2,42			

Já os parâmetros de Lennard-Jones-Coulomb utilizados para os solventes foram retirados de outras fontes. Na Tabela 4.2 estão apresentados os valores desses parâmetros, as constantes dielétricas (c.d.) de cada solvente, e as fontes de onde foram retirados. Na Figura 4.2 encontra-se ilustrações das moléculas dos solventes. Conforme pode ser verificado nas referências citadas, os parâmetros adotados estão associados a propriedades termodinâmicas em bom acordo com resultados experimentais, conferindo robustez aos potenciais utilizados neste estudo.

Tabela 4.2: Parâmetros Lennard-Jones-Coulomb utilizados nas simulações do DMACA e do Phenol Blue em meio.

Solvente	Átomos	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)	q(e)	c.d.
Ciclohexano (CHN) [70]	C	0,066	3,5	-0,12	2,02
	H	0,030	2,5	0,06	
Tolueno (TOL) [71]	C(Benzeno)	0,070	3,55	-0,115	2,37
	H(Benzeno)	0,030	2,42	0,115	
	CH ₃	0,170	3,80	0,115	
Clorofórmio (CFM) [72]	CH	0,2577	3,73400	0,55179	4,71
	Cl	0,2577	3,58871	-0,18393	
Diclorometano (DCM) [72]	CH ₂	0,3064	3,71813	0,40440	8,93
	Cl	0,3064	3,53079	-0,2022	
Acetona (ACT) [73]	C(Metil)	0,0659	3,5	-0,18	20,49
	C (O)	0,1049	3,75	0,47	
	O	0,2099	2,96	-0,47	
	H	0,0299	2,5	0,06	
Metanol (MET) [74]	CH ₃	0,207	3,775	0,265	32,61
	O	0,170	3,070	-0,700	
	H	0	0	0,435	
Acetonitrila (ACN) [75]	C(Metil)	0,0998	3,00	-0,577	35,69
	C (N)	0,0998	3,40	0,488	
	N	0,0998	3,30	-0,514	
	H	0,0200	2,20	0,201	
Dimetilsulfóxido (DMS) [76]	S	0,395	3,56	0,139	46,83
	O	0,280	2,93	-0,459	
	CH ₃	0,160	3,81	0,160	
Água (WAT) [77]	O	0,1550	3,1650	-0,8476	78,36
	H	0	0	0,4238	
Formamida (FOR) [78]	N	0,1700	3,25	-0,83	108,94
	H(N)	0	0	0,415	
	C	0,1050	3,75	0,34	
	O	0,2100	2,96	-0,46	
	H	0,0380	2,75	0,12	
N-Metilformamida (NMF) [79]	C(Metil)	0,050	3,2	0,105	181,56
	H(Metil)	0,017	2,35	0,060	
	N	0,140	3,25	-0,700	
	H(N)	0	0	0,415	
	C(O)	0,105	3,75	0,340	
	H(C)	0,038	2,75	0,120	
	O	0,210	2,96	-0,460	

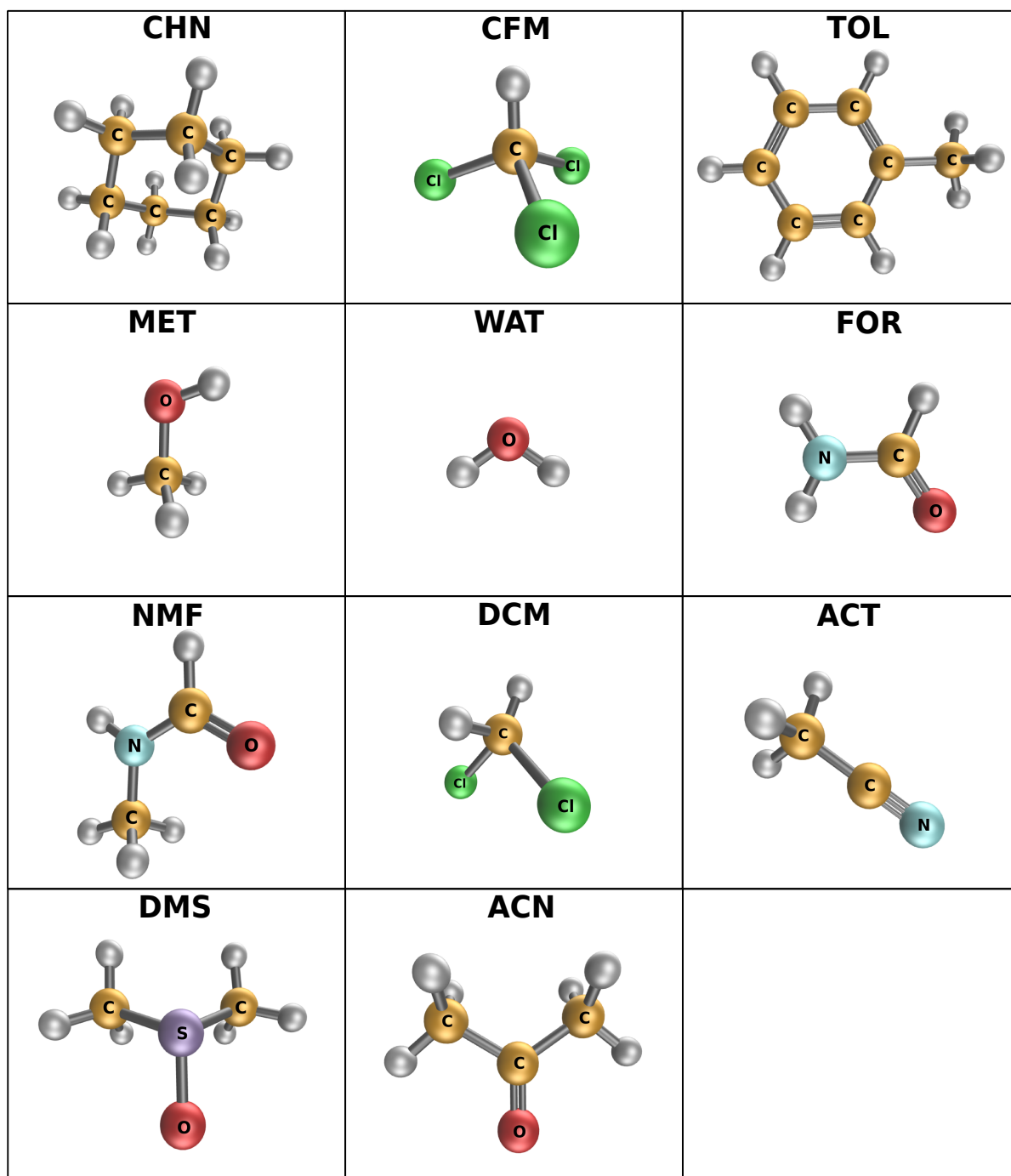


Figura 4.2: Moléculas utilizadas como solventes nas simulações do DMACA e do Phenol Blue.

(c) A otimização em si - o programa Diceplayer

Com a caixa de simulação e o campo de força definidos, passa-se à simulação, que pode ser compreendida em três partes fundamentais:

(i) Simulação de Monte Carlo e construção do ASEC

Na primeira parte, o sistema é submetido a uma simulação de Monte Carlo Metrópolis para a produção de algumas centenas de configurações estatisticamente descorrelacionadas. Nessa fase, utilizou-se o programa Dice. Como mostrado anteriormente, o programa Dice parte de uma configuração gerada aleatoriamente, realiza uma termalização NVT e outra NPT, para então entrar na fase de produção de configurações descorrelacionadas. Neste estudo, definiu-se o primeiro estágio de termalização com 70000 passos de MC (NVT), e o segundo estágio com 150000 passos de MC (NPT). Lembrando que, no programa Dice, um passo de MC é contabilizado quando todas as partículas do sistema são visitadas uma vez¹. Após a fase de termalização, a simulação de produção foi realizada com 200000 passos no ensemble NPT, salvando-se uma configuração a cada 2000 passos, acumulando-se assim um total de 400 configurações estatisticamente descorrelacionadas. Essas configurações foram então utilizadas para criar a média de ensemble do potencial eletrostático médio do solvente (ASEC).

(ii) Relaxação conformacional do soluto

Nesta etapa, o potencial médio gerado pelo ASEC é introduzido no Hamiltoniano eletrônico do soluto, para então realizar um cálculo de estrutura eletrônica com o objetivo de calcular os gradientes de energia e hessiana sobre cada átomo, permitindo assim a relaxação estrutural do soluto na hipersuperfície de energia livre correspondente. Esse cálculo foi realizado, utilizando o programa Gaussian 09, por meio do Método perturbativo MP2, com uma base aug-cc-pVTZ para o DMACA e (aug)-cc-pVTZ para o Phenol Blue. Assim, passando por esta parte da simulação, a molécula de interesse tem sua geometria relaxada pelas forças produzidas pelo solvente.

(iii) Relaxação das cargas do soluto

Feita a relaxação estrutural do soluto, parte-se então a um cálculo de cargas MK, também realizado no programa Gaussian 09 e com o mesmo método e conjunto de funções base adotado no cálculo anterior. Nessa etapa obtém-se cargas atômicas parciais para

1. Na verdade a escolha da molécula para transladar e rotacionar é aleatória. Mas, em média, todas as moléculas são visitadas um vez a cada passo de simulação.

representar a nova distribuição de cargas do sistema (nuclear e eletrônico). Com geometria e cargas atualizadas, segue-se num processo iterativo (i)-(ii)-(iii) que só é interrompido quando o sistema encontra um mínimo de energia na hipersuperfície de energia livre explorada.

Os critérios adotados para o término de uma simulação qualquer desse gênero se resumem em: obtenção da convergência de todos os parâmetros geométricos lineares e angulares (comprimentos de ligação, ângulos de toda espécie); obtenção da convergência do momento de dipolo; e tudo isso associado a forças máximas sobre o soluto inferiores a no máximo $30 \cdot 10^{-4}$ u.a. Uma ilustração desse processo auto-consistente é apresentado na Figura 4.3.

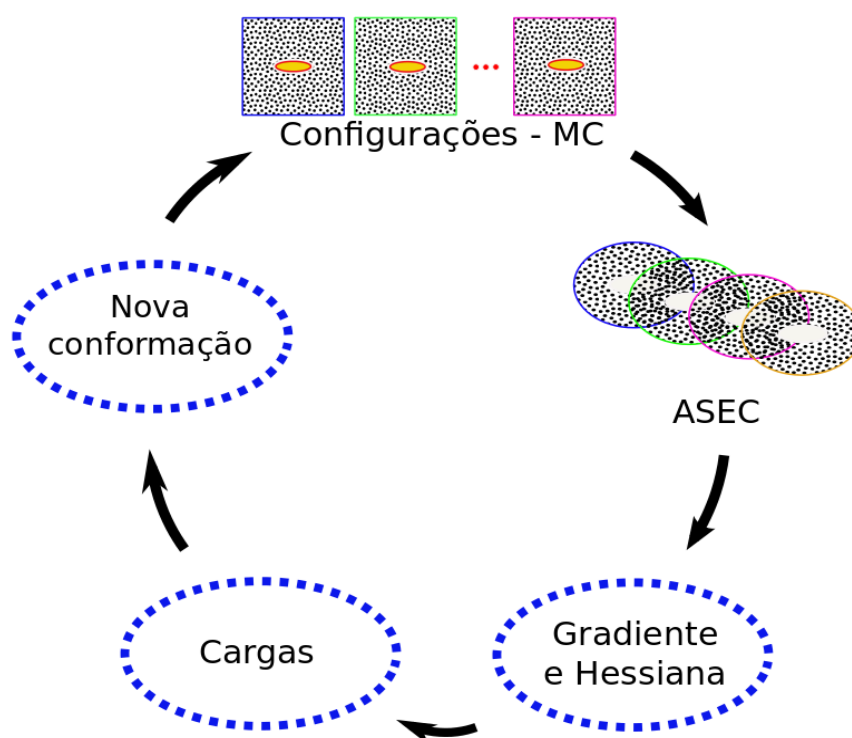


Figura 4.3: Ilustração da simulação

O programa Diceplayer, desenvolvido pelo Prof. Dr. Herbert C. Georg, é uma interface computacional escrita em linguagem Perl entre o programa de Monte Carlo Dice e os programas Gaussian e Molcas. O Diceplayer é principalmente responsável pelo gerenciamento de cada parte da simulação. Na execução do programa Dice, dentro dos limites possíveis, o Diceplayer paraleliza toda a produção de configurações, permitindo que cada processador, execute o programa DICE de forma independente. A simulação pode ser executada por exemplo com 4 processadores, e então, em cada processador o programa Dice partirá de uma configuração aleatória, e portanto, diferente das configurações de partida dos outros processadores, para gerar parte das configurações que comporão o ensemble total. Além dessa vantagem, o programa Diceplayer gera automaticamente o conjunto de cargas pontuais que constituem o ASEC e conectando-se automaticamente ao

programa Gaussian ou Molcas, gerencia os cálculos subsequentes de relaxação geométrica e de cargas de forma direta. Portanto, a otimização é automatizada pelo programa Diceplayer.

4.3 Cálculos do espectro de absorção

Esta etapa do trabalho foi desenvolvida por meio do método TD-DFT, utilizando o funcional CAM-B3LYP. Os cálculos foram realizados no programa Gaussian 09, com um conjunto de funções base (aug)-cc-pVDZ. A definição do método e nível de cálculo resultou de um estudo comparativo prévio entre a TD-DFT e a teoria EOM-CCSD (bem referenciada por [80]) nos sistemas de interesse. Esse estudo levou em conta a utilização de diferentes funcionais da DFT (BHandH, BHandHLYP, CAM-B3LYP, B3LYP, entre outros) e conjuntos de funções base do tipo DZ e TZ. A combinação CAM-B3LYP/(aug)-cc-pVDZ foi a que resultou no melhor custo benefício, e em boa concordância com os resultados obtidos por EOM-CCSD, diferindo-se em, no máximo, 0,2 eV.

O espectro de absorção do DMACA foi explorado em dois níveis: (i) tratando o solvente apenas como cargas pontuais (ASEC); (ii) com a substituição das cargas pontuais na primeira vizinhança por moléculas explícitas. Já o Phenol Blue foi estudado apenas no nível (i).

No nível (i), os cálculos TD-DFT/CAM-B3LYP foram realizados para os últimos 5 passos de cada otimização (já no regime de convergência), e portanto, os valores de energia e intensidade que serão apresentados neste estudo correspondem a valores médios. No nível (ii), em que não houve a utilização do modelo ASEC, selecionou-se 100 configurações decorrelacionadas dentre as configurações que foram produzidas nos últimos 5 passos de otimização para cada solvente, sendo 20 em cada passo. Nessas configurações, explicitou-se as N moléculas de solvente mais próximas do DMACA, com N igual a 4, 8 e 20 moléculas de CHN, ACN e WAT, respectivamente. Esses números deveram-se apenas ao limite computacional que foi imposto para a realização dos 300 cálculos TD-DFT. Além do mais, o total de 100 configurações foi suficiente para obter a convergência das médias acumuladas de todas as transições encontradas no espectro do DMACA em meio.

Anterior aos cálculos do nível (ii), vale destacar que foi realizado um estudo prévio de saturação. Com um conjunto menor de configurações, extraídas do último passo de cada otimização do DMACA, fez-se cálculos TD-DFT/CAM-B3LYP explicitando-se, em ordem crescente do número de moléculas, as moléculas de solvente da vizinhança mais próxima. Em CHN, os testes foram realizados com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 moléculas explícitas. Em ACN, foram 2, 4, 6, 8, 10 e 12 moléculas explícitas. Em WAT, foram 5, 10, 15, 20 e 25 moléculas explícitas. Esse estudo permitiu limitar os estudos em água a 20 moléculas, já que a adição de 5 moléculas extras não produziram mudanças significativas em nenhuma das transições do espectro de absorção do DMACA nesse solvente. Nos outros solventes,

o estudo de saturação serviu para mostrar que o limite computacional estabelecido para esses meios não corresponde ao número necessário de moléculas de solvente para saturar os valores de energia e intensidade das principais transições. Nesse ínterim, o estudo de saturação forneceu correções para as transições obtidas nos cálculos com 100 configurações para CHN e ACN. Nos resultados, os valores de (ii) corrigidos serão reportados como (iii).

ESTRUTURA CONFORMACIONAL E ELETRÔNICA DO DMACA

O p-dimetilamino cinamaldeído (ou 4-N,N-dimetilamino cinamaldeído, ou ainda 4-trans-N,N-dimetilamino cinamaldeído) conhecido por DMACA (Figura 5.1) é um composto orgânico constituído de 26 átomos e 94 elétrons (fórmula química: $C_{11}H_{13}NO$) com tamanho característico de 10,85 Å de comprimento e um peso molecular de 175,23 g/mol. Estruturalmente, pode ser visto como a junção de dois grupos moleculares conhecidos, o dimetilamino - doador de elétrons e o aldeído cinâmico ((2E) 3-fenil-prop-3-enal) - aceitador de elétrons, o que confere ao DMACA a categorização de molécula com grupo aceitador-doador de elétrons.

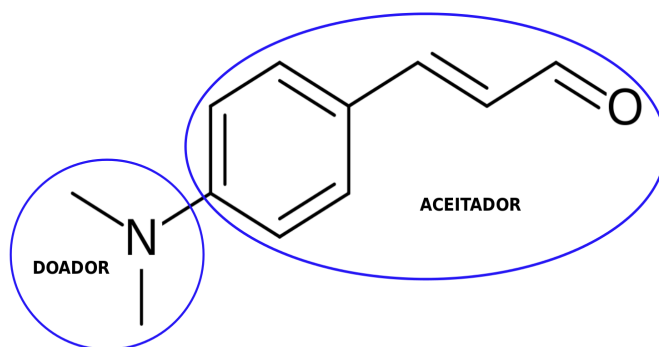


Figura 5.1: Ilustração dos grupos aceitador e doador do DMACA

Classificado como sonda de ambiente, o DMACA apresenta um espectro de absorção muito sensível à polaridade do meio [81] e também à sua viscosidade [82, 83]. Além do mais, é uma das estruturas conhecidas por apresentar o fenômeno da dupla fluorescência, ou seja, possui duas bandas de emissão [84, 85, 8]. Alguns estudos mostram que essa anomalia se deve a um mecanismo chamado Transferência de Carga Interna (ICT) cuja origem não está completamente compreendida, apesar das hipóteses existentes

[86, 87, 10, 88]. Dentre elas, a hipótese ICT por rotação (twist) do grupo amina, proposta por Rotkiewicz et al. [87] e chamada de TICT é atualmente a mais aceita.

Este capítulo destina-se à apresentação dos resultados relativos ao estudo do DMACA na fase gasosa e em meio. Na fase gasosa, apresentar-se-á a conformação otimizada do DMACA em nível MP2/(aug)-cc-pVTZ, a distribuição de cargas atômicas para essa conformação segundo o método MK e o espectro de absorção calculado via TD-CAM-B3LYP/(aug)-cc-pVDZ. Na fase solvente, explorar-se-á as conformações de equilíbrio do DMACA otimizado segundo a metodologia ASEC-FEG. Serão expostos os efeitos produzidos pela presença dos meios na estrutura conformacional do Phenol Blue e na sua distribuição de cargas atômicas (MK); uma análise da formação de ligações de hidrogênio; e os espectros de absorção do DMACA em meio, calculados com o mesmo método da fase gasosa e sofisticado a partir do estudo com moléculas explícitas.

5.1 Fase gasosa

Geometria otimizada

Em fase gasosa, o DMACA, na sua forma Neutra, apresenta uma conformação geométrica quase planar. Apenas o grupo dimetilamino que forma uma estrutura piramidal, escapa ao plano compartilhado pelos demais átomos. Os comprimentos de ligação e ângulos mais relevantes são apresentados na Tabela 5.1 e uma ilustração da molécula e dos parâmetros geométricos envolvidos seguem nas Figuras 5.2 e 5.3.

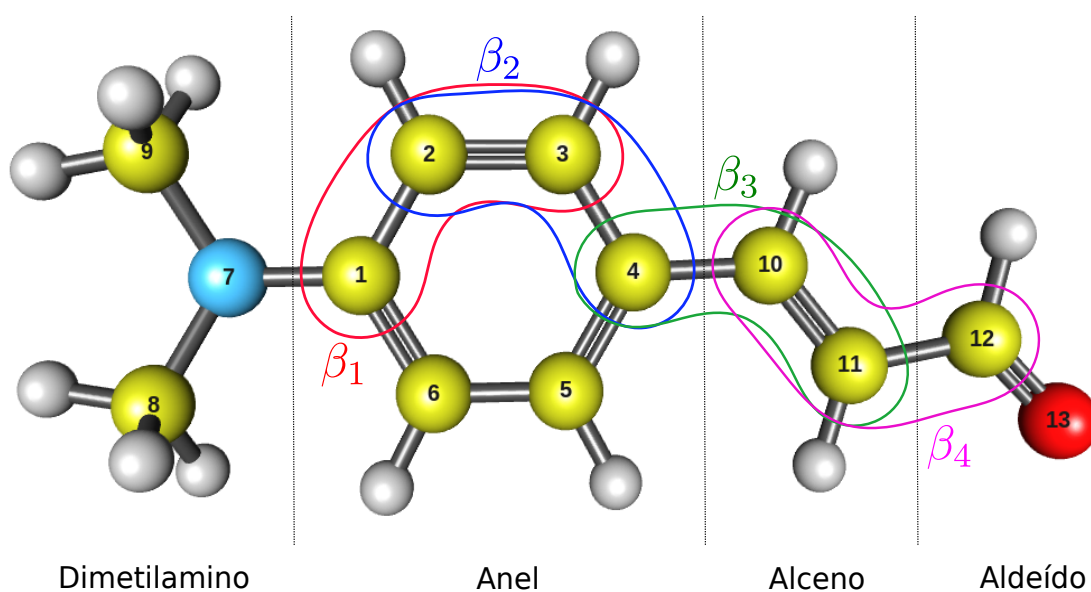


Figura 5.2: DMACA enumerado

Tabela 5.1: Comprimentos de ligação (\AA) e ângulos intramoleculares (grau) do DMACA em fase gasosa.

Parâmetros	GAS	Exp. [89]
$C_{12} - O_{13}$	1,223	1,204
$C_{11} - C_{12}$	1,458	1,430
$C_{10} - C_{11}$	1,351	1,320
$C_4 - C_{10}$	1,450	1,466
$C_3 - C_4$	1,401	
$C_4 - C_5$	1,403	
$C_1 - C_2$	1,409	
$C_1 - C_6$	1,413	
$C_2 - C_3$	1,387	
$C_5 - C_6$	1,385	
$C_1 - N_7$	1,381	
$N_7 - C_9$	1,450	1,374
$N_7 - C_8$	1,450	
$C_{11} - C_{12} - O_{13}$	124,7	
$C_4 - C_{10} - C_{11}$	127,6	
$C_8 - N_7 - C_{13}$	116,5	
α	30,3	
δ	1,0	

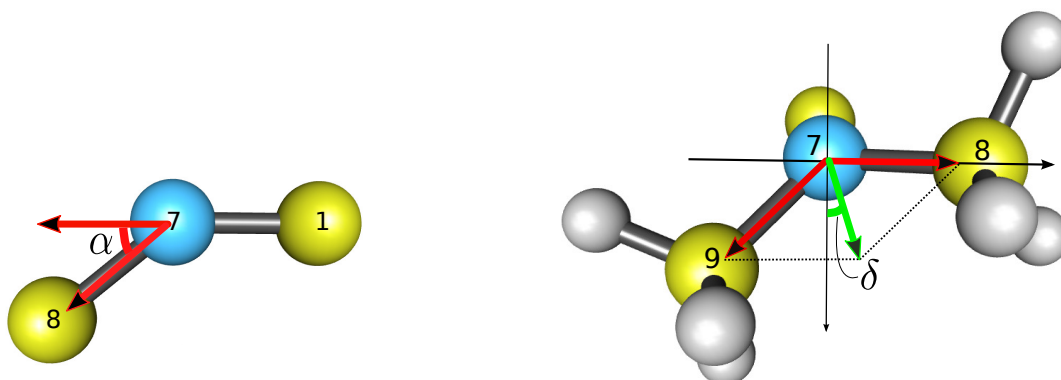


Figura 5.3: Ângulos de piramidalização (α) e de rotação (δ) do dimetilamino no DMACA

A Tabela 5.1 contém também valores experimentais para os comprimentos de ligação do DMACA. Obtidos por difração de raios X de cristais de DMACA, esses resultados mostram uma razoável concordância apenas para as ligações $C - O$ e $C - C$ da cadeia conjugada, já que o comprimento da ligação $N - C$ entre o anel e o nitrogênio do grupo dimetilamino se difere na ordem de décimos de angstroms do valor teórico. De qualquer forma, pelo fato de estarem associados a um meio cristalino, esses resultados são aqui reportados apenas para comparação.

Para o estudo conformacional do DMACA em meio, além dos comprimentos de

ligação e ângulos predefinidos, será útil a inclusão de um parâmetro geométrico baseado na diferença entre comprimentos de ligação, o BLA (Bond Length Alternation). Devido ao fato de o DMACA ser uma molécula assimétrica, faz-se útil a definição de quatro BLAs para o anel (β_1 , β_2 , β'_1 e β'_2) e outros dois para a cadeia conjugada (alceno) que conecta o anel ao aldeído (β_3 , β_4). O BLA β_1 , por exemplo, representa a diferença entre o comprimento da ligação $C_1 - C_2$ e a ligação $C_2 - C_3$. Algebricamente,

$$\beta_1 = r(C_1 - C_2) - r(C_2 - C_3); \quad (5.1)$$

$$\beta'_1 = r(C_1 - C_6) - r(C_6 - C_5); \quad (5.2)$$

$$\beta_2 = r(C_3 - C_4) - r(C_2 - C_3); \quad (5.3)$$

$$\beta'_2 = r(C_5 - C_4) - r(C_6 - C_5); \quad (5.4)$$

$$\beta_3 = r(C_4 - C_{10}) - r(C_{10} - C_{11}); \quad (5.5)$$

$$\beta_4 = r(C_{10} - C_{11}) - r(C_{11} - C_{12}). \quad (5.6)$$

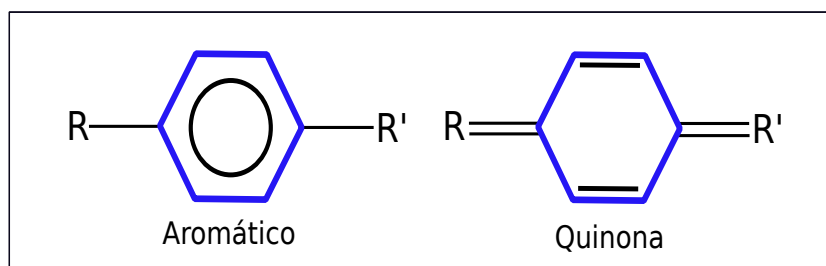


Figura 5.4: Ilustração de anéis tipo aromáticos e quinóide.

Ligações $C - C$ típicas tem comprimento de ligação em torno de $1,45 \text{ \AA}$ e ligações $C = C$ típicas têm por volta de $1,35 \text{ \AA}$. Consequentemente, anéis hidrocarbonetos do tipo quinóide (Figura 5.4) tem tipicamente BLAs próximos de 0,1 e anéis do tipo aromático tem BLAs próximos de zero. Em fase gasosa, os BLAs do DMACA assumem os valores apresentados na Tabela 5.2. Pelos números apresentados, os BLAs que envolvem o grupo alceno possuem valores em torno de 0,1, e isso significa que as ligações da cadeia conjugada são constituídas simples-dupla típicas. Já os BLAs do anel encontram-se mais próximos de zero, como consequência própria do caráter aromático do anel. Para mais, pela proximidade entre os valores dos BLAs com linha e sem linha percebe-se que a assimetria desse anel é relativamente baixa, e pode-se portanto traçar bem o comportamento da estrutura olhando apenas para os BLAs sem linha.

No estudo em fase solvente, esses e outros parâmetros foram monitorados em todos os passos de cada simulação até o regime de convergência, que segue detalhado na seção 6.2.

Tabela 5.2: BLAs do DMACA em fase gasosa

BLA	Valor (Å)
β_1	0,022
β'_1	0,028
β_2	0,014
β'_2	0,018
β_3	0,099
β_4	0,107

Cargas parciais

Na fase gasosa, as cargas parciais calculadas para o DMACA, por meio do método Merz-Kollman (MK), apresentam uma distribuição notoriamente bipolar, com dois pólos de cargas opostas. Os átomos do anel e do grupo dimetilamino, por exemplo, somam uma carga positiva, em unidades de carga elementar (e), de aproximadamente 0,29. Já os átomos do grupo alceno e do aldeído somam uma carga negativa próxima de $-0,29$. A Tabela 5.3 mostra essa distribuição de cargas para os quatro grupos de átomos definidos na Figura 5.2. À essa distribuição de cargas está associado um momento de dipolo de 7,2 Debye.

Tabela 5.3: Distribuição de cargas do DMACA em fase gasosa pelo método MK

Átomos	Carga (e)
anel	0,315
dimetilamino	$-0,027$
alceno	$-0,270$
aldeído	$-0,018$

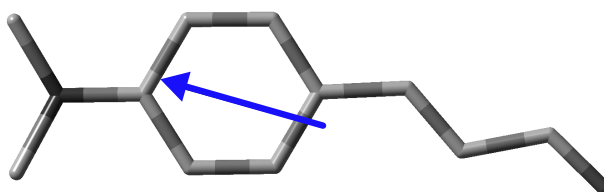


Figura 5.5: Vetor momento de dipolo do DMACA em fase gasosa.

De outro ponto de vista, essa distribuição de cargas está em acordo com o caráter doador do grupo dimetilamino, que apresenta-se com carga líquida positiva, e também com o caráter aceitador do aldeído cinâmico, que possui carga líquida negativa.

Espectro de absorção

Na literatura, não são conhecidos dados experimentais sobre o espectro de absorção do DMACA em fase gasosa. Teoricamente, os estados excitados mais relevantes, até 6 eV, calculados pelo método TD-CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ se caracterizam conforme os valores apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Estados excitados do DMACA em fase gasosa pelo método TD-CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ Na Figura 5.6 estão ilustrados os orbitais moleculares envolvidos.

Estado	Natureza	Orbitais	ΔE (eV)	λ (nm)	f
1	$n \rightarrow \pi^*$	H-1:L	3,77	329,27	2e-4
2	$\pi \rightarrow \pi^*$	H:L	3,97	312,04	0,88
3	$\pi \rightarrow \pi^*$	H:L+2	4,54	273,16	0,07
4	$\pi \rightarrow \sigma^*$	H:L+1	5,14	241,11	0,02
5	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-2:L	5,57	222,64	0,09
6	$\pi \rightarrow \pi^*$	H:L+3	5,61	221,15	0,04
7	$\pi \rightarrow \pi^*$	H:L+4	5,70	217,46	0,01
8	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-3:L	5,82	212,93	0,10

O espectro de absorção do DMACA encontra-se posicionado nas regiões próxima (315 a 380 nm), média (280 a 315 nm) e profunda (190 a 280 nm) do ultravioleta (UV). A primeira transição é do tipo $n \rightarrow \pi^*$, com energia de 3,77 eV, a única na zona do UV próximo, e que possui contribuição predominante da excitação H-1:L (H=Homo, L=Lumo), em que o orbital H-1 é formado principalmente pelos pares isolados do oxigênio. Contudo, é uma transição proibida por simetria, e por isso apresenta uma força de oscilador tão baixa. A segunda transição é uma $\pi \rightarrow \pi^*$, com energia de 3,97 eV, posicionada na região do UV médio, tem contribuição majoritária da excitação H:L, e está associada à banda de absorção mais intensa do DMACA.

As demais transições relevantes encontram-se na região do UV profundo. Há uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, com energia de 4,54 eV e contribuição preponderante da excitação H:L+2. Há uma transição $\pi \rightarrow \sigma^*$, com energia de 5,14 eV e caracterizada pela excitação H:L+1, porém, com baixa intensidade. Outras duas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ que merecem destaque correspondem ao quinto e oitavo estados, as duas possuem intensidades próximas e se diferem por apenas 0,25 eV. A de menor energia (5,57 eV) possui contribuição predominante da excitação H-2:L, e a de maior energia (5,82 eV) da excitação H-3:L. Essas duas últimas transições formam uma segunda banda, com intensidade mais baixa em relação à primeira, no espectro de absorção do DMACA em fase gasosa.

As transições referentes aos estados 6 e 7 ($\pi \rightarrow \pi^*$) não contribuem para o espectro de absorção do DMACA em fase solvente, sendo importantes apenas na fase isolada. Nessa fase, essas transições apresentam os mais altos orbitais de excitação, já que são caracterizadas por excitações H:L+3 e H:L+4 respectivamente.

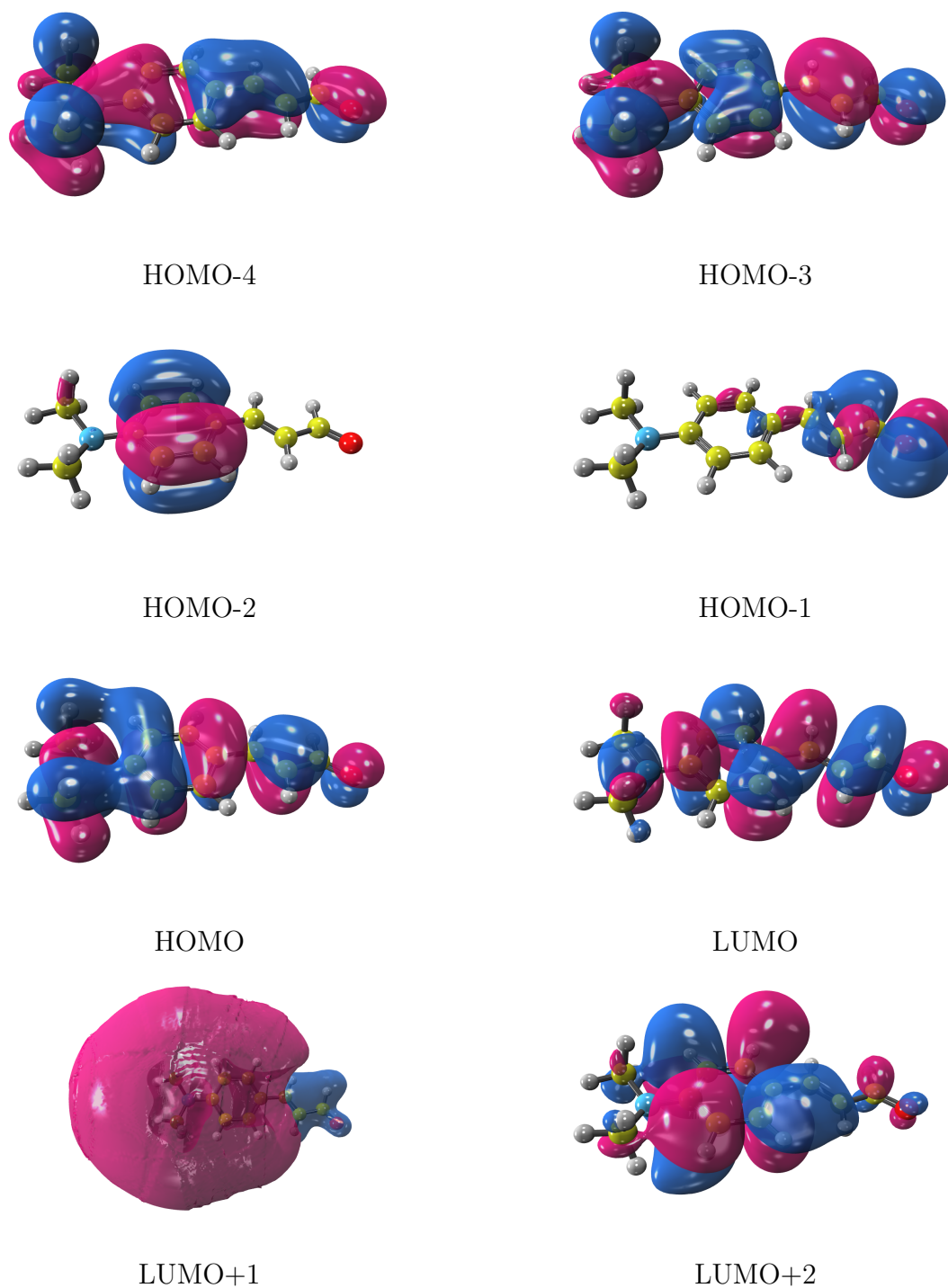


Figura 5.6: Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições do DMACA

5.2 Fase solvente

5.2.1 Geometria de equilíbrio

A busca por um mínimo em uma hipersuperfície de energia livre representa, do ponto de vista estrutural, encontrar uma conformação estável da molécula de interesse em um determinado meio. Nas otimizações do DMACA em ciclohexano e acetonitrila, as forças máxima e média alcançam um patamar abaixo de $10 \cdot 10^{-4}$ u.a. (Hartree/Bohr), a partir do qual passam a sofrer flutuações desprezíveis. Em água, a força média também flutua no mesmo patamar, e a máxima equilibra-se em torno de um valor um pouco mais alto ($\approx 20 \cdot 10^{-4}$ u.a.), que ainda assim é suficientemente baixo para estudos dessa natureza. Na Figura 5.7 estão apresentadas as forças máxima e média sobre os átomos do DMACA em ciclohexano, acetonitrila e água.

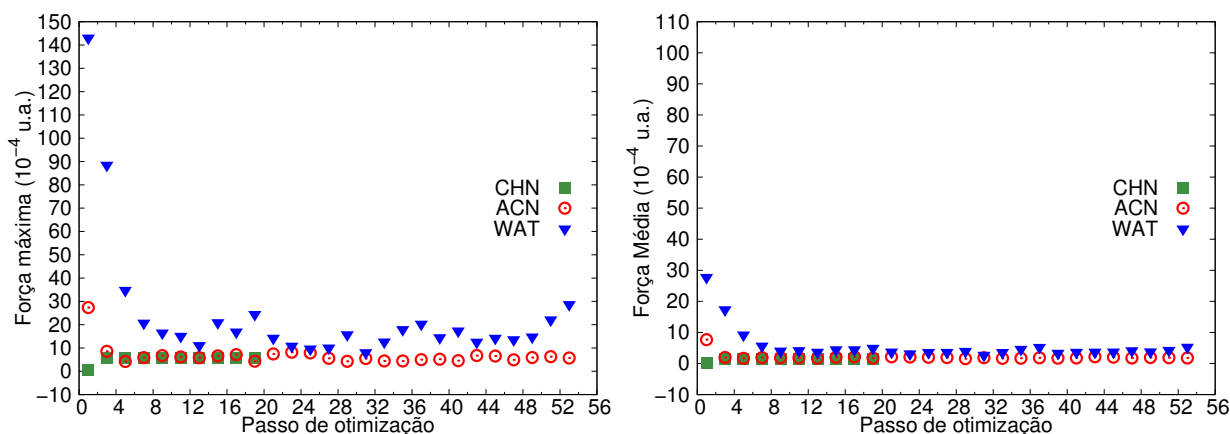


Figura 5.7: Forças internas máxima e média no DMACA em fase solvente.

Para obter os efeitos provocados pelos solventes na estrutura conformacional do DMACA, optou-se por observar as mudanças nos BLAs ($\beta_1, \beta'_1, \beta_2, \beta'_2, \beta_3, \beta_4$), nas ligações $C_1 - N_7$ e $C_{12} - O_{13}$, e nos ângulos α e δ . Na Figura 5.8 estão ilustrados $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ e β_4 para os três solventes em função dos passos de simulação. Uma vez que essas simulações tiveram como conformação inicial a de fase gasosa, o passo zero de otimização corresponde à geometria otimizada em fase gasosa.

Em ciclohexano, β_1 e β_2 sofrem pouca influência do meio e convergem para valores idênticos aos de fase gasosa, 0,022 e 0,014 Å respectivamente. Em acetonitrila, verifica-se um ligeiro aumento, com β_1 e β_2 indo a 0,027 e 0,018 Å. Na água, esse aumento é ainda mais expressivo, e β_1, β_2 vão a 0,033, 0,025 Å respectivamente. Os equivalentes β'_1 e β'_2 acompanham a mesma tendência, sem mostrar diferenças entre fase gasosa e ciclohexano, mas com valores maiores em acetonitrila e água. Os valores desses e de outros parâmetros se confere mais adiante na Tabela 5.5.

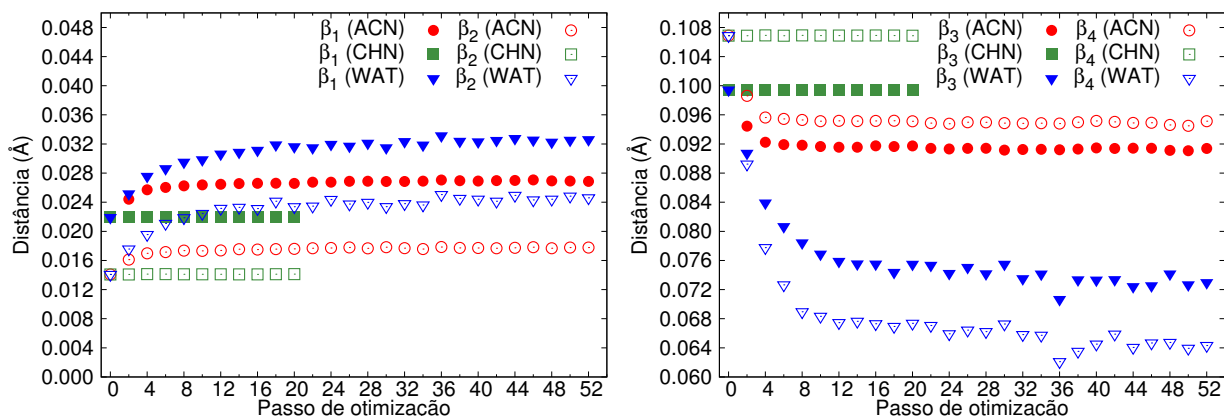


Figura 5.8: BLAs do DMACA em meio

Os BLAs β_3 e β_4 também demonstram a indiferença nas conformações do DMACA otimizado em ciclohexano e em fase gasosa, medindo respectivamente 0,099 Å e 0,107 Å nas duas fases. Em acetonitrila diminuem para 0,091 Å e 0,095 Å e, na água, onde novamente ocorre as maiores mudanças, reduzem para 0,073 Å e 0,064 Å respectivamente.

Nas ligações $C_1 - N_7$ e $C_{12} - O_{13}$ a pouca interferência do ciclohexano se repete. Apenas em acetonitrila e água ocorrem mudanças relevantes. Caracterizada como simples na fase gasosa, a ligação $C_1 - N_7$ tem o seu comprimento reduzido em 0,011 Å na acetonitrila e em 0,026 Å na água. Isso representa uma tendência dessa ligação em se transformar numa ligação dupla, embora essa tendência se concretize fracamente. O oposto ocorre com a ligação $C_{12} - O_{13}$, que se modifica em direção a uma ligação simples, com um aumento no seu comprimento de 0,012 Å em acetonitrila, e de 0,029 Å em água, como ilustra a Figura 5.9.

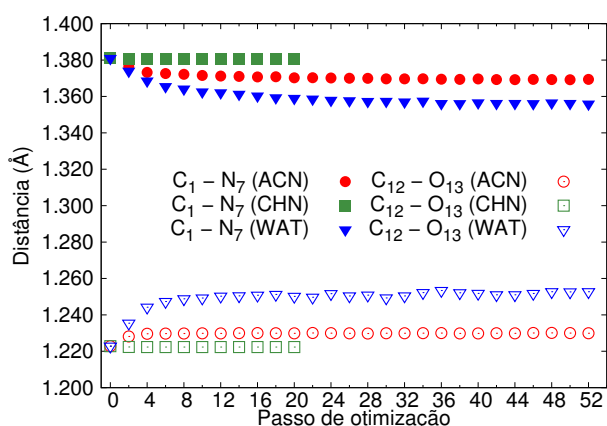


Figura 5.9: Comprimentos das ligações $C_1 - N_7$ e $C_{12} - O_{13}$

Dentre os parâmetros geométricos angulares, os ângulos $C_{11} - C_{12} - O_{13}$ e $C_4 - C_{10} - C_{11}$ pertencentes ao aldeído cinâmico não apresentam modificações expressivas, vindo a assumir os menores valores também na água. O ângulo de abertura do grupo aldeído, $C_8 - N_7 - C_9$, é muito parecido na fase isolada e em ciclohexano, e, em água,

apresenta um valor convergido em apenas 3 graus acima. Em todos os solventes, o ângulo de rotação δ flutua com valores próximos de zero, e demonstra sofrer pouca influência do meio. Já o ângulo de piramidalização do grupo dimetilamino, protagoniza a maior mudança geométrica na estrutura do DMACA. Em fase gasosa, α vale 30,3 graus. Em acetonitrila, α decresce para 23,1 graus. Em água, α relaxa para apenas 0,2 graus.

A Tabela 5.5 detalha todas essas mudanças geométricas. Todos os parâmetros encontram-se convergidos, e os valores apresentados nessa Tabela correspondem a médias relativas aos últimos 5 passos de cada simulação. Na precisão em que cada parâmetro está apresentado, o desvio padrão é sempre menor que 1 na última casa decimal.

Tabela 5.5: Parâmetros geométricos lineares (Å) e angulares (grau) do DMACA em fase solvente.

Parâmetros	Meios			
	GAS	CHN	ACN	WAT
β_1	0,022	0,022	0,027	0,033
β'_1	0,028	0,028	0,032	0,040
β_2	0,014	0,014	0,018	0,025
β'_2	0,018	0,018	0,021	0,029
β_3	0,099	0,099	0,091	0,073
β_4	0,107	0,107	0,095	0,064
$C_{12} - O_{13}$	1,223	1,222	1,230	1,252
$C_1 - N_7$	1,381	1,380	1,369	1,355
$C_{11} - C_{12} - O_{13}$	124,7	124,7	124,9	124,7
$C_4 - C_{10} - C_{11}$	127,6	127,6	127,5	126,6
$C_8 - N_7 - C_{13}$	116,5	116,5	117,8	119,6
α	30,3	30,1	23,1	0,2

As tendências a inversões observadas para as ligações $C_1 - N_7$ e $C_{12} - O_{13}$, é o que se verifica em toda a estrutura do DMACA, principalmente em água. Quando os gráficos de β_1 e β_2 , Figura 5.8, apresentam os valores desses parâmetros com uma taxa de crescimento positiva, isso significa, pela forma como esses BLAs foram definidos, que as ligações $C_1 - C_2$ e $C_3 - C_4$ (e por simetria, $C_1 - C_6$ e $C_4 - C_5$) estão aumentando seus comprimentos, ao passo que as ligações $C_2 - C_3$ (e por simetria $C_5 - C_6$) estão diminuindo. Quando β_3 e β_4 apresentam valores com uma taxa de crescimento negativa, isso significa que as ligações $C_4 - C_{10}$ e $C_{11} - C_{12}$ diminuem seus comprimentos, enquanto a ligação $C_{10} - C_{11}$ aumenta. Ao mesmo tempo, que a ligação $C_{12} - O_{13}$ também aumenta.

As modificações observadas levaram o DMACA em direção à sua forma Zwitteriônica, Figura 5.10. Mas, não se pode dizer que as ligações duplas e simples das ramificações dessa molécula alternaram-se entre si ou que o anel aromático em fase gasosa tornara-se um anel do tipo quinóide em acetonitrila ou água. Para se ter uma medida dessa mudança em água, olhando para os parâmetros β_3 e β_4 observa-se que $\Delta\beta \simeq -0,2 \text{ \AA}$, e portanto essa mudança representa 15%.

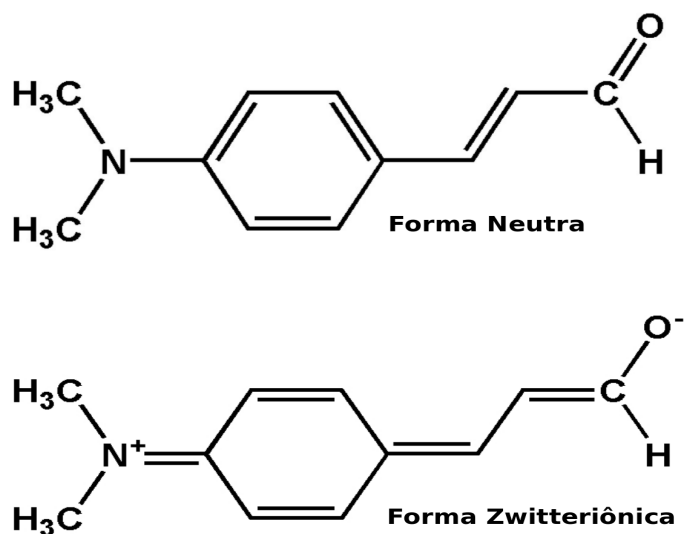


Figura 5.10: Esquema ilustrativo das estruturas extremas do DMACA.

5.2.2 Forma Zwitteriônica

Trabalhos na literatura sugerem que o DMACA adote uma estrutura Zwitteriônica em meios polares próticos [85, 84]. Pelos resultados obtidos até aqui, partindo da conformação de equilíbrio otimizada em fase gasosa, chegou-se a conclusão de que, principalmente em WAT, o DMACA evolui em direção a sua forma Zwitteriônica, ficando porém muito longe de alcançá-la. Diante da hipótese de que talvez pudesse existir não apenas um mínimo na hipersuperfície de energia livre do DMACA em água, mas dois mínimos, abriu-se uma porta para a investigação desse segundo mínimo. Um dos mínimos, como apresentado anteriormente, estaria mais próximo da forma Neutra, enquanto que o outro mínimo poderia estar mais próximo da forma Zwitteriônica.

Na oportunidade, o DMACA foi também otimizado em água partindo de uma geometria forçada, com comprimentos de ligação modificados para ficarem próximos dos comprimentos típicos da forma Zwitteriônica. E o que se confere nesta seção são os resultados obtidos na simulação do DMACA em água partindo dessa geometria forçada.

Em geral, as forças internas obtidas após o quarto passo de simulação já se aproximaram do valor de convergência que, por sinal, esteve muito próximo do valor de convergência médio obtido anteriormente, quando partiu-se da geometria otimizada em fase gasosa: $10 \cdot 10^{-4}$ u.a. para a força média e $16 \cdot 10^{-4}$ u.a. para a força máxima.

Os mesmos parâmetros geométricos monitorados para a simulação que utilizou a geometria do DMACA otimizado em fase gasosa como ponto de partida foram monitorados na simulação que utilizou a geometria forçada em questão.

Se, partindo da geometria otimizada em fase gasosa, os BLAs β_1 e β_2 aumentaram seus valores, partindo da geometria forçada tenderam a diminuir. E os BLAs β_3 e β_4 que haviam diminuído na otimização anterior, passaram a aumentar. Esses comportamentos

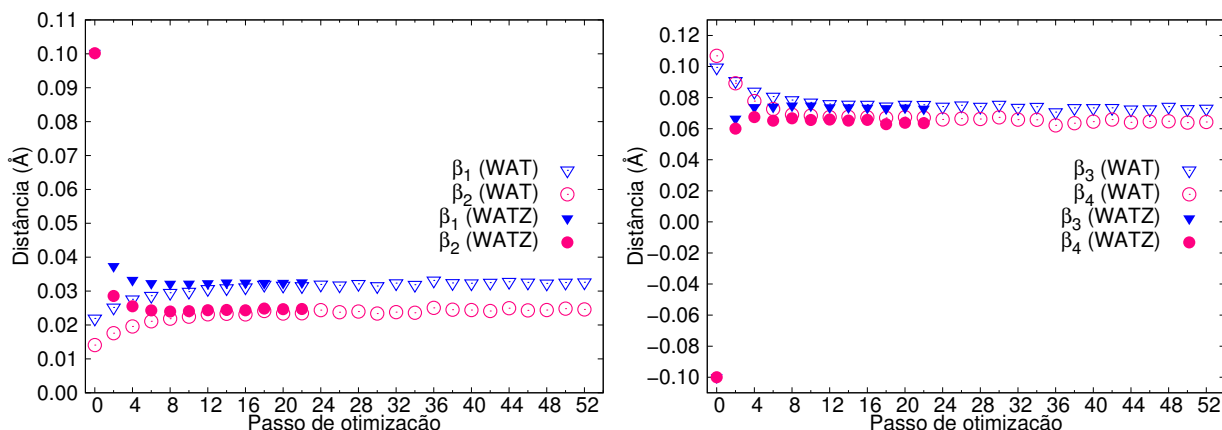


Figura 5.11: BLAs do DMACA. Geometria inicial de fase gasosa (WAT) e Zwitteriônica (WATZ).

invertidos conduziram os valores desses parâmetros para o mesmo patamar de convergência que fora obtido anteriormente, quando utilizou-se a geometria otimizada em fase gasosa como ponto de partida. A Figura 5.11 mostra como esses parâmetros convergem para os mesmos valores médios.

Com as ligações $C_1 - N_7$ e $C_{12} - O_{13}$ também ocorreram mudanças que se modificaram no sentido contrário ao que fora obtido anteriormente. A ligação $C_1 - N_7$ aumentou seu comprimento e a ligação $C_{12} - O_{13}$ diminuiu. Os valores médios para os quais essas ligações convergiram são correspondentes aos valores médios de antes, e isso permite concluir que as modificações nos parâmetros geométricos lineares do DMACA quando otimizado a partir da geometria de fase gasosa ou a partir da geometria forçada, parecem estar conduzindo a molécula para o mesmo mínimo na hipersuperfície de energia livre. Para confirmar essa hipótese, falta verificar o que ocorre com os parâmetros angulares.

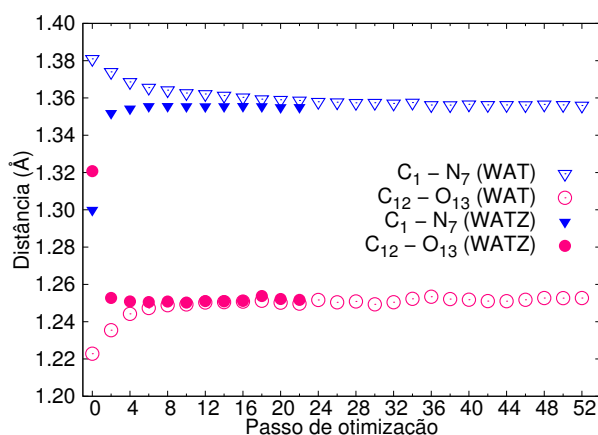


Figura 5.12: Comprimento das ligações $C_1 - N_7$ e $C_{12} - O_{13}$. Geometrias inicial de fase gasosa (WAT) e Zwitteriônica (WATZ)

Os ângulos do aldeído cinâmico, $C_{11} - C_{12} - O_{13}$ e $C_4 - C_{10} - C_{11}$, e o ângulo

de abertura do grupo aldeído, $C_8 - N_7 - C_9$, acompanharam a tendência dos parâmetros geométricos lineares, e evoluíram durante a simulação para os mesmos valores que foram obtidos na simulação iniciada a partir da fase gasosa. Já os ângulos de rotação δ e de piramidalização do grupo dimetilamino α flutuam, convergidos, com valores próximos de zero.

5.2.3 Cargas parciais

Na presença do meio, o DMACA apresenta diferentes conformações, que diferem-se não apenas estruturalmente. Com a metodologia ASEC-FEG, as cargas parciais são atualizadas a cada nova geometria, e a distribuição dessas cargas pelos átomos que compõem o DMACA mostram-se vulneráveis a essas mudanças estruturais.

Tabela 5.6: Distribuição de cargas do DMACA em fase solvente pelo método MK. Média sobre os últimos 5 passos de otimização.

grupos	Carga (e)			
	GAS	CHN	ACN	WAT
anel	0,315	0,313	0,288 (2)	0,228 (4)
dimetilamino	-0,027	-0,026	0,046 (2)	0,187 (2)
alceno	-0,270	-0,269 (1)	-0,274 (2)	-0,267 (4)
aldeído	-0,018	-0,018	-0,061 (2)	-0,149 (6)

De GAS para CHN, não é perceptível uma mudança na distribuição de cargas do DMACA, o anel e o grupo alceno apresentam cargas relativamente altas e de sinais opostos. De CHN para ACN e WAT ocorre uma completa redistribuição de cargas. Conforme a Tabela 5.6, o anel torna-se menos positivo, o dimetilamino perde carga e fica positivo, o grupo alceno pouco sofre com as mudanças, e o aldeído tem sua carga negativa aumentada em mais de oito vezes. Essa movimentação de cargas faz com que o momento de dipolo do DMACA em meio apresente valores distintos: 7,2, 9,9 e 14,2 Debye em CHN, ACN e WAT, respectivamente.

5.2.4 Ligações de hidrogênio intermoleculares

O DMACA não possui em sua estrutura grupos que sejam capazes de doar próton, tais como OH ou NH. Disso, o DMACA pode ser considerado uma molécula exclusivamente aceitadora de ligações de hidrogênio. Por possuir em sua estrutura os átomos eletronegativos O e N, essas ligações devem ser contabilizadas tanto pelo lado do grupo dimetilamino, quanto pelo lado do aldeído. Uma vez que, dentre os solventes simulados para o DMACA, o único solvente prótico é a água, então essas ligações são caracterizadas pela interação do pólo positivo da água (H) com os pólos negativos (O, N)

do DMACA. Na Figura 5.13 estão ilustradas as ligações de hidrogênio relativas a uma das configurações geradas com o programa DICE.

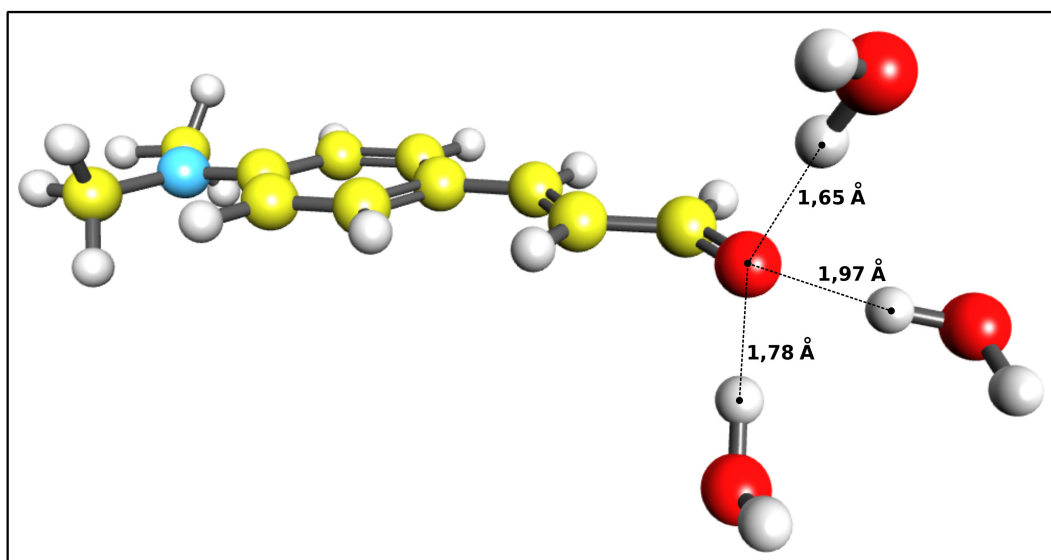


Figura 5.13: Ilustração de ligações de hidrogênio do DMACA em água para uma configuração arbitrária. Na imagem, três moléculas de água aproximam-se do átomo de oxigênio do DMACA fazendo ligações de hidrogênio.

Tendo em vista as funções de distribuição radial entre os átomos eletronegativos do DMACA (X) e os oxigênios de moléculas de água (Y), Figura 5.15, o vale da primeira camada de solvatação é uma referência para a distância máxima que deve caracterizar ligações de hidrogênio. Além disso, é razoável que essas ligações ocorram para um ângulo Ω , Figura 5.14, de no máximo 40 graus e com uma energia de interação de pelo menos $-0,01$ kcal/mol.

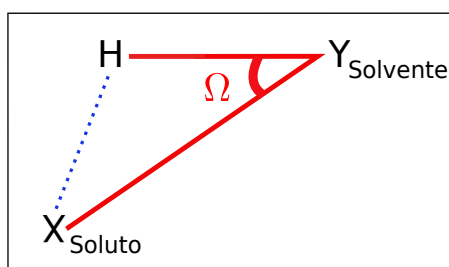


Figura 5.14: Ângulo máximo para formação de ligações de hidrogênio.

Com esses critérios, para um conjunto de 400 configurações decorrelacionadas, obtém-se em média 2,89 ligações de hidrogênio entre moléculas de água e o oxigênio do grupo aldeído, com uma energia de interação média em $-9,16$ kcal/mol. Esse número de ligações é certamente um pouco superestimado. Durante a otimização QM/MM, os parâmetros de Lennard-Jonnes-Coulomb não passam por um refinamento, e isso pode estar levando a um desbalanceio do potencial, por exemplo, nos termos de polarização.

Uma das consequências desse desbalanceio é o aumento do número de ligações de hidrogênio.

Em relação ao nitrogênio do grupo dimetilamino, o gráfico da função $G_{N-O}(r)$ não mostra um pico estruturado de oxigênios da água ao redor do nitrogênio a uma distância típica que caracterize ligações de hidrogênio. Até a distância de 3,5 Å, que seria um limite típico para essas ligações, nota-se pela área de integração abaixo da curva que, de fato, não ocorrem ligações de hidrogênio nessa parte da molécula.

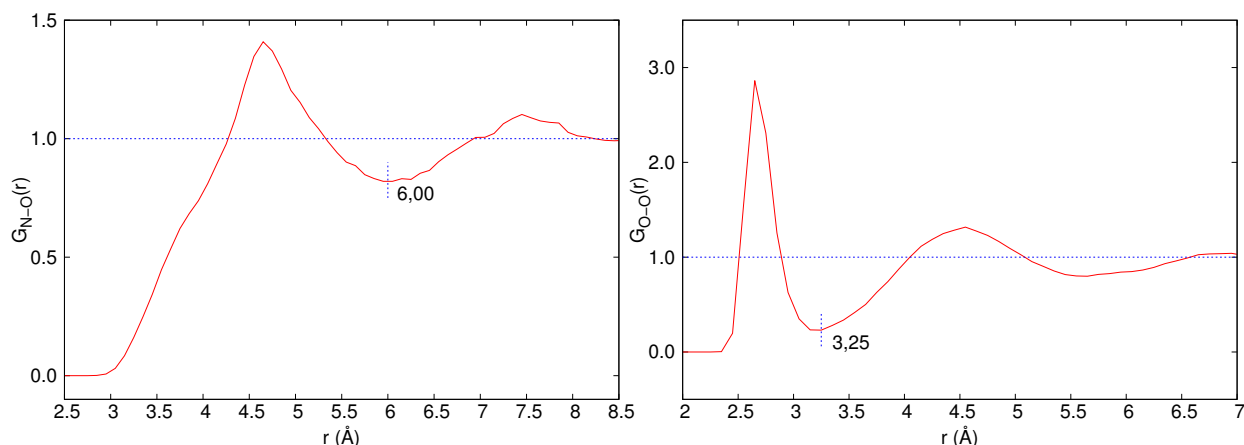


Figura 5.15: Funções de distribuição radial entre os átomos eletronegativos do DMACA (N,O) e oxigênios de moléculas de água.

5.2.5 Espectro de absorção

O espectro de absorção do DMACA em solução já foi estudado experimentalmente em água (Figura 5.16) e em metilciclohexano (MCH), ACN e outros solventes (Figura 5.17).

Nesses espectros experimentais, é nítida uma banda de absorção intensa na região compreendida entre 350 a 400 nm (3,54 eV - 3,10 eV); um pequeno ombro entre 300 e 325 nm (4,13 eV - 4,81 eV) que é menos visível em solventes de baixa polaridade, e mais aparente em solventes de alta polaridade; e uma outra banda menos intensa em torno de 250 nm (4,96 eV), que não muda muito sua posição com o solvente, seu máximo indo de 242 nm em MCH para 250 nm em etanol, aproximadamente.

Teoricamente, o espectro de absorção do DMACA na fase gasosa foi descrito a partir de oito transições eletrônicas localizadas na faixa do ultravioleta, num intervalo de 210 a 330 nm. Das oito transições apresentadas em GAS, seis delas contribuem para a formação do espectro de absorção do DMACA em meio, num intervalo de 210 a 370 nm. De fato, seja em CHN, ACN ou WAT, essas transições não alcançam um zona espectral diferente da ultravioleta. Não há portanto, segundo as metodologias empregadas, transições na região do visível.

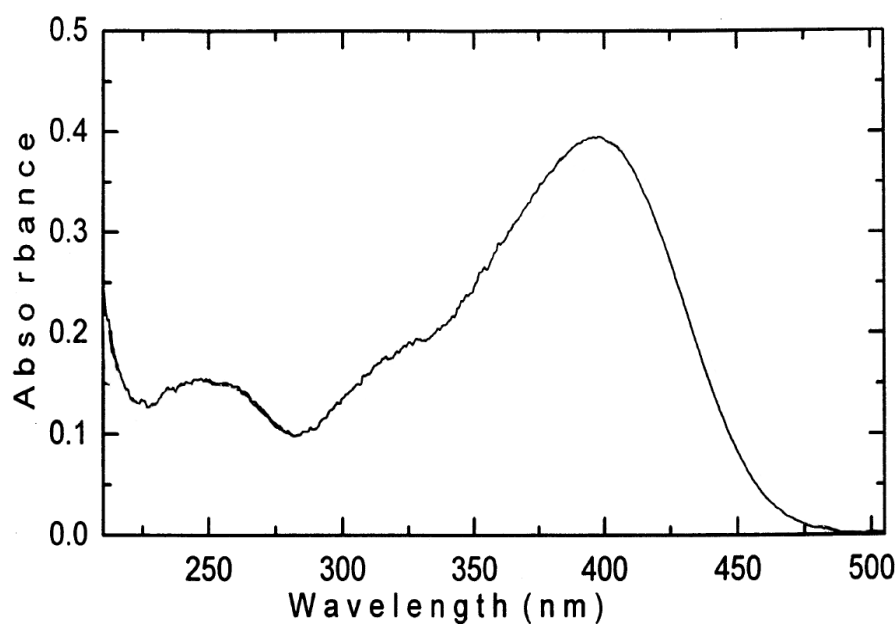


Figura 5.16: Espectro experimental de absorção do DMACA em água, tirado da referência [8].

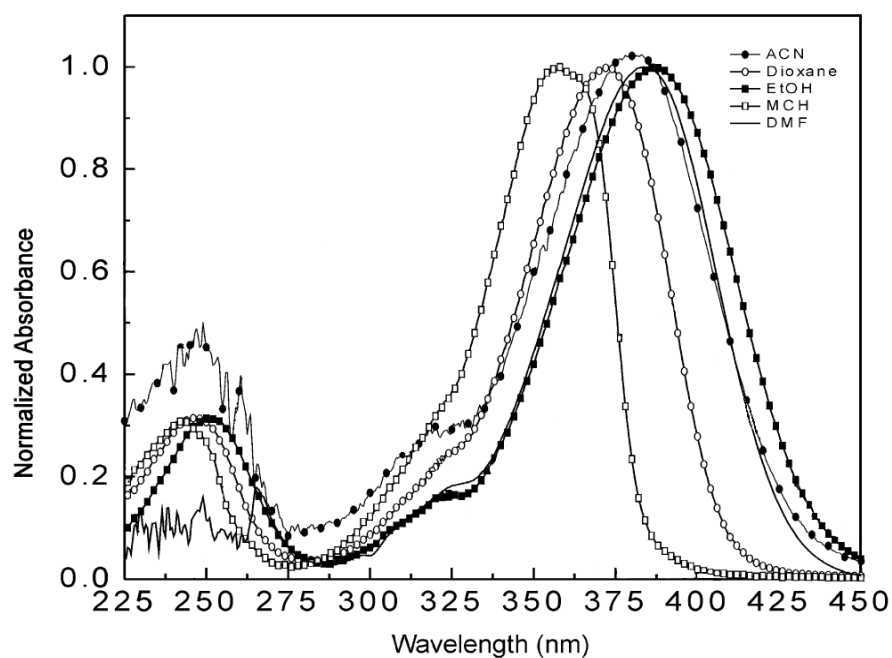


Figura 5.17: Espectro experimental de absorção do DMACA em vários solventes, tirado da referência [85].

Conforme explicado na metodologia, o espectro de absorção do DMACA foi obtido: (i) com a interação soluto-solvente fornecida apenas pelo ASEC; (ii) com a interação soluto-solvente representada por moléculas explícitas do solvente no entorno mais próximo do soluto e por cargas parciais das moléculas de solvente mais distantes; e (iii) corrigindo-se (ii) por meio de cálculos de saturação. Na Tabela 5.7, estão apresentadas

as seis principais transições eletrônicas do DMACA em CHN, ACN e WAT e, por completudeza, também na fase gasosa. As transições estão identificadas pelos números dos estados excitados que representam na fase gasosa.

Tabela 5.7: Transições eletrônicas (ΔE em eV) do DMACA em fase solvente calculados pelo método TD-CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Transição	GAS		CHN			ACN			WAT		
	ΔE	f	ΔE [i]	f		ΔE [i]	f		ΔE [i]	f	
$n-\pi^*(1)$	3,77	2e-4	3,77	2e-4		3,92	2e-4		4,33	2e-4	
			3,76	3e-4		3,93 (3,94)	3e-3		4,36	7e-4	
$\pi-\pi^*(2)$	3,97	0,88	3,98	0,88		3,78	0,94		3,50	1,04	
			3,92 (3,90)	0,70		3,69 (3,67)	0,92		3,36	1,06	
$\pi-\pi^*(3)$	4,54	0,07	4,54	0,07		4,48	0,05		4,46	0,02	
			4,51	0,05		4,45 (4,44)	0,04		4,41	0,02	
$\pi-\sigma^*(4)$	5,14	0,02	5,22	0,02		5,31	0,02		5,54	0,03	
			5,23 (5,24)	0,02		5,15 (5,18)	0,02		5,10	0,02	
$\pi-\pi^*(5)$	5,57	0,09	5,58	0,13		5,40	0,11		5,11	0,09	
			5,52 (5,50)	0,11		5,31 (5,29)	0,11		4,98	0,08	
$\pi-\pi^*(8)$	5,82	0,10	5,79	0,06		5,71	0,11		5,50	0,12	
			5,76	0,06		5,63 (5,60)	0,08		5,34	0,12	

Seja em GAS ou CHN, a transição de menor energia e intensidade é a $n \rightarrow \pi^*(1)$. Por sofrer um deslocamento solvatocrômico positivo, desviando-se para o azul, em ACN e WAT, essa transição passa a ter uma energia mais elevada, mas com intensidade tão baixa quanto nas fases GAS e CHN. De CHN para WAT, o deslocamento solvatocrômico total sofrido por essa transição é de 0,56 eV por (i) e corrigido para 0,60 eV por (iii).

A transição $\pi \rightarrow \pi^*(2)$ obtida por meio de (i) possui 3,98 eV em CHN, 3,78 eV em ACN e 3,50 eV em WAT. Com as moléculas de solvente tratadas de forma explícita, os valores corrigidos ficam em 3,90 eV, 3,67 eV e 3,36 eV, nessa ordem. Experimentalmente [85, 8] em MCH¹, ACN e WAT essa banda possui um pico bem definido que encontra-se posicionado em 3,46 eV (CHN), 3,30 eV (ACN) e 3,12 eV (WAT). Há portanto um bom acordo dos resultados teóricos com os experimentais, superestimados em apenas 0,44 eV em CHN, 0,37 eV em ACN e 0,24 eV em WAT, pela aproximação com moléculas explícitas.

Ainda sobre a transição $\pi \rightarrow \pi^*(2)$, os deslocamentos obtidos por (i) de CHN para ACN (-0,20 eV) e de CHN para WAT (-0,48 eV) também mostram um bom acordo

1. Dada a falta de resultados experimentais para o espectro do DMACA em CHN, e a semelhança existente entre MCH e CHN, os resultados experimentais de MCH são aqui adotados como referência para os resultados obtidos em CHN.

Tabela 5.8: Deslocamentos solvatocrômicos (eV) da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (2).

	GAS \rightarrow CHN	CHN \rightarrow ACN	CHN \rightarrow WAT
ASEC-FEG (i)	0,01	-0,20	-0,48
ASEC-FEG (iii)	-0,07	-0,23	-0,54
EXP.	-	-0,19	-0,34

com os deslocamentos experimentais, que são de $-0,19$ eV e $-0,34$ eV respectivamente. Pela aproximação com moléculas explícitas (iii) nota-se que os deslocamentos (i) são ligeiramente subestimados em $0,03$ eV de CHN para ACN e em $0,06$ eV de CHN para WAT, como mostra a Tabela 5.8. Isso pode estar associado ao fato de que na água, pela presença de ligações de hidrogênio, a interação com o soluto é maior e mais suscetível a representação explícita das moléculas de água na primeira vizinhança. Ademais o número de ligações de hidrogênio está um pouco superestimado.

As demais transições possuem energia superior a 4 eV. Dentre elas há uma transição $\pi \rightarrow \sigma^*$ de baixa intensidade, e três transições $\pi \rightarrow \pi^*$. A transição $\pi \rightarrow \sigma^*$ (4) apresenta um comportamento anômalo. Pelo método (i) essa transição sofre um desvio para o azul em fase solvente, mas, pelo método (ii) esse desvio ocorre para o vermelho. A correção de saturação não altera o desvio para o vermelho, e também não é verificado nenhuma diferença relevante nos valores de intensidade dessa transição nos diferentes solventes.

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$, com energia acima de 4 eV, apresentam deslocamentos para o vermelho em ACN e WAT. A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (3) apresenta valores de energia corrigidos que permite associá-la, com alguma cautela, à transição intermediária do espectro experimental do DMACA, responsável por formar o “ombro” da transição mais intensa. As outras transições, $\pi \rightarrow \pi^*$ (5) e $\pi \rightarrow \pi^*$ (8), inevitavelmente, estão associadas à segunda banda de absorção do DMACA, próxima dos 250 nm. Os valores de energia saturados dessas transições, inclusive mostram que há um distanciamento energético dessa transições em CHN ($0,26$ eV), ACN ($0,31$ eV) e WAT ($0,64$ eV), o que está em acordo com a segunda banda experimental, que se alarga em solventes mais polares, principalmente em WAT.

A partir dos cálculos TD-DFT com moléculas explícitas, associando à cada transição eletrônica de cada configuração uma curva lorentziana de largura $0,2$ eV para simulação um alargamento de linha e fazendo um ajuste logarítmico da intensidade, obtêm-se os espectros teóricos de absorção do DMACA em meio, apresentados na Figura 5.18. Há nesses espectros três bandas de absorção bastante expressivas e compatíveis com os espectros experimentais.

A banda de menor energia, e também a mais intensa, tem um pico de absorção bem definido e localizado em $3,92$ eV em CHN, $3,69$ eV em ACN e $3,36$ eV em WAT.

Isso significa que o ajuste com lorentzianas não leva a nenhuma distorção em relação aos valores médios obtidos para a transição $\pi \rightarrow \pi^*(2)$ nesses solventes. Em termos de largura, essa banda apresenta uma largura maior em WAT e menor em ACN e CHN, em acordo com os espectros experimentais.

A banda de maior energia é visivelmente menos estruturada, principalmente na água, e isso é uma consequência da composição de transições eletrônicas que a constituem ($\pi \rightarrow \sigma^*(4)$, $\pi \rightarrow \pi^*(5)$ e $\pi \rightarrow \pi^*(8)$). De um ponto de vista qualitativo, o comportamento dessa banda está em acordo com o que é esperado experimentalmente, sendo mais estreita em CHN e mais larga em ACN e WAT. Na banda em WAT percebe-se um deslocamento significativo em relação a CHN e ACN que não é observado experimentalmente.

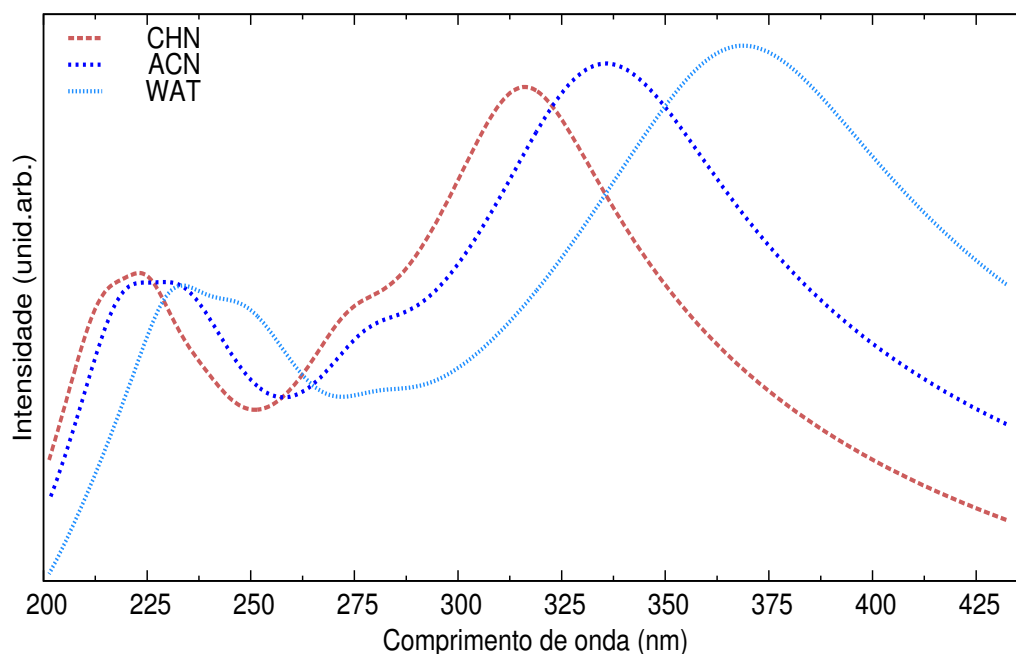


Figura 5.18: Espectro teórico de absorção do DMACA em meio.

Na região entre essas duas bandas, está estruturada uma terceira banda, que só pode estar associada à transição $\pi \rightarrow \pi^*(3)$. Essa banda intermediária comporta-se de forma semelhante à banda experimentalmente denominada “ombro”. É uma banda que está próxima dos 275 nm, com uma intensidade maior em CHN e ACN e menor em WAT, tal como a transição à qual está associada. É também menos deslocável na presença do meio.

ESTRUTURA CONFORMACIONAL E ELETRÔNICA DO PHENOL BLUE

O N,N-dimetilindoanilina (ou 4-((4-(dimetilamino)fenil)imino)-5-ciclo-hexadien-1-ona) mais conhecido por Phenol Blue (Phenol Blue), Figura 6.1, é outro composto orgânico famoso por suas propriedades de fluorescência em meio. Similar ao DMACA, o Phenol Blue consiste de um grupo doador de elétrons (dimetilamnilina) e um grupo aceitador de elétrons (iminofenóxido). Na sua forma neutra possui 31 átomos e 120 elétrons (fórmula química: $C_{14}H_{14}N_2O$), com peso molecular de 226,27 g/mol e aproximadamente 11,8 Å de comprimento.

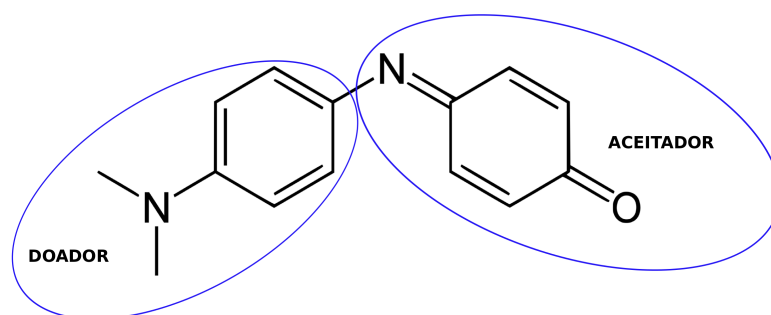


Figura 6.1: Ilustração dos grupos aceitador e doador do Phenol Blue.

A estrutura conformacional e eletrônica do Phenol Blue tem sido estudada tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Como é conhecido no caso da Merocianina de Brooker, em princípio existe a possibilidade de o estado fundamental do Phenol Blue ter dois tipos de estrutura eletrônica descritos por formas extremas de ressonância, uma forma neutra e outra forma Zwitterionica, como ocorre com o DMACA. A priori a estabilidade dessas estruturas está relacionada com a polaridade do meio que as circundam, muito

embora, Serrano et al. [90], por meio de otimização de geometria via MP2/STO-3G e cálculos de excitação INDO/S sugira que o Phenol Blue esteja na sua forma neutra em solventes apolares e na sua forma Zwitterionica em solventes polares. Por outro lado Morley et al. [91] exclui a possibilidade de que a dietilindoanilina exista na sua forma Zwitterionica tanto em solventes próticos quanto apróticos, por meio de NMR, propondo então que o Phenol Blue exista apenas na sua forma neutra.

Outros debates existem no que diz respeito aos estados excitados dessa molécula e a influência do meio. O primeiro estado excitado eletrônico permitido para o Phenol Blue é caracterizado por ser um estado de transferência de carga do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, em que o peso da estrutura Zwitterionica aumenta. Alguns estudos mostram que o processo de excitação a partir do estado fundamental para o estado excitado aumenta o momento de dipolo elétrico permanente da molécula, levando a um comprimento de onda de absorção máxima deslocado para valores maiores de acordo com a polaridade do meio (solvatocromismo positivo) [92, 93, 91, 94, 95]. Esse efeito tem suas causas também associadas à formação de ligações de hidrogênio em solventes próticos [93, 91, 94].

Este capítulo destina-se à apresentação dos resultados relativos ao estudo do Phenol blue na fase gasosa e em meio. Na fase gasosa, apresentar-se-á a conformação otimizada dessa molécula em nível MP2/(aug)-cc-pVTZ, a distribuição de cargas atômicas para essa conformação segundo o método MK e o espectro de absorção calculado via TD-CAM-B3LYP/(aug)-cc-pVDZ. Na fase solvente, explorar-se-á as conformações de equilíbrio do Phenol Blue otimizado segundo a metodologia ASEC-FEG. Serão expostos os efeitos produzidos pela presença dos meios na estrutura conformacional do Phenol Blue e na sua distribuição de cargas atômicas (MK); uma análise da formação de ligações de hidrogênio em solventes polares próticos; e os espectros de absorção do Phenol Blue em meio, calculados com o mesmo método da fase gasosa, com seus respectivos deslocamentos solvatocrômicos.

6.1 Fase gasosa

Geometria otimizada

Em fase gasosa, O Phenol Blue apresenta uma conformação não planar, com seus átomos pesados dispostos em três planos distintos: os planos dos anéis aromático e quinoidal, e o plano do grupo dimetilamino. Assim como no DMACA, o grupo dimetilamino não compartilha do plano do anel aromático a ele ligado, e apresenta portanto um ângulo de piramidalização α diferente de zero. O anel quinóide da molécula se dispõe em um outro plano, que forma um ângulo θ com o plano que contém o anel aromático. Na Tabela 6.1 estão apresentados os parâmetros geométricos lineares e angulares que definem a estrutura geométrica do Phenol Blue em fase gasosa, sendo que

o ângulo δ representa a rotação do grupo dimetilamino. Na literatura, não são encontrados resultados experimentais para os comprimentos de ligação ou para os ângulos internos do Phenol Blue nessa fase.

Tabela 6.1: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos intramoleculares (grau) do Phenol Blue em fase gasosa. Uma ilustração da molécula segue na Figura 6.2.

Parâmetros	GAS	Parâmetros	GAS
$C_2 - O_7$	1,235	$C_{11} - C_{13}$	1,388
$C_2 - C_3$	1,470	$C_{10} - C_{12}$	1,385
$C_1 - C_2$	1,467	$C_{13} - C_{14}$	1,411
$C_3 - C_4$	1,353	$C_{12} - C_{14}$	1,413
$C_1 - C_6$	1,351	$C_{14} - N_{15}$	1,383
$C_4 - C_5$	1,455	$N_{15} - C_{17}$	1,450
$C_5 - C_6$	1,452	$N_{15} - C_{16}$	1,451
$C_5 - N_8$	1,312	θ	46,2
$N_8 - C_9$	1,389	δ	1,4
$C_9 - C_{11}$	1,405	α	31,6
$C_9 - C_{10}$	1,403	$C_{16} - N_{15} - C_{17}$	116,1

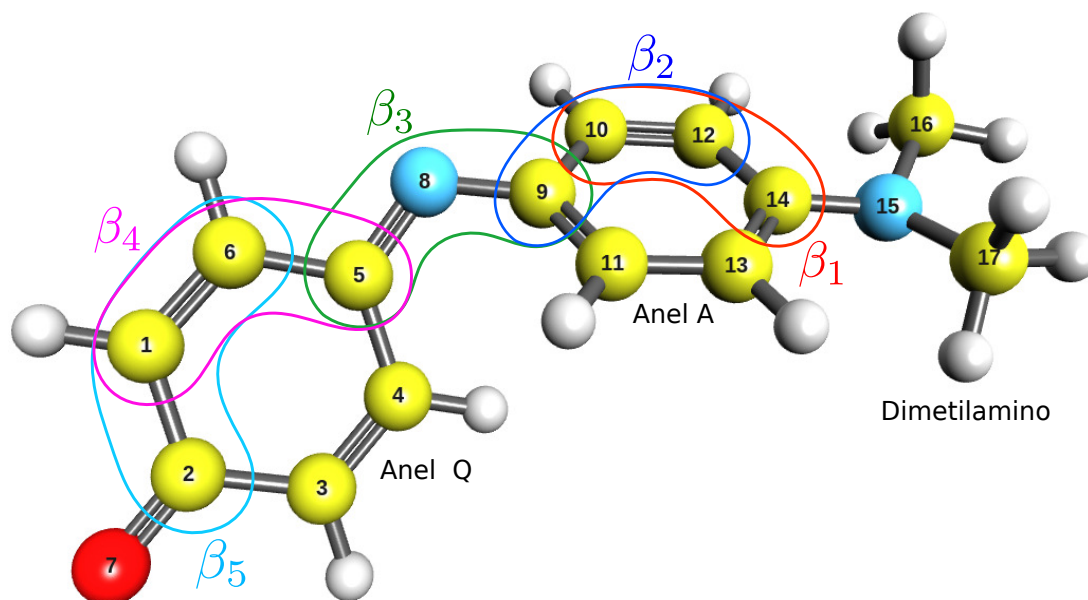


Figura 6.2: Phenol Blue enumerado

Seguindo com a mesma proposta adotada para o DMACA, define-se para o Phenol Blue alguns BLAs. Dessa vez, define-se quatro BLAs para o anel aromático - Anel A ($\beta_1, \beta'_1, \beta_2, \beta'_2$), quatro BLAs para o anel quinóide - Anel Q ($\beta_4, \beta'_4, \beta_5, \beta'_5$), e, um BLA (β_3)

para as ligações conjugadas que conectam os dois anéis ao átomo de nitrogênio. Esses BLAs são algebricamente definidos pelas expressões apresentadas pelas fórmulas 6.1.

$$\begin{aligned}
 \beta_1 &= r(C_{14} - C_{12}) - r(C_{12} - C_{10}) & \beta'_1 &= r(C_{13} - C_{14}) - r(C_{11} - C_{13}) \\
 \beta_2 &= r(C_{10} - C_9) - r(C_{12} - C_{10}) & \beta'_2 &= r(C_9 - C_{11}) - r(C_{11} - C_{13}) \\
 \beta_4 &= r(C_5 - C_6) - r(C_6 - C_1) & \beta'_4 &= r(C_4 - C_5) - r(C_3 - C_4) \\
 \beta_5 &= r(C_1 - C_2) - r(C_6 - C_1) & \beta'_5 &= r(C_2 - C_3) - r(C_3 - C_4) \\
 \beta_3 &= r(C_9 - N_8) - r(N_8 - C_5) & &
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

No referencial da Figura 6.2, os BLAs sem linha foram definidos para cobrir a parte superior do Phenol Blue. Os BLAs com linha cobrem a parte inferior dos anéis A e Q. Os átomos envolvidos nas definições dos BLAs sem linha estão circundados na Figura 6.2. Em fase gasosa, esses parâmetros assumem os valores mostrados na Tabela 6.2

Tabela 6.2: BLAs do Phenol Blue em fase gasosa.

BLA	(Å)
β_1	0,028
β'_1	0,023
β_2	0,018
β'_2	0,018
β_3	0,077
β_4	0,101
β'_4	0,103
β_5	0,116
β'_5	0,117

Os valores assumidos pelos BLAs do anel Q, próximos de 0,1 Å, mostram o quão diferentes são as ligações desse anel, dado o seu caráter quinoideal. Já os BLAs do anel A assumem valores mais próximos de zero, demonstrando o caráter aromático do anel. O BLA β_3 mostra que a conjugação intermediária do Phenol Blue é constituída de ligações simples-dupla bem caracterizadas.

Cargas parciais

Em unidades de carga elementar, na Tabela 6.3, os anéis A e Q somam ao todo uma carga positiva de aproximadamente 1,211, o oxigênio e o nitrogênio 8 possuem cargas negativas de $-0,511$ e $-0,697$ respectivamente, e o grupo dimetilamino é praticamente neutro, com uma carga de $-0,003$. Essa positividade dos anéis e a negatividade dos átomos eletronegativos (O, N) presentes no Phenol Blue é esperada. Na Figura 6.3 segue uma ilustração do vetor momento de dipolo do Phenol Blue em fase gasosa, cujo módulo é de 6,52 Debye.

Tabela 6.3: Distribuição de cargas do Phenol Blue em fase gasosa pelo método MK

Grupos	Carga (e)
O_7	-0,511
anel Q	0,822
N_8	-0,697
anel A	0,389
dimetilamino	-0,003

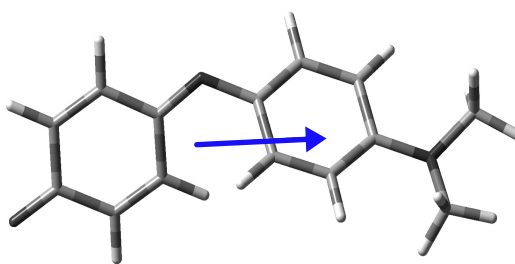


Figura 6.3: Vetor momento de dipolo do Phenol Blue em fase gasosa.

Espectro de absorção

O espectro de absorção do Phenol Blue em fase gasosa, mostrado na Tabela 6.4, situa-se nas faixas que vão de 250 a 305 nm (ultravioleta) e 400 a 480 nm (visível). A transição mais intensa ($\pi \rightarrow \pi^*$) ocorre no azul, com uma energia de 2,59 eV ($\sim 477,81$ nm) e contribuição predominante da excitação H:L. Em seguida vem uma transição ($n \rightarrow \pi^*$) com 3,06 eV ($\sim 404,57$ nm) e portanto ainda na faixa do visível, com contribuição predominante da excitação H-1:L. As outras transições ocorrem nas faixas do ultravioleta médio (280 nm - 315 nm) e ultravioleta profundo (190 nm - 280 nm). Na zona próxima do UV (315 nm - 380 nm) não é encontrada nenhuma transição. Na Figura 6.4 estão ilustrados os orbitais moleculares envolvidos.

Tabela 6.4: Transições eletrônicas (ΔE em eV) do Phenol Blue em fase gasosa pelo método TD-CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Estado	Natureza	Orbitais	ΔE (eV)	λ (nm)	f
1	$\pi \rightarrow \pi^*$	H:L	2,59	477,42	0,39
2	$n \rightarrow \pi^*$	H-1:L	3,06	404,57	0,01
3	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-4:L	4,10	302,69	0,32
4	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-5:L	4,20	295,19	0,02
5	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-5:L	4,32	287,12	0,02
6	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-3:L	4,64	266,99	0,11
7	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-2:L	4,79	258,90	0,30
9	$\pi \rightarrow \pi^*$	H:L+4	5,11	242,70	0,10

Na zona média, há três transições $\pi \rightarrow \pi^*$. A mais intensa ($f = 0,32$) é caracterizada pela excitação H-4:L e possui 4,10 eV de energia. As demais (também $\pi \rightarrow \pi^*$) contam principalmente com a excitação H-5:L, e possuem 4,20 eV e 4,32 eV. Por serem razoavelmente próximas energeticamente e compartilharem de uma mesma excitação é possível que essas duas últimas transições correspondam a uma banda de absorção bem definida, e próxima dos 290 nm.

Na zona mais afastada do UV, aparecem outras quatro transições, dentre as quais encontram-se a terceira, quarta e quinta transições mais intensas no espectro de absorção do Phenol Blue na fase gasosa. A terceira mais intensa ($f = 0,30$) é uma $\pi \rightarrow \pi^*$ caracterizada pela excitação H-2:L, com 4,79 eV. A quarta transição mais intensa ($f = 0,11$) é uma $(n) \rightarrow \pi^*$ caracterizada pela excitação H-3:L, com 4,64 eV. E a quinta mais intensa ($f = 0,10$) é novamente uma $\pi \rightarrow \pi^*$ formada pela excitação H:L+4 e com energia superior a 5 eV (5,11 eV).

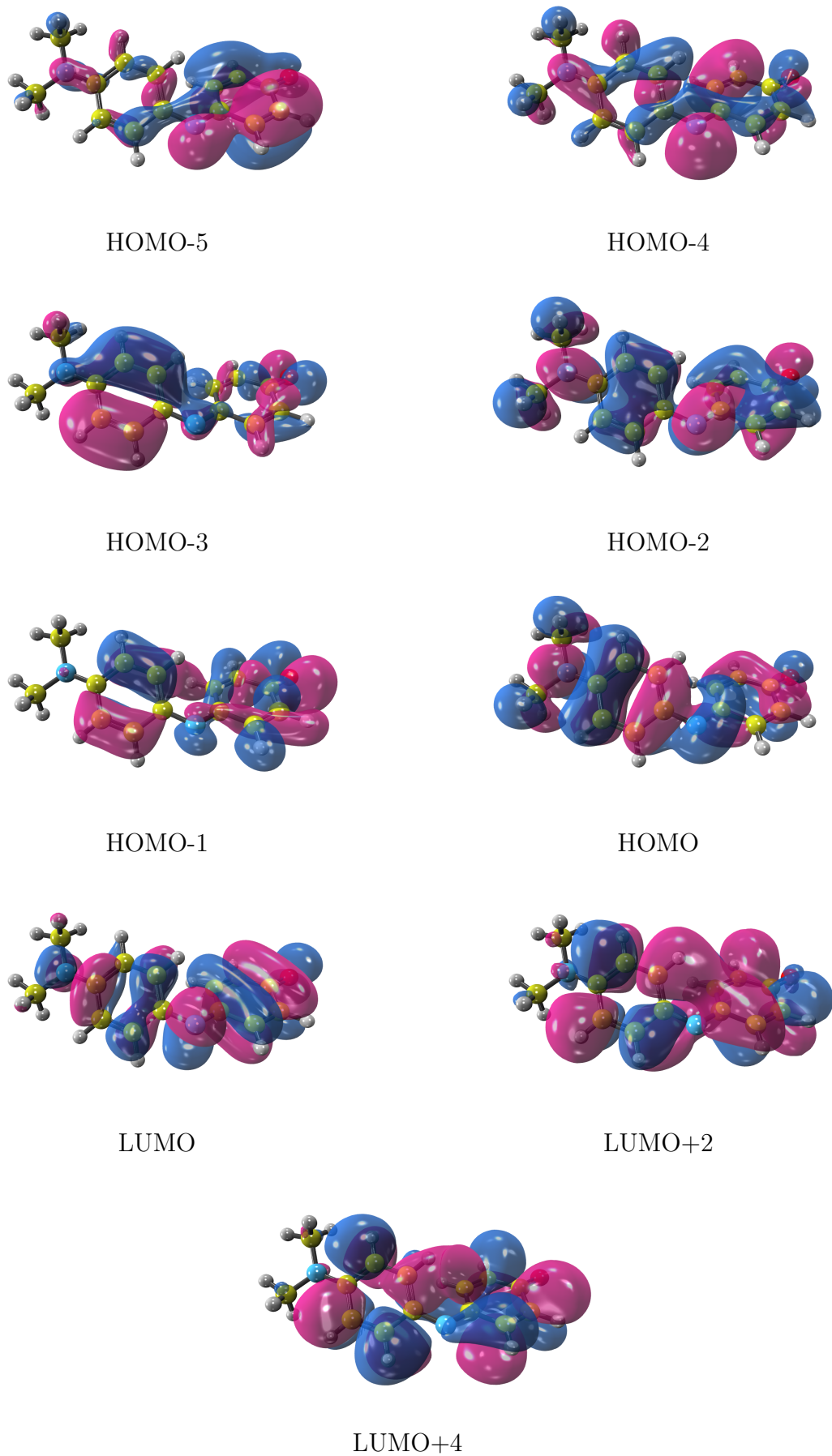


Figura 6.4: Orbitais moleculares envolvidos nas principais transições do Phenol Blue.

6.2 Fase solvente

6.2.1 Geometria de equilíbrio

O Phenol Blue foi otimizado em uma gama mais ampla de solventes, dentre os quais, solventes apolares e polares (próticos e apróticos). Recapitulando, três solventes apolares: CHN, TOL, CFM. Quatro solventes polares apróticos: DCM, ACT, ACN, DMS. E quatro solventes polares próticos: MET, WAT, FOR, NMF. No regime de convergência, os mínimos alcançados para qualquer uma das hipersuperfícies de energia correspondentes associam-se a estruturas conformacionais do Phenol Blue distintas entre si, mas estáveis e com flutuações desprezíveis. Nesse regime, as forças máxima e média, sobre os átomos do Phenol Blue, encontram-se, em geral, abaixo de $30 \cdot 10^{-4}$ u.a. e $20 \cdot 10^{-4}$ u.a. respectivamente, sinalizando para a estabilidade das conformações otimizadas em meio.

Na Tabela 6.5, o cenário que se desenha a partir das mudanças geométricas observadas para os parâmetros β_1 , β_2 e os equivalentes β'_1 e β'_2 é descrito pela tendência gradativa do anel A em se modificar para um anel do tipo Q. Por outro lado, os BLAs β_4 , β'_4 , β_5 e β'_5 concebem um cenário oposto, donde o anel Q da fase gasosa responde aos efeitos do meio se modificando em direção a um anel do tipo A. Os BLAs do anel Q são os que sofrem as maiores mudanças. Da fase gasosa para a aquosa, por exemplo, essas mudanças tem um máximo de 0,044 Å no β_2 (anel A), mas de 0,057 Å no β'_5 (anel Q). O anel Q é mais influenciado pelo meio que o anel A, e fica mais próximo de transformar-se em um anel do tipo A, principalmente em solventes como metanol e água, do que o anel A transformar-se em um anel do tipo Q.

Já β_3 é o BLA que sofre as maiores mudanças. Responsável por medir as diferenças de comprimento entre as ligações $C_9 - N_8$ e $N_8 - C_5$, β_3 acompanha a tendência observada nos BLAs dos anéis, e evolui ao longo da otimização num sentido em que essas ligações saem da condição de simples-dupla para uma condição intermediária, mas com uma novidade, a ligação $N_8 - C_5$ chega a ser ligeiramente maior que a ligação $C_9 - N_8$, em metanol e em água, o que significa uma ligeira inversão entre essas ligações.

Em um estudo recente [21], realizado por meio de Dinâmica Molecular de Car Parrinello, os autores obtiveram para β_3 um valor de 0,060 Å para o Phenol Blue em fase gasosa. Em água, encontraram um valor negativo de $-0,006$ Å, menor em 10 vezes que o valor de fase gasosa. Comparados aos valores obtidos neste estudo, nota-se, primeiro, que o valor de β_3 em fase gasosa (0,077 Å) é ligeiramente maior do que o valor apresentado por [21] e que o valor de β_3 otimizado em fase aquosa, $-0,007$ Å, encontra-se em total concordância com o valor estipulado pelos autores.

Os efeitos capturados pelos BLAs são menos expressivos nos solventes apolares e mais expressivos nos solventes polares próticos, enquanto os solventes polares apróticos

ficam em um meio termo entre os apolares e polares próticos.

Tabela 6.5: Parâmetros geométricos do Phenol Blue otimizado em meio

Parâmetros	Apolar				Polar Aprótico				Polar Prótico			
	GAS	CHN	TOL	CFM	DCM	ACT	ACN	DMS	NMF	FOR	MET	WAT
β_1	0,028	0,028	0,029	0,033	0,034	0,036	0,036	0,037	0,044	0,048	0,059	0,065
β'_1	0,023	0,023	0,025	0,030	0,029	0,032	0,032	0,033	0,041	0,045	0,056	0,063
β_2	0,018	0,018	0,019	0,022	0,024	0,026	0,026	0,026	0,037	0,042	0,056	0,062
β'_2	0,018	0,018	0,019	0,023	0,024	0,027	0,028	0,027	0,038	0,043	0,057	0,061
β_3	0,077	0,077	0,074	0,067	0,065	0,060	0,059	0,057	0,035	0,023	-0,001	-0,007
β_4	0,101	0,101	0,100	0,096	0,095	0,094	0,093	0,093	0,082	0,076	0,062	0,056
β'_4	0,103	0,103	0,101	0,098	0,097	0,096	0,095	0,094	0,083	0,077	0,062	0,054
β_5	0,116	0,116	0,114	0,111	0,110	0,109	0,108	0,109	0,098	0,092	0,073	0,062
β'_5	0,117	0,117	0,115	0,111	0,110	0,109	0,108	0,107	0,096	0,090	0,070	0,060
$C_2 - O_7$	1,235	1,234	1,237	1,239	1,240	1,242	1,242	1,242	1,251	1,257	1,278	1,296
$C_{14} - N_{15}$	1,383	1,382	1,379	1,360	1,370	1,367	1,365	1,366	1,353	1,349	1,339	1,332
θ	46,2	45,9	45,2	45,1	42,7	43,2	41,6	42,6	38,9	39,6	38,2	37,0
α	31,6	31,4	30,5	3,1	23,9	23,6	21,3	22,1	7,3	6,0	3,2	1,0

A diversidade de solventes no estudo do Phenol Blue traduz-se em mudanças estruturais, que, salvo exceções, crescem com a constante dielétrica de cada meio. Ordenando-se os solventes por constante dielétrica, é notável que entre solventes apolares e polares apróticos, constantes dielétricas mais altas levam a mudanças geométricas mais significativas. Por isso as curvas de β_3 , β_4 e β_5 são decrescentes e as curvas de β_1 e β_2 são crescentes, entre esses solventes. A disparidade existe entre os quatro solvente polares próticos (MET, WAT, FOR, NMF). Pela polaridade de cada meio, as maiores mudanças na geometria do Phenol Blue deveriam ocorrer em NMF e não em WAT. Tais mudanças também não deveriam ser maiores em FOR do que em NMF. E MET deveria ser apenas o quarto solvente na capacidade de produzir efeitos em Phenol Blue, e não o segundo, como acontece. Uma das explicações para esse comportamento pode ser obtida por meio das ligações de hidrogênio, apresentadas a seguir.

Ademais, as ligações $C_{14} - N_{15}$ e $C_2 - O_7$ se comportam da mesma maneira que todas as ligações simples e duplas entre os átomos pesados do Phenol Blue. A primeira delas estira-se na presença do meio e a segunda faz o processo inverso, encurtando seu comprimento. Os solventes em que essas mudanças são mais significativas são também: NMF, FOR, MET e WAT.

Diante desses resultados, a geometria de equilíbrio do Phenol Blue em meio, também se modifica para uma geometria intermediária, entre as suas formas Neutra e Zwitteriônica (Figura 6.5), também conhecida por forma Cianina.

No que concerne ao comportamento dos parâmetros angulares do Phenol Blue em meio, merece atenção o ângulo de piramidalização α do grupo dimetilamino e o ângulo entre anéis θ . Entre solventes apolares e polares apróticos, os ângulos α e θ são de no

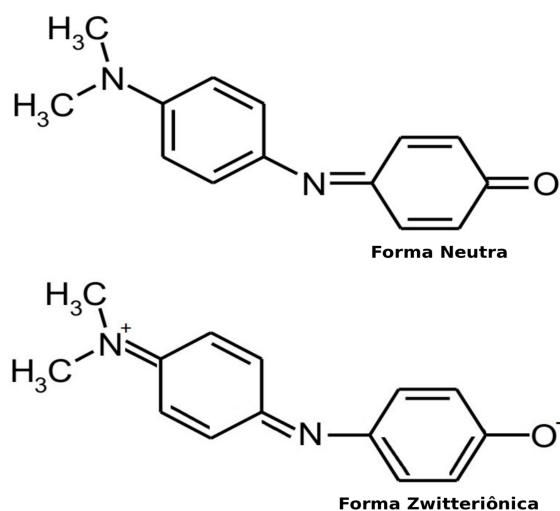


Figura 6.5: Esquema ilustrativo das estruturas extremas do Phenol Blue.

máximo 31,4° e 45,9° em CHN e de no mínimo 21,3° e 41,6° em ACN. Nos solventes polares próticos, α e θ encontram-se em outro patamar (abaixo de 10 graus): 7,3° em NMF, 6,0° em FOR, 3,7° em MET e 2,4° em WAT. Esses resultados novamente refletem não apenas a polaridade respectiva a cada meio, mas também a outras propriedades, tal como ligações de hidrogênio.

6.2.2 Forma Zwitteriônica

Assim como na otimização do DMACA em água, partindo da geometria de equilíbrio otimizada em fase gasosa, mostrou-se que estruturalmente o Phenol Blue também evoluiu em direção à sua forma Zwitteriônica, e ficou inclusive um pouco mais perto de alcançá-la do que o DMACA. Para verificar a possibilidade de existência de outro mínimo, o Phenol Blue também foi otimizado em água partindo de uma geometria próxima da sua forma Zwitteriônica. Nessa otimização, as forças internas estiveram altas no início da simulação, indicando grandes mudanças geométricas, mas alcançaram valores abaixo de $20 \cdot 10^{-4}$ u.a. em poucos passos. Em suma, como pode ser conferido nas figuras 6.6 e 6.7, não foi encontrada uma segunda conformação para o Phenol Blue em água, diferente da anterior. Todos os parâmetros geométricos lineares e angulares e inclusive a distribuição de cargas da molécula e propriedades afins convergem para os mesmos valores de antes.

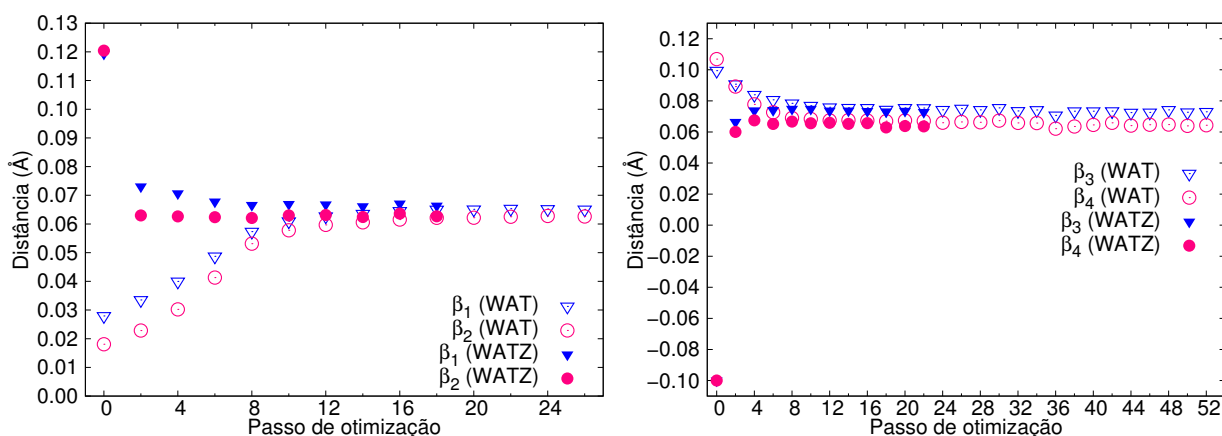


Figura 6.6: BLAs do Phenol Blue em água

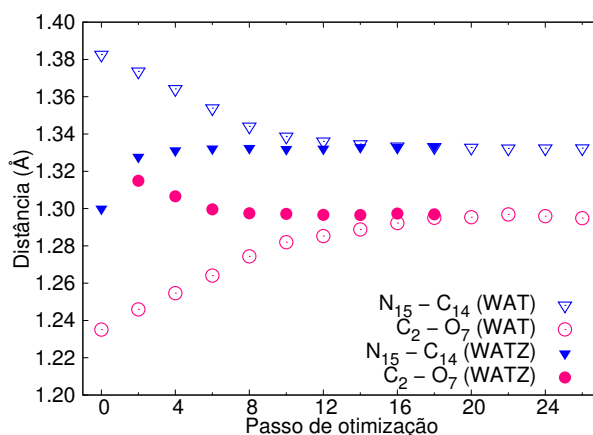


Figura 6.7: Comprimento das ligações $C_{15} - C_{14}$ e $C_2 - O_7$.

6.2.3 Cargas parciais

Na fase gasosa, os anéis A e Q do Phenol Blue são predominantemente positivos, enquanto que os átomos O_7 , N_8 e o grupo dimetilamino possuem carga líquida negativa. Na presença do meio, as novas distribuições de carga reforçam a positividade dos anéis e a negatividade dos átomos O_7 e N_8 . Como mostra a Tabela 6.6 esses reforços são perceptíveis entre os solventes apolares e polares apróticos, todavia, mais pronunciados entre os solventes polares próticos. O grupo dimetilamino, que era praticamente neutro ($-0,003 e$), torna-se positivo e chega a possuir carga acima de $0,2 e$ e entre os quatro solventes polares próticos de maior constante dielétrica.

Tabela 6.6: Distribuição de cargas (e) do Phenol Blue em fase solvente pelo método MK

Meios	Grupos				
	O_7	anel Q	N_8	anel A	dimetilamino
GAS	-0,511	0,822	-0,697	0,389	-0,003
CHN	-0,512	0,824	-0,698	0,389	-0,002
TOL	-0,533	0,853	-0,722	0,393	0,008
CFM	-0,574	0,865	-0,743	0,297	0,155
DCM	-0,572	0,875	-0,758	0,386	0,069
ACT	-0,584	0,875	-0,773	0,394	0,088
ACN	-0,586	0,876	-0,775	0,375	0,110
DMS	-0,573	0,862	-0,778	0,412	0,078
MET	-0,896	0,941	-0,958	0,585	0,327
WAT	-0,976	0,974	-1,105	0,705	0,402
FOR	-0,762	0,983	-0,949	0,477	0,251
NMF	-0,707	0,905	-0,819	0,420	0,201

O aumento da carga positiva dos anéis e do dimetilamino, aliado ao aumento de carga negativa de O_7 e N_8 indica que há um deslocamento da densidade de carga eletrônica dos anéis e do dimetilamino para os átomos O_7 e N_8 , tornando esses átomos cada vez mais negativos. Naturalmente, entre os solventes polares próticos, a predisposição desses átomos em fazer ligações de hidrogênio com o meio corrobora para os efeitos observados. Entretanto, essa condição não justifica todo o fenômeno, já que, mesmo em solventes apolares e polares apróticos, esse deslocamento de cargas está presente e não pode ser ignorado.

Em outra ótica, essa redistribuição de cargas reflete diretamente no momento de dipolo do Phenol Blue. Na Figura 6.8 estão apresentados os valores do momentos de dipolo convergidos em cada solvente. No eixo das abscissas, os solventes estão ordenados em ordem crescente de constante dielétrica. Novamente, entre os solventes apolares e polares apróticos, há um crescimento gradativo no momento de dipolo do Phenol Blue, proporcional ao aumento da constante dielétrica do meio. Pela ordem, os maiores valores de momento de dipolo alcançados pelo Phenol se dão em: WAT, MET, FOR, NMF. Essa

ordem equivale àquela em que se verificou as mudanças mais significativas na estrutura conformacional do Phenol Blue em meio.

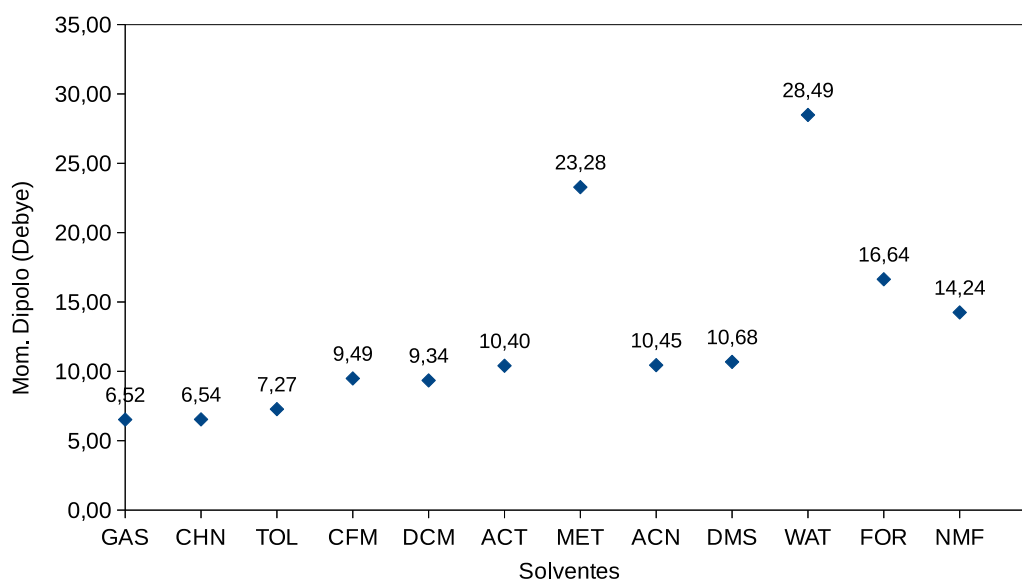


Figura 6.8: Momentos de dipolo do Phenol Blue em meio.

6.2.4 Ligações de hidrogênio intermoleculares

O Phenol Blue possui em sua estrutura três átomos eletronegativos capazes de fazer ligações de hidrogênio com solventes próticos: os nitrogênios 8 e 15 e o oxigênio 7. Esses átomos constituem pólos negativos, que podem se ligar aos pólos positivos das moléculas do solvente. Nos solventes próticos em estudo, esses pólos positivos são hidrogênios de hidroxilas presentes em MET e WAT, e os hidrogênios de amida presentes em FOR e NMF.

Tendo em vista as funções de distribuição radial entre os átomos eletronegativos dos solventes próticos (O e N) e os átomos eletronegativos do Phenol Blue, o vale da primeira camada de solvatação é uma referência para a distância máxima que deve caracterizar ligações de hidrogênio. E mais uma vez, é razoável supor que essas ligações ocorram para um ângulo Ω de no máximo 40 graus e com uma energia de interação de pelo menos $-0,01$ kcal/mol.

Nesses critérios, começando pelo oxigênio 7, as funções de distribuição radial mostram a primeira camada de solvatação indo até $3,25$ Å em água e até $3,65$ Å em formamida. Na Figura 6.9 estão ilustradas as funções $G_{O-O_7}(r)$ para o metanol e $G_{N-O_7}(r)$ para a formamida. Em água é onde ocorre o maior número de ligações de hidrogênio. Analisando 400 configurações descorrelacionadas, o número médio de ligações de hidrogênio $\langle LH \rangle$ fica em torno de 3,76 ligações e com uma energia média de interação $\langle \Delta E \rangle$ em $-14,9$ kcal/mol. Em MET, FOR e NMF o número médio de ligações de hidrogênio

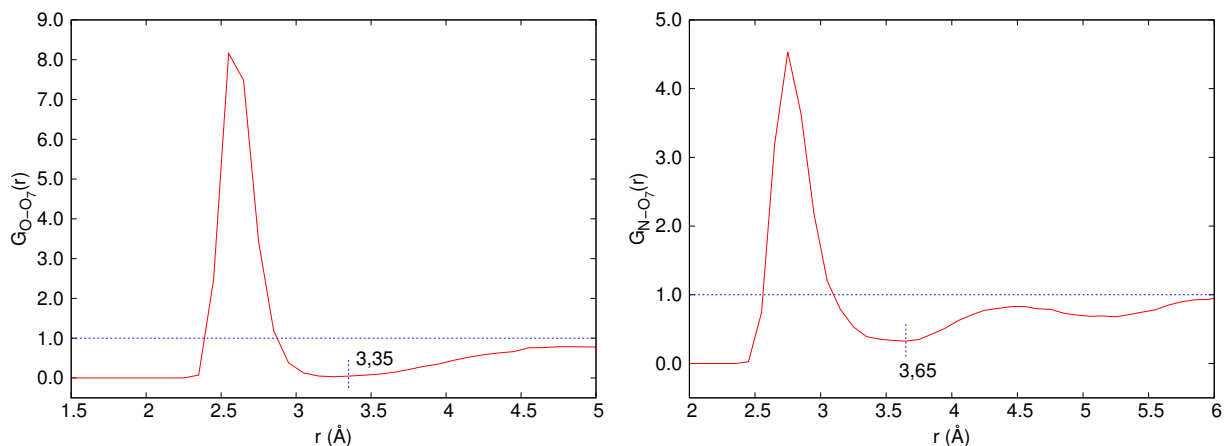


Figura 6.9: Funções de distribuição radial entre oxigênio do metanol e oxigênio 7 (esquerda), e entre nitrogênio da formamida e oxigênio 7 do Phenol Blue (direita).

diminui nessa ordem, sendo 2,92, 2,55 e 1,55 respectivamente. Essa ordem de diminuição nas ligações de hidrogênio está em acordo com a ordem de mudanças conformacionais que são provocadas no Phenol Blue por esses solventes, e explicam porque as mudanças não seguem a constante dielétrica.

Para o nitrogênio 8, a primeira camada de solvatação vai até 3,25 Å em água e até 3,95 Å em formamida. A Figura 6.11 mostra como são as funções $G_{O-O_7}(r)$ para MET e $G_{N-O_7}(r)$ para FOR. O número médio de ligações de hidrogênio para as mesmas configurações analisadas anteriormente é também maior em água (2,02) e menor em NMF (0,65). Em metanol e formamida ocorre uma inversão e o número médio de ligações é maior em formamida (1,54) e menor em metanol (1,15). A Tabela 6.7 mostra os valores de $\langle LH \rangle$ e $\langle \Delta E \rangle$ para as ligações de hidrogênio com o oxigênio 7 e com o nitrogênio 8 do Phenol Blue.

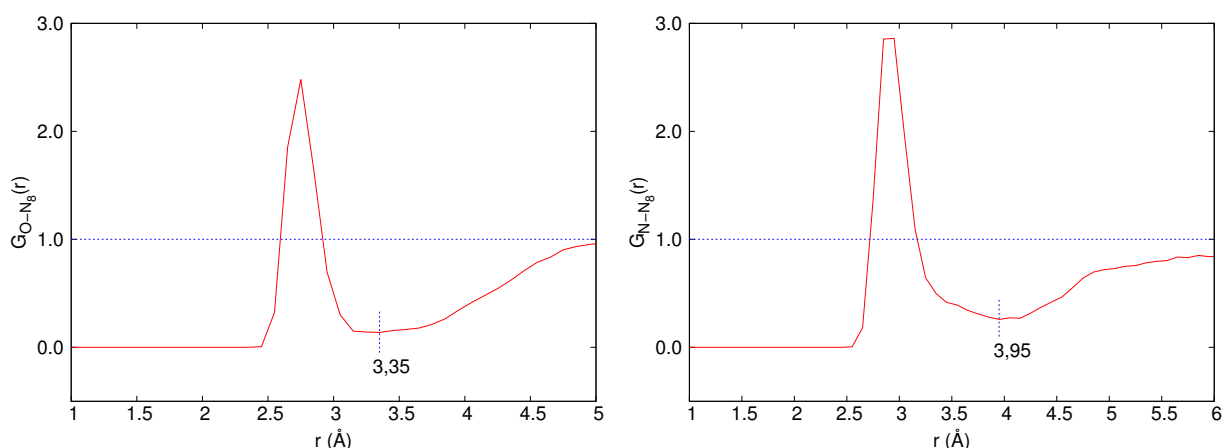


Figura 6.10: Funções de distribuição radial entre oxigênio do metanol e nitrogênio 8 (esquerda), e entre nitrogênio da formamida e nitrogênio 8 do Phenol Blue (direita).

Para o nitrogênio 15 as funções de distribuição radial mostram a primeira camada de solvatação com o pico além de 4,5 Å e o vale além de 6,5 Å, como ilustra a Figura 6.11

Tabela 6.7: Número ($\langle LH \rangle$) e energia de interação média ($\langle \Delta E \rangle$) das Ligações de hidrogênio entre Phenol Blue e os solventes próticos.

	$X - H \cdots N_8$			$X - H \cdots O_7$	
	X	$\langle LH \rangle$	ΔE	$\langle LH \rangle$	ΔE
MET	O	1,15	-9,4	2,92	-14,1
WAT	O	2,02	-7,5	3,76	-14,9
FOR	N	1,54	-6,9	2,55	-8,9
NMF	N	0,65	-6,7	1,55	-10,1

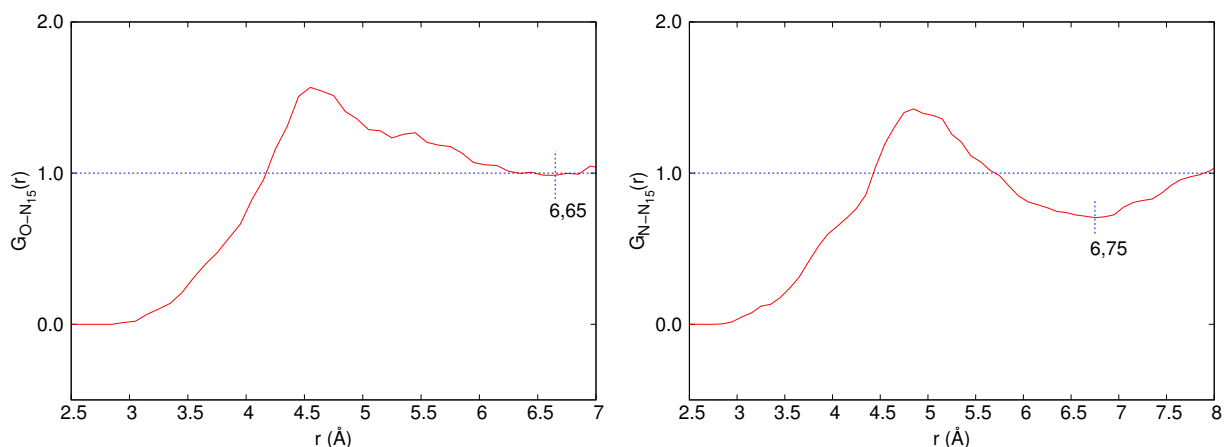


Figura 6.11: Funções de distribuição radial entre oxigênio do metanol e nitrogênio 15 (esquerda), e entre nitrogênio da formamida e nitrogênio 15 do Phenol Blue (direita).

para MET e FOR. Distâncias longas como essas não caracterizam ligações de hidrogênio, e portanto, o nitrogênio 15 é o único átomo eletronegativo do Phenol Blue que não faz ligações de hidrogênio com nenhum dos solventes próticos estudados.

6.2.5 Espectro de absorção

Na presença do meio, o espectro de absorção do Phenol Blue reflete as mudanças que foram registradas na sua estrutura conformacional e eletrônica. Dentre as transições que compõem o espectro de absorção dessa molécula na fase gasosa, sete delas foram observadas na fase solvente. Apenas as transições referentes ao quarto e oitavo estados, na fase gasosa, não tem relevância para o espectro de absorção do Phenol Blue em meio, por serem de baixa intensidade ($f < 0,01$) ou por estarem ausentes. Na Tabela 6.8 acompanha-se o comportamento das transições eletrônicas relevantes ao espectro de absorção do Phenol Blue em cada solvente. Os números entre parênteses, na primeira linha da Tabela, identificam o estado excitado na fase gasosa em que ocorre a transição.

Seja em fase gasosa, ou em meio, o espectro de absorção do Phenol Blue permeia as regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético. Em fase gasosa, a principal transição ($\pi \rightarrow \pi^*(1)$) foi identificada na região do visível (no azul). Na fase solvente, passando pelos meios apolares, polares apróticos, até os meios polares próticos, essa

Tabela 6.8: Transições eletrônicas (ΔE em eV) do Phenol Blue em meio, pelo método TD-CAM-B3LYP/(aug)-cc-pVDZ.

Meios	$\pi \rightarrow \pi^*(1)$		$n \rightarrow \pi^*(2)$		$\pi \rightarrow \pi^*(3)$		$\pi \rightarrow \pi^*(5)$		$\pi \rightarrow \pi^*(6)$		$\pi \rightarrow \pi^*(7)$		$\pi \rightarrow \pi^*(9)$	
	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f
GAS	2,59	0,39	3,06	0,01	4,10	0,32	4,32	0,02	4,64	0,11	4,79	0,29	5,11	0,10
CHN	2,61	0,40	3,07	0,01	4,09	0,32	4,32	0,02	4,65	0,11	4,80	0,30	5,02	0,10
TOL	2,55	0,42	3,10	0,01	4,07	0,29	4,29	0,02	4,61	0,11	4,76	0,30	5,04	0,03
CFM	2,46	0,46	3,16	0,01	4,02	0,19	4,25	0,01	4,51	0,09	4,67	0,36	4,83	0,06
DCM	2,45	0,50	3,17	0,01	3,99	0,27	4,21	0,01	4,53	0,09	4,68	0,30	4,96	0,05
ACT	2,44	0,55	3,20	0,01	3,96	0,25	4,18	0,01	4,50	0,08	4,65	0,29	4,96	0,10
ACN	2,43	0,55	3,20	0,01	3,96	0,26	4,18	0,01	4,50	0,08	4,65	0,29	4,96	0,09
DMS	2,41	0,54	3,20	0,01	3,99	0,27	4,18	0,01	4,48	0,09	4,64	0,29	4,97	0,04
MET	2,27	0,83	3,62	3E-3	3,94	0,21	3,74	0,03	4,34	0,05	4,61	0,11	4,87	0,08
WAT	2,24	0,88	3,45	2E-3	3,88	0,12	3,66	5E-3	4,29	0,05	4,70	0,08	4,92	0,07
FOR	2,29	0,74	3,41	0,01	3,96	0,17	3,98	0,08	4,39	0,10	4,55	0,16	4,89	0,09
NMF	2,34	0,68	3,35	0,01	3,93	0,19	4,06	3E-3	4,45	0,09	4,59	0,20	4,91	0,09

transição sofre gradativamente um deslocamento para o vermelho. De CFM até DMS, $\pi \rightarrow \pi^*(1)$ ocorre predominantemente na região do ciano (500 a 520 nm). Em NMF e nos demais solvente próticos, passa à região do verde (520 a 565 nm). Nesse percurso, ocorre um aumento gradativo na sua intensidade. De CHN ($f = 0,40$) para WAT ($f = 0,88$) esse aumento é superior a 100%.

Na Tabela 6.9, os valores absolutos de energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*(1)$, e na Tabela 6.10, os deslocamentos solvatocrômicos sofridos por essa transição de CHN para os demais solventes, estão em muito bom acordo com os resultados experimentais.

Tabela 6.9: Energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*(1)$ usando TD-CAM-B3LYP/(aug)-cc-pVDZ e valores experimentais.

	ΔE	
	ASEC-FEG	EXP.
CHN	2,61	2,24 [96] / 2,27 [97]
TOL	2,55	-
CFM	2,46	2,09 [98]
DCM	2,45	2,10 [98]
ACT	2,44	2,13 [98, 96]
ACN	2,43	2,12 [98, 96]
DMS	2,41	2,04 [98] / 2,05 [96]
MET	2,27	2,04 [98, 96]
WAT	2,24	1,86 [99]
FOR	2,29	-
NMF	2,34	-

Por ordem de energia, a segunda transição ($n \rightarrow \pi^*(2)$) foi também identificada na fase gasosa como uma transição pertencente a faixa do visível (Azul). Em fase solvente, essa é a única transição a sofrer um deslocamento para o azul. Conforme é mostrado na Tabela 6.8, $n \rightarrow \pi^*(2)$ aumenta gradativamente de energia entre os solventes apolares e

Tabela 6.10: Deslocamentos solvatocrômicos (eV) da primeira transição usando o método TD-CAM-B3LYP/(aug)-cc-pVDZ.

S	$\Delta\Delta E(\text{CHN} \rightarrow \text{S})$	
	ASEC-FEG	EXP.
TOL	-0,05	-
CFM	-0,15	-0,18 a -0,15
DCM	-0,15	-0,17 a -0,14
ACT	-0,16	-0,14 a -0,11
ACN	-0,18	-0,15 a -0,12
DMS	-0,20	-0,23 a -0,19
MET	-0,34	-0,23 a -0,20
WAT	-0,37	-0,38 a -0,41
FOR	-0,32	-
NMF	-0,27	-

polares apróticos. Entre todos os solvente polares próticos, essa transição ocorre na faixa do ultravioleta.

As transições $\pi \rightarrow \pi^*(3)$ e $\pi \rightarrow \pi^*(7)$, que na fase gasosa possuem intensidades próximas e quase tão altas quanto a transição mais intensa, perdem pouca intensidade nos meios apolares e polares apróticos, e deslocam-se, para o vermelho, em no máximo 0,15 eV. Entre os solventes próticos, os deslocamentos solvatocrômicos são mais expressivos: $\pi \rightarrow \pi^*(3)$ é deslocada de 0,22 eV de CHN para WAT, e $\pi \rightarrow \pi^*(7)$ é deslocada em 0,24 eV de CHN para FOR. Sendo que, o deslocamento de $\pi \rightarrow \pi^*(7)$ de CHN para WAT é curiosamente menor que os deslocamentos de CHN para os demais solventes próticos. Quanto à intensidade dessas transições, é nos meios próticos que atingem os menores valores, com mínimos de intensidade em WAT.

As transições $\pi \rightarrow \pi^*(6)$ e $\pi \rightarrow \pi^*(9)$ não descrevem um cenário diferente, também ocorrem no UV e deslocam-se para o vermelho até atingir os menores valores nos meios próticos. A primeira é menos intensa em MET e WAT ($f = 0,05$); A segunda é mais intensa em CHN e ACT ($f = 0,10$). Em termos de intensidade, essas transições não sofrem alterações significativas com o meio.

Por último, a transição $\pi \rightarrow \pi^*(5)$, a segunda transição menos intensa na fase GAS, acompanha a tendência de todas as transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Dentre as suas singularidades, está o fato de ser a transição que sofre o maior deslocamento solvatocrômico, em 0,66 eV de CHN para WAT, e o fato de ser a transição menos intensa no espectro de absorção do Phenol Blue em WAT.

De um ponto de vista mais geral, os espectros de absorção do Phenol são claramente diferentes nos meios próticos, e também nos meios apolares. Mesmo de GAS para CHN, dada a baixa polaridade desse solvente, há transições que permitem distinguir os espectros. A transição $\pi \rightarrow \pi^*(9)$, por exemplo, se diversifica em 0,09 eV de GAS para CHN, e a transição $\pi \rightarrow \pi^*(1)$ é diferente em 0,02 eV. As outras transições corroboram

para a semelhança entre os espectros em GAS e CHN.

Por outro lado, em ACT e ACN, que possuem constantes dielétricas diferentes em mais de 15 unidades, o espectro de absorção do Phenol é praticamente idêntico nesses meios. Em DMS, o espectro também se assemelha muito ao de ACT e ACN, com ligeiros deslocamentos de até 0,03 eV.

Todas as similaridades e disparidades, seja no DMACA ou no Phenol Blue, são um reflexo das conformações de equilíbrio obtidas para essas moléculas nos diferentes meios pela metodologia ASEC-FEG. Obter o espectro de absorção e os respectivos deslocamentos solvatocrômicos, constituiu um dos objetivos almejados durante o desenvolvimento deste trabalho. Na linha de desenvolvimento, utilizou-se a metodologia ASEC-FEG. Mas, em uma linha de testes, utilizou-se também a conhecida metodologia PCM, que utiliza um modelo contínuo para representar o meio. Os resultados e comparações entre as duas metodologias são apresentados adiante.

COMPARAÇÃO ENTRE ASEC-FEG E PCM

A metodologia ASEC-FEG utilizada neste estudo é uma alternativa ao estudo de propriedades estruturais e eletrônicas de moléculas em meio. Dentre as possíveis alternativas, o modelo contínuo de cavidade PCM é sem dúvida uma das metodologias que mais tem sido adotada nas últimas décadas. Este capítulo é especialmente dedicado a uma comparação de resultados entre as duas metodologias. Os cálculos com PCM foram realizados tanto para o DMACA quanto para o Phenol Blue em três solventes distintos, a saber: ciclohexano, acetonitrila e água. A otimização foi realizada em nível MP2/aug-cc-pVTZ para o DMACA e MP2/(aug)-cc-pVTZ para o Phenol Blue. Os cálculos de excitação foram realizados também com TD-DFT e no mesmo nível adotado para a metodologia ASEC-FEG, a saber CAM-B3LYP/(aug)-cc-pVDZ, mas, sem a adição de moléculas explícitas. Em geral, as mudanças estruturais e eletrônicas segundo o PCM montam um cenário distinto do que fora traçado pelas simulações ASEC-FEG.

7.1 DMACA

Nas simulações ASEC-FEG do DMACA e do Phenol Blue, as mudanças observadas na estrutura conformacional dessas moléculas, quando embebidas em ciclohexano, acetonitrila e água concordam com o nível crescente de polaridade desses solventes e são justamente maiores nessa ordem. Em suma, os resultados obtidos em ciclohexano confundem-se com os de fase gasosa; a acetonitrila galga um patamar intermediário; e a água é preponderantemente o solvente mais influente à produzir mudanças na estrutura conformacional e eletrônica do DMACA e do Phenol Blue.

As simulações PCM desenham um quadro diferente, ilustrado na Tabela 7.1. Começando pelo DMACA, pelo PCM, as geometrias de equilíbrio dessa molécula em acetonitrila e água se confundem, dado o alto grau de similaridade de ambas. O BLA β_1

converge para o mesmo valor (0,025 Å) nos dois solventes e os demais ficam a 0,001 Å de igualarem-se. As ligações $C_1 - N_7$ e $C_{12} - O_{13}$ são idênticas e os ângulos α e δ equivalentes. Em ciclohexano, nota-se uma predisposição ligeiramente maior das moléculas em se modificarem, convergindo então para uma estrutura menos parecida com a de fase gasosa, como ocorre nas simulações ASEC-FEG.

As geometrias de equilíbrio do DMACA em ciclohexano e acetonitrila são relativamente parecidas pelos dois métodos, mas, ainda assim, com diferenças pontuais que podem ter relevância significativa nas propriedades em meio do DMACA. Em ciclohexano, os BLAs β_1 e β_2 , calculados via PCM, superestimam os valores ASEC-FEG em 0,001 Å apenas. Mas, em contrapartida, o BLA β_4 é 0,005 Å menor e a ligação $C_{12} - O_{13}$ é 0,004 Å maior. Em acetonitrila, as diferenças mais relevantes são protagonizadas pela ligação $C_1 - N_7$ (0,007 Å maior pelo PCM) e pelo ângulo α (6,4 graus maior pelo PCM). Os BLAs β_1 , β_2 , β_3 e a ligação $C_{12} - O_{13}$ são diferentes em apenas 0,002 Å pelos dois métodos nesse meio.

Em água, registra-se discordâncias entre PCM e ASEC-FEG. Os BLAs β_3 e β_4 são maiores pelo PCM em 0,019 Å e 0,030 Å. As ligações $C_1 - N_7$ e $C_{12} - O_{13}$ são igualmente maiores em 0,020 Å. E o ângulo α obtido com o PCM indica uma piramidalização de 29,7 graus para o grupo dimetilamino, que, segundo o ASEC-FEG, é em média 0,3 graus.

O método PCM identifica 1,232 Å como valor de equilíbrio para a ligação $C_{12} - O_{13}$ seja em acetonitrila ou água e 1,226 em ciclohexano, ao passo que, por ASEC-FEG: 1,222; 1,230 e 1,252 correspondem aos valores obtidos para ciclohexano, acetonitrila e água, respectivamente.

Tabela 7.1: Parâmetros geométricos do DMACA em meio segundo PCM e ASEC-FEG.

Parâmetros	CHN			ACN			WAT		
	ASEC-FEG	PCM	Δ	ASEC-FEG	PCM	Δ	ASEC-FEG	PCM	Δ
β_1	0,022	0,023	0,001	0,027	0,025	0,002	0,032	0,025	0,007
β_2	0,014	0,015	0,001	0,018	0,016	0,002	0,025	0,017	0,008
β_3	0,099	0,097	0,002	0,091	0,093	0,002	0,073	0,092	0,019
β_4	0,107	0,102	0,005	0,095	0,094	0,001	0,064	0,094	0,030
$C_1 - N_7$	1,380	1,379	0,001	1,369	1,376	0,007	1,356	1,376	0,020
$C_{12} - O_{13}$	1,222	1,226	0,004	1,230	1,232	0,002	1,252	1,232	0,020
α	30,1	29,8	0,3	23,2	29,6	6,4	0,3	29,7	29,6

Indo além dessa análise estrutural, o espectro de absorção do DMACA em meio, obtido com a metodologia PCM, é formado basicamente pelas mesmas transições eletrônicas que foram calculadas a partir do ASEC-FEG. Disso, é possível uma comparação direta entre os espectros do DMACA pela duas metodologias, transição por transição. A Tabela 7.2 resume os resultados.

De um modo geral, todas as transições eletrônicas PCM para o DMACA em CHN subestimam os valores ASEC-FEG, o que caracteriza um deslocamento real dessas

Tabela 7.2: Transições eletrônicas (ΔE em eV) do DMACA em meio segundo PCM e ASEC-FEG.

Transição	CHN		ACN		WAT	
	ΔE [PCM]	f	ΔE [PCM]	f	ΔE [PCM]	f
	ΔE [ASEC]	f	ΔE [ASEC]	f	ΔE [ASEC]	f
π - π^*	3,74	1,06	3,65	1,08	3,65	1,08
	3,98	0,88	3,78	0,94	3,50	1,04
n - π^*	3,87	2e-4	4,03	2e-4	4,04	2e-4
	3,77	2e-4	3,92	2e-4	4,33	2e-4
π - π^*	4,51	0,06	4,51	0,04	4,51	0,04
	4,54	0,07	4,48	0,05	4,46	0,02
π - σ^*	5,18	0,03	5,25	0,03	5,25	0,03
	5,22	0,02	5,31	0,02	5,54	0,03
π - π^*	5,43	0,16	5,32	0,16	5,31	0,15
	5,58	0,13	5,40	0,11	5,11	0,09
π - π^*	5,64	0,06	5,60	0,09	5,60	0,09
	5,79	0,06	5,71	0,11	5,50	0,12

transições da fase GAS para CHN. De CHN para ACN percebe-se que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ desviam-se para o vermelho e que as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \sigma^*$ desviam-se para o azul, da mesma forma que no ASEC-FEG. De ACN para WAT, entanto, as transições PCM não sofrem nenhum desvio maior que 0,001 eV, de modo que seria impossível diferenciar os dois espectros se não fosse pelos títulos da Tabela. Além do mais, a metodologia PCM não aponta para mudanças significativas de intensidade em nenhum dos solventes.

Tabela 7.3: Deslocamentos solvatocrômicos (eV) do DMACA em meio segundo PCM e ASEC-FEG.

	GAS \rightarrow CHN	CHN \rightarrow ACN	CHN \rightarrow WAT
ASEC-FEG	0,01	-0,20	-0,48
PCM	-0,23	-0,08	-0,09
EXP.[85, 8]	-	-0,19	-0,34

Comparando os deslocamentos sofridos pela transição mais intensa com os resultados experimentais, por PCM e ASEC-FEG, Tabela 7.3, nota-se que os resultados ASEC-FEG estão mais próximos do experimental, seja de CHN para ACN ou de ACN para WAT. Os deslocamentos PCM em ACN e WAT refletem a semelhança entre os espectros do DMACA nos dois solventes e o deslocamento de -0,23 eV de GAS para CHN previsto pelo PCM não condiz com a baixa polaridade de CHN. Desse ponto de vista, a metodologia ASEC-FEG descreve com mais precisão as mudanças no espectro de absorção do DMACA em meio.

7.2 Phenol Blue

A descrição que se faz para o Phenol Blue em ciclohexano, acetonitrila e água pela metodologia PCM não incorre a uma perspectiva muito diferente da que se traça para o DMACA. As geometrias de equilíbrio do Phenol Blue em acetonitrila e água são novamente muito parecidas segundo o PCM, e em ciclohexano verifica-se uma ligeira distorção da fase gasosa, maior do que a indicada pelo ASEC-FEG. A Tabela 7.4 traz os valores convergidos dos principais parâmetros geométricos lineares e angulares nos três meios em questão, segundo ASEC-FEG e PCM.

Comparativamente, as diferenças entre os parâmetros geométricos lineares do Phenol Blue pelos dois métodos são mais expressivas do que as diferenças registradas para o DMACA. Em ciclohexano, a menor variação Δ (0,002 Å), relativa aos BLAs β_1 , β_2 , β_4 e a ligação $N_{15} - C_{14}$, é duas vezes maior que a menor variação Δ (0,001 Å) registrada para o DMACA nesse meio, relativa a β_1 , β_2 e a $C_1 - N_7$. Em acetonitrila, as diferenças entre PCM e ASEC-FEG são mais expressivas nos BLAs β_1 (0,003 Å) e β_3 (0,004 Å) e no ângulo α (5,3 graus). Mas, é em água que as diferenças se exacerbam.

A geometria de equilíbrio do Phenol Blue em água segundo o ASEC-FEG é, assim como o DMACA, completamente distinta da geometria PCM. Tanto os parâmetros geométricos lineares, quanto os angulares, são expressivamente diferentes nas duas metodologias. As ligações $N_{15} - C_{14}$ e $C_2 - O_7$, por exemplo, são subestimadas pelo PCM em 0,041 Å e 0,055 Å; o BLA β_1 é subestimado em 0,032 Å; β_2 e β_4 em 0,040 Å; β_5 em 0,046 Å e β_3 em 0,072 Å.

O motivo para β_3 ser tão diferente nas duas metodologias pode ser explicado pela ligeira inverção das ligações que compõem a conjugação π entre os anéis A e Q, que é apontada pelo ASEC-FEG, mas não pelo PCM. Com isso, o PCM não apenas destoa dos resultados obtidos pela metodologia ASEC-FEG, como também dos resultados apresentados por [21].

Já os ângulos α e θ otimizados pelo PCM para o Phenol Blue em água são também muito distintos dos valores obtidos por ASEC-FEG. O PCM fornece um α de 28,6 graus e um θ de 43,7 graus, enquanto por ASEC-FEG esses parâmetros convergem para 2,5 graus e 36,6 graus respectivamente. Isso significa uma distribuição espacial dos grupos aceitadores e doadores do Phenol Blue em água muito diferentes pelas duas metodologias, e pode representar diferenças drásticas nas propriedades físico-químicas do Phenol Blue em meio aquoso.

Por fim, os espectros de absorção do Phenol Blue em CHN, ACN e WAT, segundo o PCM, seguem comparados aos espectros ASEC-FEG na Tabela 7.5. Assim como para o DMACA, primeiro: os cálculos PCM mostram que as principais transições eletrônicas do espectro de absorção do Phenol Blue em CHN subestimam os valores ASEC-FEG; segundo: de CHN para ACN, apenas a transição $n \rightarrow \pi^*$ desvia-se para o azul, todas

Tabela 7.4: Parâmetros geométricos do Phenol Blue em meio segundo PCM e ASEC-FEG

Parâmetros	CHN			ACN			WAT		
	ASEC-FEG	PCM	Δ	ASEC-FEG	PCM	Δ	ASEC-FEG	PCM	Δ
β_1	0,028	0,030	0,002	0,036	0,033	0,003	0,065	0,033	0,032
β_2	0,018	0,020	0,002	0,026	0,024	0,002	0,063	0,023	0,040
β_3	0,077	0,074	0,003	0,060	0,064	0,004	-0,007	0,065	0,072
β_4	0,101	0,099	0,002	0,094	0,095	0,001	0,055	0,095	0,040
β_5	0,116	0,113	0,003	0,109	0,108	0,001	0,062	0,108	0,046
$N_{15} - C_{14}$	1,382	1,380	0,002	1,367	1,373	0,006	1,333	1,374	0,041
$C_2 - O_7$	1,235	1,238	0,003	1,242	1,243	0,001	1,298	1,243	0,055
α	31,5	30,7	0,8	23,0 (1)	28,3	5,3	2,5	28,6	26,1
θ	45,0 (1)	45,4	0,4	41,4 (1)	43,3	1,9	36,6 (1)	43,7	7,1

as outras desviam-se para o vermelho, tal como no ASEC-FEG. Terceiro: em ACN e WAT, os espectros PCM do Phenol Blue são indistinguíveis, possuindo transições que diferenciam-se em no máximo 0,001 eV.

Tabela 7.5: Transições eletrônicas (ΔE em eV) do Phenol Blue em meio segundo PCM e ASEC-FEG

Transição	CHN		ACN		WAT	
	ΔE [PCM]	f	ΔE [PCM]	f	ΔE [PCM]	f
	ΔE [ASEC]	f	ΔE [ASEC]	f	ΔE [ASEC]	f
$\pi-\pi^*$	2,43	0,55	2,32	0,63	2,32	0,62
	2,61	0,40	2,43	0,55	2,24	0,88
$n-\pi^*$	3,15	0,01	3,31	0,01	3,32	0,01
	3,07	0,01	3,20	0,01	3,45	2E-3
$\pi-\pi^*$	4,01	0,36	3,95	0,27	3,95	0,23
	4,09	0,32	3,96	0,26	3,88	0,12
$\pi-\pi^*$	4,12	0,02	4,14	0,01	4,13	0,01
	4,32	0,02	4,18	0,01	3,66	5E-3
$\pi-\pi^*$	4,54	0,14	4,48	0,15	4,47	0,16
	4,65	0,11	4,50	0,08	4,29	0,05
$\pi-\pi^*$	4,67	0,29	4,60	0,26	4,60	0,26
	4,80	0,30	4,65	0,29	4,70	0,08
$\pi-\pi^*$	5,06	0,12	4,99	0,13	5,00	0,13
	5,02	0,02	4,96	0,09	4,92	0,07

Na transição mais intensa, os deslocamentos solvatocrômicos previstos pelo PCM são diferentes dos deslocamentos calculados por ASEC-FEG, Tabela 7.6. De GAS para ciclohexano, o PCM mostra um deslocamento de $-0,17$ eV, inesperado para um solvente tão apolar como o ciclohexano. De ciclohexano para acetonitrila, o deslocamento PCM ($-0,11$ eV) encontra-se em bom acordo com o experimental ($-0,12$ eV). E, de ciclohexano para água ($-0,12$) reflete a semelhança conformacional prevista por esse método para o

Phenol Blue em acetonitrila e água, já que são muito parecidos. Em relação ao resultado experimental, esse deslocamento encontra-se longe de ser o correto.

Tabela 7.6: Deslocamentos solvatocrômicos (eV) do Phenol Blue em meio segundo ASEC-FEG e PCM

	GAS \rightarrow CHN	CHN \rightarrow ACN	CHN \rightarrow WAT
ASEC-FEG	+0,02	-0,18	-0,37
PCM	-0,17	-0,11	-0,12
EXP.[96, 97, 98, 99]	-	-0,15 a -0,12	-0,41 a -0,38

Dada a incapacidade do PCM em diferenciar o DMACA ou o Phenol Blue em acetonitrila e água, tanto estruturalmente, quanto eletronicamente, seria inviável estudar as propriedades desses sistemas em meio com o PCM. Presume-se inclusive que o PCM seria incapaz de diferenciar o Phenol Blue em uma gama tão ampla de solventes, como foi feito com o ASEC-FEG.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na busca pelas conformações de mínima energia, vimos que o DMACA responde aos efeitos do meio modificando-se estruturalmente em direção a sua forma zwitteriônica. Entretanto, longe de alcançá-la em CHN, ACN e WAT, encontra seus mínimos de energia livre em geometrias mais parecidas com a forma neutra, otimizada em fase gasosa. Essas geometrias, apesar de distantes da forma zwitteriônica são diferentes entre si e afastam-se da forma neutra segundo a polaridade do meio. De GAS para CHN registra-se poucas mudanças geométricas, de CHN para ACN essa mudanças escalam um patamar intermediário, e em água alcançam o seu máximo. Em água, onde testou-se a hipótese da existência de uma forma zwitteriônica em algum outro mínimo da hipersuperfície de energia livre, verificou-se que de fato há apenas um mínimo, que foi indubitavelmente alcançado mesmo partindo das duas formas extremas do DMACA.

Aos mínimos de energia encontrados para o DMACA em meio, estão associadas distribuições de carga que demonstram a existência de um deslocamento interno de elétrons do grupo doador para o grupo aceitador, perceptível em ACN e notoriamente potencializado em água. Em ACN, esse deslocamento de cargas é uma consequência natural da maior polaridade do meio, já em WAT essa potencialização está aliada não apenas ao maior valor da constante dielétrica do meio, mas também à sua capacidade de realizar ligações de hidrogênio com o grupo hidroxila do DMACA.

O efeito conjunto dessa reestruturação conformacional e do deslocamento interno de carga do DMACA reflete no espectro de absorção em cada um dos solventes. Os espectros calculados para CHN, ACN e WAT são bem definidos por três bandas de baixa, média e alta energia, dentro da faixa espectral do ultravioleta. Essas bandas são principalmente caracterizadas por transições eletrônicas $\pi - \pi^*$. As posições, as estruturas (incluindo largura) e inclusive os deslocamentos solvatocrômicos dessas bandas encontram-se em bom acordo com os resultados experimentais disponíveis na literatura. Além do mais, o tratamento TD-CAM-B3LYP com moléculas explícitas abaixa a energia dos picos de absorção teóricos obtidos apenas com o ASEC, levando-os a ficar mais próximos dos valores experimentais, uma consequência natural do melhoramento na descrição do solvente na primeira vizinhança.

O Phenol Blue também responde à presença do meio modificando-se estruturalmente em direção a sua forma zwitteriônica e apresentando também deslocamento interno

de carga do grupo doador para o grupo aceitador. As mudanças estruturais e de deslocamento de carga ocorrem de acordo com a constante dielétrica entre os solventes apolares e polares apróticos, e são regidas pelas ligações de hidrogênio nos solventes polares próticos. Em todos os solventes, as geometrias de mínimo do Phenol Blue encontram-se deslocadas da sua forma neutra alcançando uma forma intermediária em água. No metanol e na água ocorre uma ligeira inversão entre as ligações da conjugação intermediária, representando um dos efeitos mais relevantes em termos estruturais. Para a água, essa inversão corrobora o resultado obtido por [21]. Além do mais, assim como para o DMACA, a conformação de mínima energia do Phenol Blue em água também é única. Não foi encontrado um segundo mínimo que fizesse referência à sua forma zwitteriônica. Esse resultado não corrobora a hipótese levantada por Serrano et al. [90] de que o Phenol Blue poderia ser encontrado na sua forma neutra em solventes apolares e na sua forma zwitteriônica em solventes polares. E corrobora em partes o resultado obtido por Morley et al. [91], que descarta, por meio de NMR, a possibilidade de que o Phenol Blue possa ser encontrado na sua forma zwitteriônica, tanto em solventes próticos quanto apróticos.

O espectro de absorção do Phenol Blue em meio se caracteriza principalmente por cinco transições $\pi - \pi^*$ nas regiões ultravioleta e também visível. Essas transições respondem às mudanças conformacionais e aos deslocamentos de carga com desvios espectrais para o vermelho. A banda de absorção mais intensa atinge valores de energia em bom acordo com os resultados experimentais, superestimando-os de maneira sistemática em menos de 0,4 eV. Além do mais, os deslocamentos solvatocrômicos obtidos estão em muito bom acordo com os deslocamentos experimentais.

Brevemente, o estudo realizado pelo método PCM não permitiu enxergar diferenças estruturais, ou de deslocamento de cargas, ou de desvios das transições eletrônicas, que ao menos possibilitasse alguma análise do DMACA ou do Phenol Blue em meio. Pelo PCM, o mínimo de energia dessas moléculas possui as mesmas características estruturais, as mesmas propriedades eletrônicas e espectrais em ACN e WAT.

A metodologia ASEC-FEG é sem dúvidas uma opção muito atraente na simulação de sistemas orgânicos, apresenta um bom custo-benefício computacional e permite a descrição de sistemas razoavelmente grandes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Coutinho, H. Georg, T. Fonseca, V. Ludwig, S. Canuto, *Chemical Physics Letters* **437**(1), 148 (2007).
- [2] N. Okuyama-Yoshida, M. Nagaoka, T. Yamabe., *International Journal of Quantum Chemistry* **70**, 95 (1998).
- [3] C. Bistafa, H. C. Georg, S. Canuto, *Computational and Theoretical Chemistry* **1040**, 312 (2014).
- [4] H. C. Georg, S. Canuto, in N. H. Morgon, K. Coutinho (eds.), *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, pp. 453–488. Livraria da Física, São Paulo (2007).
- [5] J. E. Lennard-Jones, *Proceedings of the Physical Society* **52**(6), 729 (1940).
- [6] R. Pagni, *Journal of Chemical Education* **82**(3), 382 (2005).
- [7] G. Weber, F. J. Farris, *Biochemistry* **18**(14), 3075 (1979).
- [8] S. Panja, S. Chakravorti, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **58**(1), 113 (2002).
- [9] Y. Matsushita, T. Suzuki, T. Ichimura, T. Hikida, *The Journal of Physical Chemistry A* **108**(37), 7490 (2004).
- [10] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chemical Physics letters* **250**(3), 428 (1996).
- [11] I. McMurrough, J. McDowell, *Analytical Biochemistry* **91**(1), 92 (1978).
- [12] J. A. Delcour, D. J. d. Varebeke, *Journal of the Institute of Brewing* **91**(1), 37 (1985).
- [13] D. Treutter, *Journal of Chromatography A* **467**, 185 (1989).
- [14] C. Nagel, Y. Glories, *American Journal of Enology and Viticulture* **42**(4), 364 (1991).
- [15] W. Feucht, D. Treutter, E. Christ, *Zeitschrift Für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz/Journal of Plant Diseases and Protection* pp. 404–413 (1992).

- [16] Y. Kimura, T. Yamaguchi, N. Hirota, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2**(7), 1415 (2000).
- [17] O. Kolling, J. Goodnight, *Analytical Chemistry* **45**(1), 160 (1973).
- [18] T. Kobayashi, M. Shiga, A. Murakami, S. Nakamura, *Journal of the American Chemical Society* **129**(20), 6405 (2007).
- [19] A. Serrano, S. Canuto, *International Journal of Quantum Chemistry* **87**(5), 275 (2002).
- [20] P. W. Vittum, G. H. Brown, *Journal of the American Chemical Society* **69**(1), 152 (1947).
- [21] N. A. Murugan, P. C. Jha, Z. Rinkevicius, K. Ruud, H. Ågren, *The Journal of Chemical Physics* **132**(23), 234508 (2010).
- [22] W. Kutzelnigg, *Molecular Physics* **90**(6), 909 (1997).
- [23] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. Courier Corporation.
- [24] P. R. Surján, *Second quantized approach to quantum chemistry: an elementary introduction*. Springer Publishing Company (2011).
- [25] P. Jørgensen, *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*. Elsevier (2012).
- [26] M. Springborg, *Methods of electronic-structure calculations*. Wiley-Chichester (2000).
- [27] C. C. J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics* **23**(2), 69 (1951).
- [28] J. O. Hirschfelder, *International Journal of Quantum Chemistry* **3**(5), 731 (1969).
- [29] N. H. Morgon, R. Custodio, *Química Nova* **18**, 44 (1995).
- [30] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [31] L. H. Thomas, in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, pp. 542–548. Cambridge Univ Press (1927).
- [32] E. Fermi, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei* **6**, 602 (1927).
- [33] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [34] L. J. Sham, W. Kohn, *Physical Review* **145**, 561 (1966).
- [35] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, *Physical Review B* **13**, 4274 (1976).

- [36] J. P. Perdew, W. Yue, *Physical Review B* **33**, 8800 (1986).
- [37] F. Zahariev, S. Leang, M. S. Gordon, *The Journal of Chemical Physics* **138**(24), 244108 (2013).
- [38] A. D. Becke, *Physical Review A* **38**(6), 3098 (1988).
- [39] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **37**(2), 785 (1988).
- [40] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chemical Physics Letters* **393**(1), 51 (2004).
- [41] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *The Journal of Chemical Physics* **120**(18), 8425 (2004).
- [42] M. J. Frisch, 'Gaussian 09 revision', Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [43] E. Runge, E. K. U. Gross, *Physical Review Letters* **52**, 997 (1984).
- [44] R. van Leeuwen, *Physical Review Letters* **80**(6), 1280 (1998).
- [45] R. van Leeuwen, *Physical Review Letters* **82**, 3863 (1999).
- [46] M. Marques, E. Gross, *Annual Review of Physical Chemistry* **55**(1), 427 (2004).
- [47] N. E. Dahlen, R. van Leeuwen, *The Journal of Chemical Physics* **122**(16) (2005).
- [48] R. Mulliken, *The Journal of Chemical Physics* **36**(12), 3428 (1962).
- [49] R. Messmer, G. Watkins, *Physical Review Letters* **25**(10), 656 (1970).
- [50] C. M. Breneman, K. B. Wiberg, *Journal of Computational Chemistry* **11**(3), 361 (1990).
- [51] U. C. Singh, P. A. Kollman, *Journal of Computational Chemistry* **5**(2), 129 (1984).
- [52] B. H. Besler, K. M. Merz, P. A. Kollman, *Journal of Computational Chemistry* **11**(4), 431 (1990).
- [53] E. Sigfridsson, U. Ryde, *Journal of Computational Chemistry* **19**(4), 377 (1998).
- [54] H. Hu, Z. Lu, W. Yang, *Journal of Chemical Theory and Computation* **3**(3), 1004 (2007).
- [55] R. Constanciel, *Theoretica Chimica Acta* **69**(5-6), 505 (1986).
- [56] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chemical Reviews* **105**(8), 2999 (2005).
- [57] J. Lennard-Jones, *Physica* **4**(10), 941 (1937).

- [58] H. C. Georg, K. Coutinho, S. Canuto, *The Journal of Chemical Physics* **126**(3), 034507 (2007).
- [59] H. C. Georg, K. Coutinho, S. Canuto, *Chemical Physics Letters* **429**(1–3), 119 (2006).
- [60] S. Canuto, *Solvation effects on molecules and biomolecules: computational methods and applications*, vol. 6. Springer Science & Business Media, Nova York (2010).
- [61] M. Sánchez, M. Aguilar, F. Olivares del Valle, *Journal of Computational Chemistry* **18**(3), 313 (1997).
- [62] D. A. McQuarrie., *Statistical Mechanics*. Happer and Row, Londres (1976).
- [63] N. Metropolis, S. Ulam, *Journal of the American Statistical Association* **44**(247), 335 (1949).
- [64] D. W. Heermann, K. Binder, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Springer-Verlag, Berlin (2010).
- [65] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, Nova York (1989).
- [66] H. C. Georg, *Efeitos do meio em propriedades conformacionais e eletrônicas de moléculas*, Ph.D. tese, Universidade de São Paulo (2006).
- [67] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*. Longman Scientific, Nova York, 2 ed. (1990).
- [68] C. Chatfield, *The Analysis of Time Series: an Introduction*. Chapman and Hall, Londres, 3 ed. (1984).
- [69] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *Journal of the American Chemical Society* **118**(45), 11225 (1996).
- [70] G. Kaminski, E. M. Duffy, T. Matsui, W. L. Jorgensen, *The Journal of Physical Chemistry* **98**(49), 13077 (1994).
- [71] W. L. Jorgensen, E. R. Laird, T. B. Nguyen, J. Tirado-Rives, *Journal of Computational Chemistry* **14**(2), 206 (1993).
- [72] C. J. Fennell, L. Li, K. A. Dill, *The Journal of Physical Chemistry B* **116**(23), 6936 (2012), PMID: 22397577.
- [73] M. H. Ghatee, S. Taslimian, *Fluid Phase Equilibria* **358**, 226 (2013).
- [74] W. L. Jorgensen, *The Journal of Physical Chemistry* **90**(7), 1276 (1986).

- [75] H. Böhm, I. McDonald, P. Madden, *Molecular Physics* **49**(2), 347 (1983).
- [76] A. Vishnyakov, A. P. Lyubartsev, A. Laaksonen, *The Journal of Physical Chemistry A* **105**(10), 1702 (2001).
- [77] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma, *The Journal of Physical Chemistry* **91**(24), 6269 (1987).
- [78] J. Marques Cordeiro, *International Journal of Quantum Chemistry* **65**(5), 709 (1997).
- [79] G. G. Almeida, J. M. Cordeiro, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **22**(11), 2178 (2011).
- [80] T. Korona, H.-J. Werner, *The Journal of Chemical Physics* **118**(7), 3006 (2003).
- [81] J. Hicks, M. Vandersall, Z. Babarogic, K. B. Eisenthal, *Chemical Physics letters* **116**(1), 18 (1985).
- [82] Y. Wang, K. Eisenthal, *The Journal of Chemical Physics* **77**(12), 6076 (1982).
- [83] R. Hayashi, S. Tazuke, C. W. Frank, *Chemical Physics Letters* **135**(1), 123 (1987).
- [84] S. Panja, P. R. Bangal, S. Chakravorti, *Chemical Physics Letters* **329**(5), 377 (2000).
- [85] P. R. Bangal, S. Panja, S. Chakravorti, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **139**(1), 5 (2001).
- [86] O. S. Khalil, R. Hofeldt, S. McGlynn, *Chemical Physics Letters* **17**(4), 479 (1972).
- [87] K. Rotkiewicz, K. Grellmann, Z. Grabowski, *Chemical Physics Letters* **19**(3), 315 (1973).
- [88] A.-D. Gorse, M. Pesquer, *The Journal of Physical Chemistry* **99**(12), 4039 (1995).
- [89] V. N. Nesterov, T. V. Timofeeva, M. Y. Antipin, R. D. Clark, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications* **56**(8), 976 (2000).
- [90] A. Serrano, S. Canuto, *International Journal of Quantum Chemistry* **70**(4-5), 745 (1998).
- [91] J. O. Morley, A. L. Fitton, *The Journal of Physical Chemistry A* **103**(51), 11442 (1999).
- [92] L. Brooker, R. Sprague, *Journal of the American Chemical Society* **63**(11), 3214 (1941).
- [93] E. McRae, *The Journal of Physical Chemistry* **61**(5), 562 (1957).

- [94] J. Figueras, *Journal of the American Chemical Society* **93**(13), 3255 (1971).
- [95] O. W. Kolling, *Analytical Chemistry* **50**(2), 212 (1978).
- [96] J. Figueras, *Journal of the American Chemical Society* **93**(13), 3255 (1971).
- [97] I. Issa, A. El-Shafei, S. Etaiw, H. El-Kashef, *Journal für Praktische Chemie* **320**(4), 557 (1978).
- [98] M. A. Webb, et al., *The Journal of Physical Chemistry A* **108**(9), 1515 (2004).
- [99] L. Brooker, R. Sprague, *Journal of the American Chemical Society* **63**(11), 3214 (1941).