

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA (MESTRADO)

*Estudo de Solvatocromismo em Líquidos Moleculares Orgânicos via
Método Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica.*

Mestrando: Hardiney dos Santos Martins
Orientador: Prof. Dr. Jordan Del Nero.

Belém – Pa.
2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA (MESTRADO)

*Estudo de Solvatocromismo em Líquidos Moleculares Orgânicos via
Método Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica.*

Mestrando: Hardiney dos Santos Martins.

Orientador: Prof. Dr. Jordan Del Nero.

Dissertação de mestrado
apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal do Pará
como requisito parcial para a
obtenção do título de mestre em
Física.

Belém-Pará
Março-2007.

Hardiney dos Santos Martins.

*Estudo de Solvatocromismo em Líquidos Moleculares Orgânicos via
Método Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica.*

Data da Defesa:

Local da Defesa:

Conceito:

Banca Examinadora:

Orientador e Presidente: _____
Prof. Dr. Jordan Del Nero.

Membro Externo: _____
Prof. Dr. André Galembeck.

Membro Interno: _____
Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira.

Suplente: _____
Prof^ª. Dr^ª. Elizabeth M. S. Rodrigues.

Agradecimentos

Primeiramente, para aquele, o qual, sem sua benção não realizaria nada nesta vida. Pode-se chamar-lo das mais variadas formas, mas o acho de DEUS.

Ao meu pai exemplo de homem do povo, trabalhador, humilde, contudo sem se tornar ignorante ou submisso e apesar de tudo que passou nesta vida sempre disposto na luta diária pela sobrevivência.

A minha mãe, mulher de caráter e fé inabalável, sendo para mim um símbolo de luta pelo que acredita ser correto e digno. Sua personalidade forte e jeito rude, em alguns casos, assustam quem não conhece o quanto ela pode ser carinhosa e gentil.

Ao meu irmão pela simples e valiosa presença de uma palavra de incentivo quando a situação se tornava cada vez mais desesperadora. A Mônica, minha futura cunhada, que está a passos largos para ingressar nesta família em grande estilo, somente faltou a ela ter cursado Física e não Matemática.

A minha namorada Andressa, a qual é parte da minha família, pelo carinho, paciência, amor, respeito, dedicação e apoio nestes quase três anos de luta em conjunto para melhorar de vida de forma honesta e digna.

Minha família (pai, mãe, irmão e namorada) por ser a fonte de lucidez nestes loucos anos de busca de níveis mais altos de conhecimento, que somente DEUS sabe por que estou fazendo isto. Deles recebo tudo que preciso amor, respeito, compreensão, apoio e muitas doses de piadas e encarnações.

Aos professores Petrus e Silvana Perez por acreditar em minha disposição para atender as expectativas do curso de Pós-Graduação em Física da UFPA contribuindo muito para que ingressa-se no mesmo e por fim, conclui-se o curso.

Aos colegas de turma Fred Bicalho e João Paulo por poucas discussões sobre Física, mas por conversas que ajudaram me a entender que ainda existe vida receptiva entre os alunos da Física da UFPA.

Aos amigos do grupo Aldilene e Tarciso pelas discussões sobre os métodos, os trabalhos, as disciplinas e a vida. No grupo existem pessoas que sentirei saudades e faço questão de ainda reencontrar, outras sentirei a falta, mas não farei questão de rever, caso os veja novamente seria ótimo, porém não irei atrás destas pessoas, existem outras, aos quais, sou indiferente. Por fim, algumas pessoas do grupo, caso DEUS me permita, gostaria de nunca mais ver devido ao seu grau de hipocrisia e seu mal caráter, caso seja do interesse que cada qual se encaixe no sub-grupo que achar mais conveniente.

Ao meu amigo Marcus Vinícius por demonstrar-me apoio mesmo após o término do curso de Física do CEFET-PA.

Aos professores André Galembeck e Sanclayton Moreira pela participação na banca examinadora e pelas sugestões de aperfeiçoamento do trabalho.

Ao Anderson por ser o responsável pelo curso de Pós-Graduação em Física da UFPA andar e contribuir para, de forma inegável, na qualidade de qualquer evento que seja realizado nas dependências do laboratório de Física Pesquisa.

Ao professor Van Sérgio pelas palavras de incentivo nas horas que antecederam minha defesa.

Ao Pedro, Nágila, Wanderlene, Homero e Joelma, que tornaram-se meus amigos, pela ajuda e crença em minha capacidade de realizar um bom trabalho.

Ao professor Benedito Tadeu (CEFET-PA) por todo o material concedido para que pode-se estudar para o ingresso e as disciplinas.

Ao professor Leonardo Sá (INPE) pela ajuda no ingresso no doutorado e as discussões sobre Física, História, Filosofia, Esporte, Arte, Política e comportamento humano.

A CAPES pelo suporte financeiro e ao PROINT pelo suporte de maquinário.

Resumo

Utilizou-se o método sequencial Monte Carlo / Mecânica Quântica para obterem-se os desvios de solvatocromismo e os momentos de dipolo dos sistemas de moléculas orgânicas: Uracil em meio aquoso, β -Caroteno em Ácido Oléico, Ácido Ricinoléico em metanol e em Etanol e Ácido Oléico em metanol e em Etanol. As otimizações das geometrias e as distribuições de cargas foram obtidas através da Teoria do Funcional Densidade com o funcional B3LYP e os conjuntos de funções de base 6-31G(d) para todas as moléculas exceto para a água e Uracil, as quais, foram utilizadas o conjunto de funções de base 6-311++G(d,p). No tratamento clássico, Monte Carlo, aplicou-se o algoritmo Metrópolis através do programa DICE. A separação de configurações estatisticamente relevantes para os cálculos das propriedades médias foi implementada com a utilização da função de auto-correlação calculada para cada sistema. A função de distribuição radial dos líquidos moleculares foi utilizada para a separação da primeira camada de solvatação, a qual, estabelece a principal interação entre soluto-solvente. As configurações relevantes da primeira camada de solvatação de cada sistema foram submetidas a cálculos quânticos a nível semi-empírico com o método ZINDO/S-CI. Os espectros de absorção foram obtidos para os solutos em fase gasosa e para os sistemas de líquidos moleculares comentados. Os momentos de dipolo elétrico dos mesmos também foram obtidos. Todas as bandas dos espectros de absorção dos sistemas tiveram um desvio para o azul, exceto a segunda banda do sistema de Beta-Caroteno em Ácido Oléico que apresentou um desvio para o vermelho. Os resultados encontrados apresentam-se em excelente concordância com os valores experimentais encontrados na literatura. Todos os sistemas tiveram aumento no momento de dipolo elétrico devido às moléculas dos solventes serem moléculas polares. Os sistemas de ácidos graxos em álcoois apresentaram resultados muito semelhantes, ou seja, os ácidos graxos mencionados possuem comportamentos espectroscópicos semelhantes submetidos aos mesmos solventes. As simulações através do método sequencial Monte Carlo / Mecânica Quântica estudadas demonstraram que a metodologia é eficaz para a obtenção das propriedades espectroscópicas dos líquidos moleculares analisados.

Abstract

The Sequential Monte Carlo / Quantum Mechanical method was applied to study the solvatochromic shifts and the dipole moments for organic molecules: Uracil in water, β -carotene in oleic acid, ricinoleic acid in methanol and in ethanol and oleic acid in methanol and in ethanol. The optimizations and charges distributions had found by Density Functional Theory through the B3LYP functional and sets basis functions 6-31G(d) to all molecules except water and Uracil, whose was applied the sets basis functions 6-311++G(d,p). In the classical approach, Monte Carlo, was applied the algorithm Metropolis through the DICE program. The sampling of statistically relevant configurations to averaged calculations of the properties was used with auto-correlation function performed to each system. The Radial Distribution Function of the molecular liquids was applied to separate the first shell solvation for each system, which gives the main interaction between solute-solvent. The statistically relevant configurations of the first shell of solvation of the each system were subject a quantum mechanical calculations at the semi-empiric level with the method ZINDO/S-CI. The absorptions spectrum had found to solutes in gas phase and to the systems of molecular liquids spoken. The electric dipole moments of these were also found. All the bands of spectrum absorptions had a blue shift, except the second band of the β -carotene in oleic acid that was a red shift. The results found have a very good agreement with the values found in the literature. All the system had increase in the electric dipole moments because the solvents molecules are polar molecules. The system of fatty acids in alcohols had results very similar, in other words, the fatty acids mentioned had characteristics spectroscopic similar submitted to same solvents. The simulations whose with Sequential Monte Carlo / Quantum Mechanical method were studied show the methodology is effective to find the spectroscopic proprieties of molecular liquids analyzed.

Lista de Figuras

- Figura 1 – Representação esquemática do Ácido Oléico. (P.8)
- Figura 2 - Representação esquemática do Ácido Ricinoléico. (P.9)
- Figura 3 - Representação esquemática do Beta-Caroteno. (P.10)
- Figura 4 – Estrutura básica de um álcool. (P.11)
- Figura 5 – Representação esquemática do metanol. (P.11)
- Figura 6 – Representação esquemática do etanol. (P.12)
- Figura 7 – Representação esquemática da molécula de Uracil. (P.13)
- Figura 8 – Exemplo de gráfico de termalização. (P.27)
- Figura 9 – Representação esquemática da interação entre a molécula A e a B sitio a sitio. (P.28)
- Figura 10 – Exemplo bidimensional da aplicação da técnica das réplicas com condições periódicas de contorno. (P.29)
- Figura 11 – Espectro de Absorção do Uracil em fase gasosa. (P.38)
- Figura 12 – Representação da classificação dos átomos do Uracil para o potencial de Lennard-Jones. (P.39)
- Figura 13 – Função de Distribuição radial de primeiros vizinhos para o Uracil em água. (P.41)
- Figura 14 – Função de Auto-Correlação de Uracil em água. (P.41)
- Figura 15 – Histograma das energias de ligação entre Uracil e água. (P.42)
- Figura 16 – Algumas configurações do Uracil em água. (P.43)
- Figura 17 – Sobreposição de todas as configurações do Uracil em água. (P.44)
- Figura 18 – Espectro de absorção do Uracil em água. (P.44)
- Figura 19 – 2ª Banda principal do espectro de absorção do Uracil em água. (P.45)
- Figura 20 – 2ª Banda principal do espectro de absorção do Uracil em água em termos de energia. (P.46)

Figura 21 – Banda principal do espectro de absorção do Uracil em água. (P.46)

Figura 22 – Banda principal do espectro de absorção do Uracil em água em termos de energia. (P.47)

Figura 23 – Momento de Dipolo do sistema de Uracil em meio aquoso. (P.47)

Figura 24 – Espectro de Absorção do beta-caroteno em fase gasosa. (P.48)

Figura 25 – Função de Auto-Correlação do Beta-Caroteno em Ácido Oléico. (P.49)

Figura 26 – Função de Distribuição Radial entre os centros de massa entre o soluto e o solvente. (P.50)

Figura 27 – Histograma das energias de ligação por número de moléculas para o beta-caroteno em ácido oléico. (P.50)

Figura 28 – Algumas das configurações do beta-caroteno em ácido oléico. (P.51)

Figura 29 – Sobreposição das configurações do beta-caroteno em ácido oléico. (P.52)

Figura 30 – Banda principal do espectro de absorção do beta-caroteno em ácido oléico. (P.52)

Figura 31 – Segunda banda do espectro de absorção do beta-caroteno em ácido oléico. (P.53)

Figura 32 – Terceira banda do espectro de absorção do beta-caroteno em ácido oléico. (P.53)

Figura 33 – Espectro de Absorção de beta-caroteno em ácido oléico. (P.54)

Figura 34 – Dipolo elétrico do líquido molecular de beta-caroteno em ácido oléico. (P.54)

Figura 35 – Espectro de absorção em fase gasosa do (a) ácido ricinoléico e (b) ácido oléico. (P.55)

Figura 36 – Representação esquemática dos átomos de (a) etanol e (b) metanol para o potencial de interação. (P.56)

Figura 37 – Função de distribuição radial de primeiros vizinhos para (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol. (P.57)

Figura 38 – Função de auto-correlação para (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol. (P.58)

Figura 39 – Algumas configurações separadas (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol. (P.60)

Figura 40 – Sobreposição das configurações separadas para os cálculos quânticos (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol. (P.62)

Figura 41 – Função de distribuição radial para (a) oxigênio do grupo funcional ácido do ácido oléico em metanol, (b) oxigênio do grupo funcional ácido do ácido ricinoléico em metanol, (c) oxigênio da hidroxila do ácido ricinoléico em metanol, (d) oxigênio do grupo funcional ácido do ácido oléico em etanol, (e) oxigênio do grupo funcional ácido do ácido ricinoléico em etanol e (f) oxigênio da hidroxila do ácido ricinoléico em etanol. (P.63)

Figura 42 – Histograma das energias de ligação por número de moléculas (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol. (P.65)

Figura 43 – 1ª banda do espectro de absorção do (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol. (P.66)

Figura 44 – 1ª banda do espectro de absorção, em eV, do (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol. (P.67)

Figura 45 – 2ª banda do espectro de absorção do (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol. (P.68)

Figura 46 – 2ª banda do espectro de absorção, em eV, do (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol. (P.69)

Figura 47 – Momento de dipolo elétrico do líquido molecular de (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol. (P.70)

Figura 48 – Espectro de absorção do líquido molecular de (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol. (P.71)

Lista de Tabelas

Tabela I – Condições do procedimento Monte Carlo para ácidos graxos em álcool. (P.35)

Tabela II – Resultados do Espectro de Absorção, em energia (eV), para o Uracil em fase gasosa. (P.39)

Tabela III – Geometria e parâmetros para o potencial de Lennard-Jones acrescido ao de Coulomb do Uracil em meio aquoso. (P.40)

Tabela IV – Bandas teóricas e experimentais para o espectro de Uracil em água. (P.45)

Tabela V – Bandas teóricas do espectro de absorção do beta-caroteno em fase gasosa. (P.48)

Tabela VI – Parâmetros para os principais sítios para o potencial do beta-caroteno em ácido oléico. (P.49)

Tabela VII – Bandas experimentais e teóricas do espectro de absorção do beta-caroteno em ácido oléico.(P.53)

Tabela VIII – Bandas teóricas do espectro de absorção do ácido oléico e ácido ricinoléico. (P.55)

Tabela IX – Parâmetros para o potencial de interação das moléculas de solvente. (P.56)

Tabela X – Principais parâmetros para o potencial de interação da molécula de ácido ricinoléico. (P.57)

Tabela XI – Dados das funções de distribuições radiais para os ácidos graxos em álcool. (P.58)

Tabela XII – Dados das funções de auto-correlação para os ácidos graxos em álcool. (P.59)

Tabela XIII – Dados das funções de distribuição radial para os oxigênios dos ácidos graxos em álcool. (P.64)

Tabela XIV – Dados dos histogramas das energias de ligação por número de moléculas para os ácidos graxos em álcool. (P.65)

Tabela XV – Resultados para as bandas de absorção e momento de dipolo para ácidos graxos em fase gasosa e ácidos graxos em álcool. (P.71)

Tabela XVI – Resultados dos desvios para as bandas de absorção dos sistemas simulados. (P.72)

Sumário

	PÁGINA
CAPÍTULO INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	3
1.2 - A FASE LÍQUIDA.....	4
1.3 - SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE LÍQUIDOS.....	5
1.4 – OS ÓLEOS VEGETAIS.....	6
1.4.1 – ÁCIDOS GRAXOS.....	7
1.4.1.1 – ÁCIDO OLÉICO.....	7
1.4.1.2 – ÁCIDO RICINOLÉICO.....	8
1.4.2 – CAROTENÓIDES.....	9
1.4.2.1 – BETA-CAROTENO.....	10
1.5 – ÁLCOÓIS.....	11
1.5.1 – METANOL.....	11
1.5.2 – ETANOL.....	12
1.6 – AS BASES ORGÂNICAS DOS ÁCIDOS NUCLEÍCOS.....	12
1.6.1 – URACIL.....	13
CAPITULO 2 REVISÃO TEÓRICA.....	14
2 – A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.....	15
2.1 - A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER PARA UM SISTEMA DE N ELÉTRONS.....	16
2.1.1 – A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER E A FORMULAÇÃO DO PROBLEMA ELETRÔNICO.....	17
2.2 – O CONCEITO DE ORBITAL (ATÔMICO E MOLECULAR).....	18
2.3 – O MÉTODO DE HARTREE-FOCK.....	19
2.3.1 – METODOLOGIA SEMI-EMPIRICA.....	21
2.3.2 – INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES.....	21
2.4 – MÉTODOS AB INITIO.....	22
2.5 – A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	23
2.6 – O MÉTODO MONTE CARLO METROPÓLIS.....	25
2.7 – O MÉTODO SEQUENCIAL MONTE CARLO / MECÂNICA QUÂNTICA.....	27

2.7.1 – O POTENCIAL DE INTERAÇÃO.....	28
2.7.2 – A TÉCNICA DAS RÉPLICAS OU DAS IMAGENS.....	29
2.7.3 – A FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO RADIAL E AS CAMADAS DE SOLVATAÇÃO.....	30
2.7.4 – A FUNÇÃO DE AUTO-CORRELAÇÃO E A INEFICIÊNCIA ESTATÍSTICA.....	30
CAPÍTULO 3 DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA.....	32
3.1 – OTIMIZAÇÃO DAS GEOMETRIAS, ANÁLISES POPULACIONAL DE MULLIKEN E PARÂMETROS PARA OS POTENCIAIS.....	33
3.2 – CONDIÇÕES DOS PROCESSOS DE TERMALIZAÇÃO E SIMULAÇÃO.....	33
3.2.1 – URACIL EM MEIO AQUOSO.....	34
3.2.2 – ÁCIDOS GRAXOS EM ÁLCOOIS.....	34
3.2.3 – BETA-CAROTENO EM ÁCIDO OLÉICO.....	35
3.3 – SEPARAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES DESCORRELACIONADAS.....	35
3.4 – AS CONDIÇÕES DOS CÁLCULOS QUÂNTICOS.....	36
CAPITULO 4 RESULTADOS.....	37
4.1 – URACIL EM FASE GASOSA E URACIL EM MEIO AQUOSO.....	38
4.2 – BETA-CAROTENO EM ÁCIDO OLÉICO.....	48
4.3 – ÁCIDOS GRAXOS EM ÁLCOOL.....	55
CAPITULO 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	73
Perspectivas de Trabalhos Futuros.....	76
CAPITULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

Capítulo 1

Introdução

Introdução

A aplicação de métodos computacionais para, a descrição de sistemas físicos, químicos e biológicos é uma área do desenvolvimento científico e tecnológico em forte expansão. A utilização destas metodologias, como qualquer outra, é baseada em critérios minuciosos de investigação. Neste trabalho investigaremos seis sistemas em fase líquida: uracil em meio aquoso, beta-caroteno em solvente de ácido oléico, ácido oléico em metanol ou etanol, além de ácido ricinoléico em metanol ou etanol.

Em todos os sistemas utilizamos o método seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica para a descrição dos sistemas em fase líquida. Estes sistemas têm relevância biológica e tecnológica, estando presentes na produção de fontes de energia, tanto para seres vivos como para máquinas, além de cosméticos, remédios, tintas, lubrificantes e diversos outros produtos industrializados e também estando presentes em reações celulares. Sendo objetivos desta pesquisa a obtenção dos espectros de absorção e momento de dipolo elétrico de algumas moléculas de interesse biológico e tecnológico, em fase gasosa, além do efeito de solvente nas mesmas propriedades nestes sistemas.

Neste capítulo apresentaremos a importância da simulação computacional, a fase líquida da matéria, a simulação computacional de líquidos, o que são e a utilização de óleos vegetais, os ácidos graxos destes óleos, especialmente o ácido oléico e o ácido ricinoléico, definiremos o que é um carotenóide e apresentaremos o Beta-Caroteno, falaremos sobre os álcoois com o foco sobre o metanol e o etanol, e por fim, os aminoácidos mais especificamente, o uracil.

No segundo capítulo descreveremos os métodos utilizados na simulação computacional, dentre estes estão os métodos de Hartree-Fock, os métodos semi-empíricos e a teoria do funcional densidade (DFT) e a descrição detalhada do método Monte Carlo Metropolis. Deste último apresentamos sua utilização na metodologia seqüencial, além da função de distribuição radial, a função de auto-correlação, o intervalo de correlação e a ineficiência estatística.

O terceiro capítulo é dedicado à descrição da metodologia aplicada a cada sistema desde o processo de otimização da geometria até a implementação dos cálculos quânticos. No quarto capítulo teremos a apresentação e discussão dos resultados de todos os sistemas. As conclusões são apresentadas no quinto capítulo juntamente com as perspectivas de trabalhos futuros. Por fim, as referências bibliográficas são listadas.

1.1 - Simulação Computacional

Recentemente iniciou-se uma nova revolução que tem como símbolo o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos computadores. A sociedade e os meios de produção foram sensivelmente modificados pelos computadores, logo, a ciência não ficaria à margem desta transformação.

A divulgação dos resultados de pesquisas foram os primeiros a serem aprimorados com a inserção deste maquinário no mundo científico, contudo não se trata somente disto; na realidade estamos presenciando uma mudança nas metodologias de investigação da natureza.

A informatização agiliza a obtenção e tratamento dos dados e assim, permite aprofundamentos e análises dos problemas propostos, anteriormente impossíveis de serem realizados sem esta ajuda.

Porém, sendo os equipamentos modernos de investigação experimentais muito sofisticados e caros, em um período de investimentos cada vez mais escassos em ciência e tecnologia, é necessário se ter em mente que tais pesquisas devem atacar precisamente os pontos em que haja relevância tecnológica ou problemas no modelo teórico estabelecido.

Este é o contexto em que surge a simulação computacional, a fim de reduzir custos de investigação experimentais e otimizar esforços dos pesquisadores nas questões que possuam valor estratégico tanto para o desenvolvimento científico quanto tecnológico.

Todavia, a simulação computacional acompanhou o próprio aperfeiçoamento dos computadores e deixou de ser mais uma ferramenta e se transformou em uma área do conhecimento científico que possui diversas metodologias e permite alcançar dados impossíveis, até o momento, via métodos experimentais [1].

A Física [2,3] e a Química [4-8], atualmente, são exemplos deste avanço que investiga também mecanismos biológicos [9-12]. Estudos a nível atômico e molecular são experimentalmente custosos e de difícil trato, mas utilizando-se métodos baseados na mecânica quântica o tratamento destes sistemas se torna, normalmente, mais barato.

A análise de problemas que envolvam muitos corpos é um exemplo do poder deste ramo da ciência, tratando sistemas como moléculas, fluidos, sistemas planetários e etc, via métodos aproximativos, como teorias de perturbação, o método variacional entre outros, em simulações computacionais para conseguir extrair informações antes extremamente difíceis é algumas das vantagens desta área [13].

A principal desvantagem reside no fato que as simulações são válidas a menos de um modelo teórico. Os resultados obtidos somente terão exatidão se a base teórica sob a qual

foram realizadas estiver correta, caso contrário, todo trabalho implementado que não possui equivalente experimental com mesmos resultados, provavelmente, estará equivocado.

Temos em mãos mais uma forma de buscar a melhor compreensão da natureza, sua transformação, desenvolvimento e qual será sua evolução, para desta maneira, cumprir o papel da ciência de promover o aperfeiçoamento da humanidade.

1.2 - A Fase Líquida

A maioria dos sistemas biológicos realiza suas reações em meio líquido, principalmente em meio aquoso, contudo, a fase líquida tem características marcantes que atestam sua importância e dificuldade de implementação de pesquisas tanto experimentais quanto teóricas.

Um aspecto que estabelece a relevância de estudar sistemas em fase líquida é a capacidade destes comportarem-se como solventes [14,15], ou seja, promover interações químicas entre as moléculas do soluto e solvente ou transmitir energia cinética as moléculas do soluto difundindo-as pelo sistema.

Tem-se o fato que na fase gasosa a disposição molecular é caótica; na fase sólida a disposição das moléculas, normalmente, obedece a certa regularidade. Em tais fases a organização, à uma dada temperatura, é a de menor energia. Mas, a fase líquida apresenta um arranjo relativamente regular com organizações, aproximadamente, esféricas em torno de outras moléculas e a uma dada temperatura existem diversas configurações possíveis, não necessariamente a de menor energia é a mais provável ou a única possível [14].

Além de sistemas biológicos temos combustíveis [16], óleos, tintas, bebidas, remédios e outros mais que são de importante compreensão no estado líquido [17,18], no qual, se apresentam em seu estado natural. O efeito do solvente sobre as moléculas do soluto provocando reações químicas ou simplesmente alterando as suas propriedades, por exemplo, espectroscópicas (solvatocromismo) é uma forte linha de pesquisa em Química e Física [19-37].

As pesquisas com líquidos permitem-nos conhecer o comportamento das reações químicas, o efeito de diferentes solventes, o comportamento espectroscópico das substâncias [15,38,39], formação de pontes de hidrogênio [40,41] e etc. As peculiaridades desta fase da matéria fazem com que as simulações computacionais para estes sistemas sejam mais complexas que nas demais fases.

1.3 - Simulação Computacional de Líquidos

A modelagem de líquidos utilizando-se de métodos clássicos pode ser determinística ou estocástica. A metodologia determinística é realizada via Dinâmica Molecular que consiste em resolver as equações de movimento para um pequeno intervalo de tempo δt através do potencial de interação. Desta maneira, obtemos as trajetórias das moléculas e as propriedades termodinâmicas são advindas de médias temporais sobre estas trajetórias.

A metodologia estocástica é realizada via método Monte Carlo, na qual, as configurações moleculares são geradas aleatoriamente sendo aceitas ou rejeitadas segundo a distribuição de probabilidades apropriada ao ensemble escolhido. Neste trabalho para o ensemble NVT temos a função de distribuição de Gibbs e para o ensemble NPT a função de distribuição de Helmholtz é aplicada.

A modelagem computacional de sistemas em fase líquida deve levar em conta a interação intermolecular, via o potencial escolhido, a geração criteriosa de configurações estatisticamente relevantes para uma determinada temperatura (para as simulações realizadas por meio de métodos estocásticos), além da escolha do ensemble que será utilizado na simulação.

O potencial de interação deve ser capaz de descrever o fato que esta fase, ao contrário da sólida, não tem as posições moleculares, aproximadamente, fixas, ou seja, que oscilam em torno de uma posição de equilíbrio e também diferentemente da fase gasosa onde o ordenamento molecular é caótico.

Na fase líquida o potencial deve descrever esta característica intermediária entre a ausência de interação (gás) e uma interação que estabelece um arranjo espacial, aproximadamente, rígido.

A geração criteriosa de configurações deve ser implementada através de uma função de distribuição que atesta a veracidade da configuração gerada, ou seja, aceita ou rejeita os arranjos moleculares simulados estatisticamente.

A escolha do ensemble é importante, pois, define o tipo de função de distribuição aplicada, em métodos estocásticos, na simulação do sistema, além de caracterizar quais são as variáveis de interesse termodinâmico para o trabalho em questão. Nesta pesquisa utilizamos o ensemble NPT e NVT, ou seja, número de partículas, pressão e temperatura; número de partículas, volume e temperatura foram mantidos constantes, respectivamente.

1.4 - Os Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são compostos extraídos de plantas através dos mais variados processos, como exemplos temos: o óleo de buriti, óleo de mamona [42], óleo de dendê, óleo de girassol entre outros. As utilizações destes óleos são diversificadas e cada vez mais valorizadas em processos industriais [43-46].

Cosméticos, remédios, tintas, lubrificantes e biocombustíveis [47-49] são algumas destas formas de aplicações rentáveis destes extratos vegetais. Recentemente, o óleo de mamona vem sendo base no processo de fortificação de próteses de quadris [50] e como parte da produção de combustível de origem vegetal [51].

A composição básica destes extratos vegetais é de ácidos graxos insaturados, pois, estes ácidos exercem duas importantes funções em células vegetais. Devido estes ácidos terem a conformação cis criam espaços na parede celular dos vegetais que servem como meio de aumentar a fluidez da célula, além de servir como proteção contra as variações climáticas que expandem e contraem a parede celular que sem estes espaços, poderia se romper [52].

Como exemplos temos a composição básica do óleo de mamona que é o ácido ricinoléico (89,5%) que é um ácido graxo insaturado de cadeia longa, além de ácido linoléico (4,2%), ácido oléico (3,0%), ácido palmítico (1,0%) entre outros ácido graxos [50].

As investigações destes compostos têm atestado seu poder energético, como fonte de alimentação, potencial de atuação como anti-oxidante e como elementos chave na diversificação e aperfeiçoamento da produção industrial de gêneros biodegradáveis e como fonte renováveis de matéria-prima [42].

A presença de insaturações nos ácidos carboxílicos que compõem os óleos vegetais apresenta suas vantagens e desvantagens. Uma das maiores vantagens é a diversidade de produtos possíveis nas reações químicas industriais devido as duplas e triplas ligações dos ácidos graxos. A principal desvantagem é a sua facilidade de oxidação pelo oxigênio atmosférico.

Como um bom representante dos óleos vegetais da região amazônica tem-se o óleo de Buriti que é utilizado na produção de protetores e bronzeadores solares e na obtenção de biodiesel. A sua composição básica é de ácido oléico e um carotenóide denominado de beta-caroteno.

Em parte desta pesquisa visamos compreender melhor parte da interação envolvida em sistemas que tenha os ácidos graxos principais do óleo de mamona e óleo de Buriti, ácido Ricinoléico e ácido Oléico, respectivamente.

1.4.1 - Ácidos Graxos

Ácidos graxos são ácidos carboxílicos de peso molecular elevado que podem ser saturados, insaturados, cíclicos ou de cadeia ramificada no restante da estrutura do ácido RCOOH, ou seja, no grupo R [53]. Os ácidos graxos compõem os lipídeos que incluem as gorduras [54], as ceras e açúcares [52], apesar de haver evidências da ação preventiva ao Diabetes [55].

Os ácidos graxos são importantes fontes de armazenamento de energia [56] e carbono em vegetais [45,52] sendo altamente insolúveis em água (hidrofóbicos) e solúveis em outros solventes orgânicos [53,57]. A oxidação de carboidratos, normalmente, produz muito menos ATP (principal fonte de energia no metabolismo celular) do que a oxidação de ácidos graxos. A contrapartida é a energia necessária para a biossíntese destes ácidos que é muito elevada em comparação aos carboidratos [45,52].

Este poder energético é o foco para a produção de biocombustíveis [16,47-49,51,58-60] e, juntamente com a capacidade de oxidação dos ácidos insaturados na presença de oxigênio, são fundamentais para a relevância de pesquisas que envolva estes tipos de substâncias [61-70], sendo que os ácidos graxos são utilizados há muitos séculos [71].

1.4.1.1 - Ácido Oléico

Principal ácido graxo componente do óleo de Buriti e um dos mais abundantes nos óleos vegetais [72], o ácido oléico é um ácido carboxílico de cadeia longa. Este ácido graxo é uma substância insípida, incolor e inodora, sendo insolúvel em água e que tem menor densidade que esta sendo de aproximadamente $0,89\text{g/cm}^3$. O ácido oléico constitui-se de 18 carbonos com uma dupla ligação entre o carbono 9 e 10. Este ácido graxo permite a aceleração da absorção drogas por via subcutânea [73,74], pode provocar alterações em neurotransmissores [75,76], interferir na circulação sanguínea [62] e tem ação anti-bactericida [69] e anti-cancerígena [77].

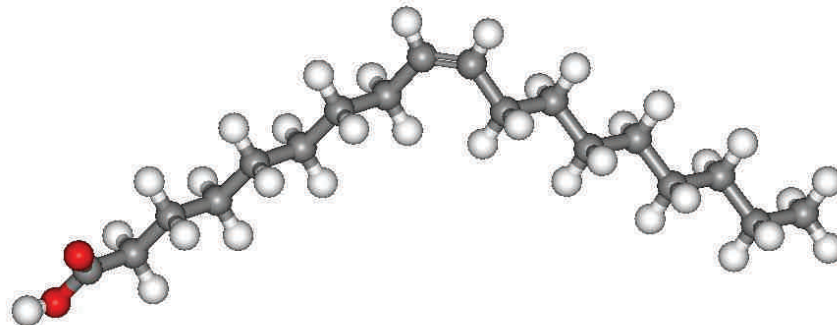


Figura 1 – Representação esquemática do Ácido Oléico, em vermelho átomos de Oxigênio, em cinza átomos de carbono e em branco átomos de Hidrogênio.

A presença da insaturação impossibilita uma maior flexibilidade da molécula de ácido oléico, isto contribui, por exemplo, para atribuir a manteiga de cacau uma característica importante um ponto de fusão bem definido, fato incomum com a maioria das gorduras [78,60].

1.4.1.2 - Ácido Ricinoléico

O ácido Ricinoléico é a principal molécula que constitui o óleo de mamona que é utilizado no fortalecimento de próteses de quadris [50], na produção de biodiesel [59], tintas [78], lubrificantes [79], no aceleração do processo de cicatrização de feridas e fabricação de matéria-prima para roupas [80]. O ácido ricinoléico apresenta uma hidroxila no carbono 12 e uma dupla ligação entre o carbono 9 e o 10, sendo estas duas características juntamente com o grupo funcional do ácido responsável pela diversidade de produtos possíveis das reações químicas envolvidas com este ácido carboxílico [46,50,81].

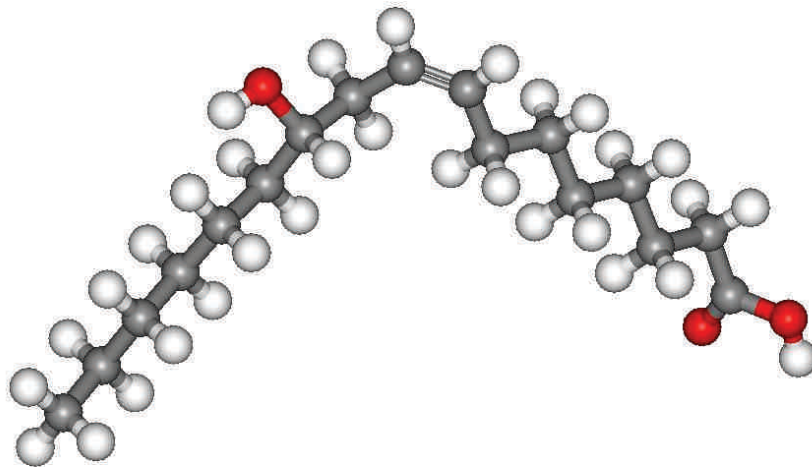


Figura 2 - Representação esquemática do Ácido Ricinoléico, em vermelho átomos de Oxigênio, em cinza átomos de carbono e em branco átomos de Hidrogênio.

1.4.2 - Carotenóides

Os carotenóides são hidrocarbonetos de grande extensão e são pigmentos encontrados em vegetais com coloração vermelha, amarela e alaranjada, sua função nos vegetais é a de contribuir na absorção da energia solar [82], então, estes pigmentos têm fundamental importância na realização no processo da fotossíntese [52].

Porém, sua principal atividade na planta é a de anti-oxidante, evitando que o processo de absorção da energia luminosa cause danos na célula por foto oxidação da clorofila, principal substância responsável pelo processo de produção de energia para os vegetais, ou seja, podem ter ação de prevenir atividades anômalas nas células humanas [83], que podem evoluir para um caso de câncer.

A presença dos carotenóides permite a realização de fotossíntese em ambientes com oxigênio [83], sendo que este provocaria degradação da célula durante a produção de Adenosina Tri-Fosfático (ATP), quando submetida à foto reatividade. A cor associada a cada molécula de carotenóide deve-se as características individuais da foto reatividade da mesma, ou seja, quais ligações serão rompidas.

Os carotenóides são lipossolúveis [72], ou seja, são solúveis em gorduras, um ambiente químico que representa este tipo de acontecimento é o óleo de Buriti onde um

carotenóide denominado de Beta-Caroteno está embebido em ácidos graxos, principalmente em ácido oléico.

1.4.2.1 - Beta-Caroteno

O beta-caroteno é uma substância extremamente importante na dieta humana, pois, da quebra de uma de suas duplas ligações com o acréscimo de um radical hidroxila é originado a vitamina A [52], sendo assim chamada de pró-vitamina A [84]. Esta vitamina é vital para o funcionamento do sentido humano da visão. O óleo de Buriti tem mais beta-caroteno que a cenoura, uma das mais importantes fontes de beta-caroteno conhecidas.

O beta-caroteno é um hidrocarboneto de cadeia muito longa com 96 átomos na sua composição que apresenta alternância de ligações duplas e simples ao longo da cadeia carbônica que liga as duas extremidades cíclicas presentes na molécula. Esta característica lhe confere a propriedade de ser extremamente inflexível e tendo elétrons muito que facilmente podem ser excitados por fótons de baixa frequência [78,85,86].

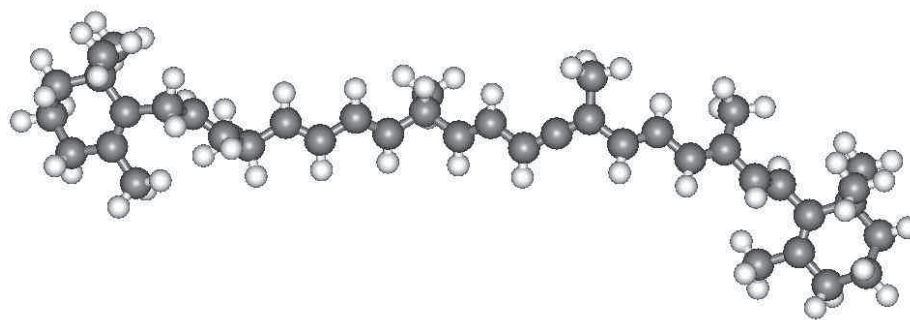


Figura 3 - Representação esquemática do Beta-Caroteno, em cinza átomos de carbono e em branco átomos de Hidrogênio.

Por evitar que a clorofila se degrade por oxidação na presença de oxigênio temos que quanto mais escuro for o verde da coloração da folha maior é o teor de beta-caroteno [52], pois, a proteção exercida por este possibilita o pleno funcionamento da clorofila, além de

apresentar uma característica anti-bactericida [87], anti-cancerígena [88] e anti-oxidante em células cardíacas [89].

1.5 – Álcoois

O grupo funcional álcool é caracterizado pela presença da hidroxila, ou seja, a ligação –OH a um carbono ou a uma cadeia carbônica [90]. A hidroxila é um importante sítio reativo da molécula de álcool e pode servir como ponto para oxidar a molécula ou células [53,91,92].



Figura 4 – Estrutura básica de um álcool.

Diferentemente dos hidrocarbonetos os álcoois são miscíveis em água e muito reativos devido a presença do oxigênio [53], pois, induz a um polaridade maior que nos hidrocarbonetos e ao aparecimento de pares isolados de elétrons.

1.5.1 – Metanol

O metanol ou álcool metílico, normalmente, presente em vinho novo é um álcool extremamente simples composto exclusivamente de um átomo de carbono, a hidroxila e três átomos de hidrogênio.

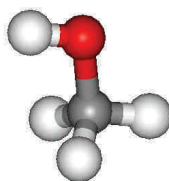


Figura 5 – Representação esquemática do metanol, em vermelho um átomo de oxigênio, em cinza um átomo de carbono e em branco quatro átomos de Hidrogênio.

Apresenta-se na fase líquida a temperatura ambiente sendo uma substância incolor, quase insípida e com um cheiro suave. Este líquido é altamente inflamável, além de ser

indiretamente venenoso [78,93,94], pois, no organismo humano induz a formação de ácido fórmico e de formaldeído que são substâncias que atacam as células da retina podendo causar até cegueira e morte pelo excesso de ingestão deste álcool.

1.5.2 – Etanol

Álcool etílico ou etanol é o álcool de uso doméstico, sendo o componente essencial das bebidas alcoólicas [78] ou de nanoestruturas [95,96]. Sua estrutura é composta de dois átomos de carbono, o radical hidroxila e os átomos de Hidrogênio.

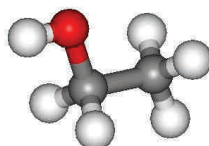


Figura 6 – Representação esquemática do etanol, em vermelho um átomo de oxigênio, em cinza dois átomos de carbono e em branco quatro átomos de Hidrogênio.

O etanol tem ação de anestésico geral podendo ter efeito como um depressivo causando ao córtex cerebral a liberação dos controladores das inibições e aumentando exacerbadamente efeitos diuréticos, pois, causa degradação das substâncias antidiuréticas na corrente sanguínea [78]. Como outra ação do etanol temos a dilatação dos vasos sanguíneos aumentando a circulação de sangue nos mais variados pontos do corpo causando a ocorrência da sensação de calor e vermelhidão na face do indivíduo que ingeriu uma quantidade grande de etanol.

1.6 – As Bases Orgânicas dos Ácidos Nucléicos

Os ácidos nucleicos são os responsáveis pela transmissão e manutenção do material genético dos seres vivos. O material genético é essencial para o metabolismo celular, o mecanismo evolutivo, ou seja, parte fundamental para a adaptação e manutenção da vida

frente às mudanças externas aos organismos. Os ácidos nucléicos são polímeros formados por pentoses (açúcares), bases orgânicas [10,97-103] e por ácido fosfórico. As pentoses do material genético são a Ribose (RNA) e a Desoxirribose (DNA).

As bases orgânicas dos ácidos nucléicos são classificadas em: purinas ou pirimidinas. As bases pirimidinas têm um anel heterocíclico, sendo que se têm como representantes destas bases a timina, a citosina e o uracil [104]. Para as bases purinas temos que seus representantes têm os anéis fusionados (cíclicos) seus representantes são adenina e guanina.

1.6.1 - Uracil

O Uracil é a principal base orgânica da composição do Ácido Ribonucléico (RNA) e diferencia o RNA do DNA (Ácido Desoxirribonucléico). Os nucleotídeos (a ligação de uma base orgânica com um açúcar) derivados do Uracil exercem importantes funções principalmente no metabolismo celular para a produção de carboidratos em plantas, mamíferos e insetos, além de servirem como elemento formador de Adenosina Tri-Fosfato (ATP) [52], substância fundamental para a transferência de energia em organismos vivos.

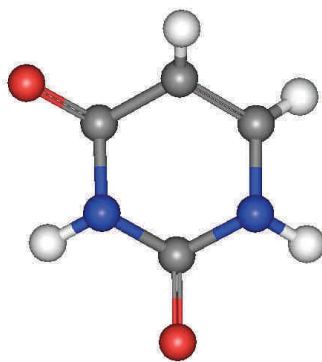


Figura 7 – Representação esquemática da molécula de Uracil, em azul átomos de Nitrogênio, em cinza átomos de Carbono, em vermelho átomos de Oxigênio e em branco átomos de Hidrogênio.

Como o RNA é responsável pela síntese protéica o Uracil e seus nucleotídeos têm a incumbência de transmitir a informação genética do DNA para a produção de proteínas. Atualmente, o Uracil tem ganhado outra importância como agente químico em tratamentos quimioterápicos em intervenções anti-cancerígenas [1,105-109].

Capítulo 2

Revisão Teórica

Revisão Teórica

A investigação de sistemas moleculares trata-se essencialmente em conhecer e interpretar a estrutura eletrônica das moléculas envolvidas no trabalho. A formulação e a solução do problema eletrônico consistem em, através da aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer, resolver a equação de Schrödinger eletrônica para um sistema uni ou multieletrônico.

As soluções são obtidas utilizando-se métodos aproximativos que têm como referencial da qualidade da aproximação o método variacional. A Teoria do Funcional Densidade (DFT) é atualmente a melhor forma de obter resultados satisfatórios mesmo tendo um custo computacional maior que as demais metodologias, normalmente.

O tratamento de líquidos moleculares via métodos puramente quânticos tem um custo computacional elevado. Para reduzir os custos sem perder em eficiência na simulação podemos recorrer a um método híbrido onde parte do trabalho seja tratado classicamente e o restante quanticamente.

O método seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica (S-MC/MQ) é uma das opções de método híbrido. A técnica de amostragem Monte Carlo Metropolis é usada para separarmos configurações estatisticamente relevantes que serão investigadas quanticamente. Agora, sucintamente, veremos a equação de Schrödinger, alguns de seus métodos de solução e a metodologia S-MC/MQ.

2 – A Equação de Schrödinger

A mecânica clássica com a formulação da mecânica ondulatória por Schrödinger foi estendida para uma situação onde a hipótese de de Broglie é válida, ou seja, existem ondas de matéria. Com a equação de Schrödinger temos um equivalente com a segunda equação de Newton para a Física Clássica para o movimento em escala atômica [110,111].

Esta equação tenta responder a questão da origem das funções de onda, ou seja, como podemos obtê-las. A descrição e compreensão dos estados de movimento permitidos às partículas em pequena escala é a principal atribuição desta equação.

Para o caso em que a Hamiltoniana é independente do tempo temos a equação de Schrödinger Independente do Tempo,

$$H|\Phi\rangle = \varepsilon|\Phi\rangle \quad (1)$$

ou seja, a equação de Schrödinger é uma equação de autovalor sendo que $|\Phi\rangle$ representa um vetor de estado (equivalente à função de onda), H é a Hamiltoniana do sistema, ou seja, o operador que mede a energia do mesmo e ε é a energia.

A equação (1) só tem solução exata para casos muito simples e descreve todas as propriedades estacionárias do sistema. Um dos casos em que a equação de Schrödinger tem solução exata é o caso de um elétron livre. Outro exemplo é o caso do átomo de Hidrogênio que é composto somente por um elétron e por um próton. Mas, para a maioria dos casos de interesse físico a equação de Schrödinger Independente do Tempo não possui solução exata, um exemplo disto é sistemas que possuam N elétrons.

2.1 - A Equação de Schrödinger para um Sistema de N elétrons

Em um sistema multieletrônico a equação de Schrödinger assume uma forma mais complexa do que a do caso de um elétron submetido a um potencial externo $V(r)$,

$$-\frac{1}{2}\nabla^2|\Phi\rangle+V(r)|\Phi\rangle=\varepsilon|\Phi\rangle \quad (2)$$

sendo o primeiro termo o termo da energia cinética do Hamiltoniano expresso em unidades atômicas. Para um sistema com N elétrons e M núcleos a Hamiltoniana da equação de Schrödinger Independente do Tempo tem a seguinte forma, em unidades atômicas,

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

Temos os dois primeiros termos relacionados à energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O terceiro, quarto e quinto termos representam potenciais de atração (elétrons – núcleos), e repulsão entre elétrons e entre núcleos, na mesma ordem. E, finalmente, a razão entre o núcleo A e um elétron simbolizada por M_A , Z_A é o número atômico do núcleo em questão, r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A , r_{ij} a distância entre os elétrons i e j ; por fim R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B .

Na equação (3) podemos ver a dificuldade de resolver problemas que envolvam um sistema multieletrônico, pois, as posições nucleares interferem nas posições dos elétrons e vice-versa e os constantes movimentos de ambos torna impossível resolver exatamente [110,112], até o momento, este tipo de problema. Para resolver este problema lança-se mão de métodos aproximativos que se iniciam principalmente da aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer ao Hamiltoniano da equação acima aplicado a um vetor de estado qualquer.

2.1.1 – A aproximação de Born-Oppenheimer e a formulação do problema eletrônico

Podemos perceber no Hamiltoniano da equação (3) que o problema de átomos ou moléculas é de difícil trato, pois, apresentam diversos elétrons compondo sua estrutura eletrônica. A resolução da equação de Schrödinger para a obtenção da estrutura eletrônica do sistema em questão pode ser feita com base em diversos métodos aproximativos, porém a primeira simplificação a ser utilizada é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer [110,112].

Esta simplificação se fundamenta no fato que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, portanto têm movimento muito mais lento que os elétrons, desta maneira podemos considerar os núcleos fixos e os elétrons se movimentando em um campo devido aos núcleos fixos.

Tendo em vista esta aproximação o segundo termo da equação (3) desaparece e o último termo é uma constante, tratando-se de operadores quando temos uma constante somada ao operador somente acrescentamos esta mesma ao autovalor, então no hamiltoniano eliminaremos o segundo e o quinto termo da expressão resultando em

$$H_{ele} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

sendo que a hamiltoniana da equação (4) agora não é a hamiltoniana do sistema é a hamiltoniana eletrônica, ou seja, teremos a seguinte equação de autovalor

$$H_{ele} |\Phi_{ele}\rangle = \varepsilon_{ele} |\Phi_{ele}\rangle \quad (5)$$

que é a equação de Schrödinger Independente do tempo eletrônica, com os vetores de estado eletrônicos $|\Phi_{ele}\rangle$ e a energia eletrônica ε_{ele} . Temos que ambos, vetores de estado e a energia eletrônica dependem das coordenadas nucleares como parâmetros, ou seja, para cada arranjo nuclear terá vetores de estado ou funções de estado e energias eletrônicas diferentes. Portanto temos,

$$\Phi_{ele} = \Phi_{ele}([\mathbf{r}_i]; [\mathbf{R}_A]) \quad (6)$$

e

$$\varepsilon_{ele} = \varepsilon_{ele}([\mathbf{R}_A]) \quad (7)$$

faltando somente a energia total do sistema que se constituirá da energia eletrônica e da repulsão nuclear constante,

$$\mathcal{E}_{Tot} = \mathcal{E}_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (8)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer, portanto nos ajuda a resolver a equação de Schrödinger e encontrar as funções de onda dos elétrons e a formular o problema central das pesquisas de estrutura eletrônica da matéria, ou seja, formula o problema eletrônico que consiste em obter as soluções das equações (4), (5), (6), (7) e (8), além de encontrar a conexão entre a estrutura eletrônica do sistema e suas propriedades.

Porém, esta aproximação não é boa para todo o tipo de sistema atômico e molecular, sendo excelente para o estado fundamental da maioria das moléculas e átomos com a exceção dos cátions e em certos estados excitados de moléculas poliatômicas [113]. Outro problema resultante desta forma de resolução é que a energia encontrada não inclui energia de rotação e de vibração, pois, estas são associadas aos núcleos [112].

2.2 – O Conceito de Orbital (Atômico e Molecular)

As relações de incerteza trouxeram uma dificuldade aos sistemas de dimensões quânticas, a impossibilidade de descrever as órbitas dos mesmos [114,115]. Para superar este tipo de problema e permitir o avanço nas pesquisas em estrutura eletrônica da matéria surgiu o conceito de orbital.

Orbital atômico ou orbital molecular é uma “nuvem” eletrônica em torno do núcleo ou dos núcleos, respectivamente, que visa descrever os locais onde o elétron ou elétrons têm maior possibilidade de ser encontrado, ou seja, tratasse de uma representação gráfica das probabilidades de se encontrar elétrons em função da posição.

Os orbitais atômicos são funções de estado centradas em um ponto, o núcleo, que descreve as probabilidades de localização de um único elétron em torno deste núcleo. O orbital molecular é uma função de estado total dos N elétrons da molécula que descreve as probabilidades de localização destes elétrons. Os orbitais mais completos e que melhor descrevem as propriedades de um sistema quântico atômico ou molecular são os spin-orbital moleculares que são compostos da multiplicação de um orbital espacial e uma função de spin.

Sabe-se da resolução da equação de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio que neste tipo de sistema teremos a associação para o elétron de números quânticos, portanto a cada tipo de orbital corresponderá a um conjunto específico de números quânticos que servirão para se escrever a função de onda apropriada ao sistema.

Quando se resolve a equação de Schrödinger em coordenadas esféricas a solução é escrita através da multiplicação da apropriada função associada de Laguerre (parte radial) e do apropriado harmônico esférico (parte angular) para os números quânticos em questão [112]. Analisando-se as soluções vemos que os orbitais de um mesmo tipo (orbitais s, p ou d), têm o mesmo comportamento angular, ou seja, não dependem do número quântico principal, entretanto a parte radial apresenta dependência do número quântico principal e do número quântico de momento angular.

2.3 – O método de Hartree-Fock

A solução da equação de Schrödinger para um sistema de muitos elétrons deve satisfazer o Princípio da exclusão de Pauli, o qual, estabelece que a função de onda para os N elétrons deve ser anti-simétrica para a troca de qualquer duas coordenadas (espaciais e de spin) de qualquer dois elétrons, além de constituir uma autofunção da hamiltoniana [112,115,116].

A construção da função de onda apropriada se faz através de um determinante simples de Slater. Este determinante faz a combinação de produtos de Hartree, que consistem na multiplicação de orbitais para os elétrons isolados. A forma do determinante de Slater é

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (9)$$

sendo que as colunas determinam o estado quântico e as linhas são relativas a cada elétron do sistema, ou seja, se tivermos duas colunas iguais (o que significa a existência de dois elétrons ocupando o mesmo estado) o determinante se anula e também a troca de posição entre dois elétrons acarreta na mudança de sinal da função de onda, estas duas características são as exigências do princípio de Pauli.

A construção dos produtos de Hartree e conseqüentemente dos determinantes de Slater é baseada no método de Hartree-Fock que se utiliza da aproximação de Hartree-Fock. Esta aproximação considera o sistema não interagente, portanto exclui a repulsão elétron-elétron ou a considera puramente como um efeito médio deste potencial [90]. A hamiltoniana eletrônica pode ser aproximada na forma

$$H_{ele} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (10)$$

desta maneira, o movimento de cada elétron é independente dos outros elétrons [110].

A aproximação de Hartree-Fock prevê com grande exatidão o tamanho dos orbitais, então é adequada para a determinação das propriedades ligadas ao tamanho e forma dos orbitais [113]. A resolução dos problemas via Hartree-Fock consiste em utilizar uma metodologia auto-consistente chamada de método de campo auto-consistente (SCF, da sigla em inglês Self-Consistent Field).

O método SCF visa à solução da equação de Hartree-Fock que é

$$f(i)\chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon\chi(\mathbf{x}_i) \quad (11)$$

para o *i*-ésimo elétron do sistema. O operador de Fock $f(i)$ é expresso por

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i) \quad (12)$$

O último termo é o potencial médio sofrido pelo *i*-ésimo elétron pela presença dos outros elétrons.

O campo auto-consistente realiza a estimativa inicial dos orbitais para o cálculo do campo médio de repulsão que cada elétron sofre dos demais elétrons, através deste potencial encontramos um novo conjunto de spin-orbital. Utilizando-se os novos spin-orbital encontramos o novo potencial médio e repetimos o processo auto-consistente.

A forma que temos para testar a qualidade da aproximação obtida com este e outros processos de investigação da estrutura eletrônica é a aplicação do método variacional para a energia. Nesta ótica o princípio variacional para energia demonstra a qualidade da função de onda, pois, a melhor função de onda aproximada leva a um mínimo de energia do hamiltoniano [112,116]. A flexibilidade aplicada no princípio variacional está no spin-orbital, a escolha de spin-orbital que minimiza a energia conduz a construção da equação de Hartree-Fock. O princípio variacional é escrito como segue

$$\varepsilon_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (13)$$

O método de Hartree-Fock têm o claro problema de não ter efeitos de correlação eletrostática ou correlação de Coulomb, ou seja, não trata efetivamente a repulsão entre os elétrons, o método Hartree-Fock estendido tenta corrigir parcialmente a falta desta correlação acrescentando um termo para o operador de Fock.

Resumindo o método de Hartree-Fock trata-se de trocar um problema de *N* elétrons por *N* problemas de um elétron, baseando-se na aproximação de Hartree que propõem que os

movimentos dos elétrons são independentes entre si, sendo considerado o efeito de repulsão elétron-elétron através de um potencial médio devido aos demais elétrons sobre um elétron em particular.

2.3.1 – Metodologia Semi-Empirica

A utilização de parâmetros empíricos, dados experimentais e de cálculos prévios no hamiltoniano e no operador de Fock, além da negligência da resolução de algumas das integrais permite simplificar os cálculos. Os métodos auto-consistentes que se utilizam destes artifícios são denominadas de metodologias semi-empíricas.

As metodologias semi-empíricas têm custo computacional menor, pois, permite obter soluções para os sistemas com uma quantidade menor de cálculos a serem resolvidos. A questão resume-se ao fato que este tipo de cálculo permite resolver com razoável exatidão os comprimentos, ângulos e momentos dipolares, porém a energia de dissociação é incorreta [7,112,117,118].

Os cálculos semi-empíricos têm construção baseada na aproximação fundamental denominada ZDO (Zero Differential Overlap) que considera nulas as integrais que tenha produtos de funções de base entre sítios atômicos distintos e dependentes do mesmo elétron, os demais métodos semi-empíricos apresentam outras simplificações, a perda de informação causada pela desconsideração tenta ser compensada pela utilização dos parâmetros anteriormente mencionados. A quantidade de aproximações e a forma de parametrização classificam os métodos semi-empíricos.

A parametrização espectroscópica é a forma utilizada na metodologia aplicada nesta pesquisa, pois, visa compreender melhor as transições eletrônicas nos sistemas multieletrônicos. Simbolizada pela letra S, a metodologia utilizada foi a ZINDO/S-CI, ou seja, temos a metodologia (Zero Intermediate Neglect of Differential Overlap) ZINDO com parametrização espectroscópica ZINDO/S para um conjunto de bases construído não somente por um único determinante de Slater, mas por uma combinação linear deste para descrever estados excitados chamada de método CI, portanto ZINDO/S-CI.

2.3.2 – Interação de Configurações

A metodologia Hartree-Fock com um único determinante de Slater nos permite descrever a função de onda do estado fundamental do sistema multieletrônico com excelente

exatidão. Porém, como faremos para descrever estados excitados destas estruturas com o mínimo de rigor científico? A resposta está no método denominado de Interação de Configurações (CI – Configuration Interaction).

O método CI utiliza-se de combinações lineares de determinante de Slater para escrever a função de onda do sistema para o estado fundamental e os estados excitados [116]. O método CI pode servir para corrigir o erro implícito da energia de correlação do método Hartree-Fock, pois, utiliza-se de mais de um determinante de Slater.

O princípio variacional da energia também serve como base para o teste da exatidão do cálculo realizado para a função de onda construída pela metodologia de Interação de Configurações com os orbitais para o estado fundamental, orbitais ocupados, e os orbitais para os estados excitados, orbitais virtuais.

Temos que a função de onda para a metodologia CI é

$$|\Phi\rangle = C_0|\Phi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rsr} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (14)$$

o primeiro termo refere-se ao estado fundamental e os demais termos referem-se ao primeiro, segundo, terceiro e mais elevados estados excitados, respectivamente. O primeiro estado excitado consiste na promoção de um elétron de um orbital ocupado para um orbital virtual; o segundo estado excitado corresponde a promoção de dois elétrons e assim por diante com os demais estados de excitação.

2.4 – Métodos Ab Initio

Uma metodologia mais eficiente do que as metodologias semi-empíricas são os métodos Ab Initio, pois, tais procedimentos não realizam as aproximações e substituição dos dados empíricos e experimentais e também não negligenciam nenhuma das expressões presentes no problema.

Em função da precisão e extensão dos cálculos envolvidos para sistemas tratados via métodos Ab Initio o custo computacional destes métodos é muito maior que se realizado por procedimentos semi-empíricos.

A especificação da função de onda é realizada de forma completa tendo como fundamento o conjunto de funções de base, neste tipo de metodologia o conjunto de funções de base estabelece o grau de precisão dos cálculos. Neste trabalho tem-se o interesse sobre dois conjuntos de funções de base em particular: 6-31G(d) e 6-311++G(d,p).

Estes conjuntos de funções de base foram às utilizadas para a realização da otimização das geometrias das moléculas e para a análise populacional de Mulliken que estabeleceu as cargas por sítio ativo de cada molécula.

O conjunto de bases 6-31G(d) e 6-311++G(d,p) tratam-se da aplicação da contração de funções que consiste em fazer uma combinação linear de funções gaussianas primitivas, as funções gaussianas são de melhor resolução do que as funções de Slater tipo orbital nas equações de Hartree-Fock, para a formação de funções de Slater tipo orbital que são as funções que melhor descrevem os orbitais em átomos e moléculas.

No caso particular do conjunto 6-31G(d), temos um conjunto de funções gaussianas primitivas dobradas, ou seja, cada orbital é dividido em dois orbitais em relação à base mínima, para as camadas de valência, além de manter as funções simples para camadas internas dos átomos e acrescentamos funções orbitais do tipo d para os átomos mais pesados como C, N e O [115,119].

Enquanto para o conjunto 6-311++G(d,p) as funções gaussianas primitivas são triplicadas e temos funções do tipo d para os átomos mais pesados, funções do tipo p para os átomos de hidrogênio, ou seja, estamos acrescentando funções que descrevam números angulares quânticos mais elevados, por fim adicionou-se funções de difusão para as funções orbitais s e p, as funções refere-se a átomos mais pesados e a átomos de hidrogênio.

A análise populacional de Mulliken consiste em obter a distribuição de probabilidades de encontramos elétrons por região do espaço. Esta análise não constrói uma associação única entre o número de elétrons e um determinado núcleo de uma molécula. Associam-se aos núcleos atômicos funções de base centradas nos mesmos, o número de elétrons para cada núcleo é obtido pela soma sobre todas as funções de base centradas neste átomo.

2.5 – A Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory - DFT) é um dos maiores avanços recentes das pesquisas em estrutura eletrônica da matéria. A idéia principal da teoria consiste em trabalhar o sistema não em termos de funções de onda que carregam as informações sobre o mesmo e agora atribuir este papel para a funcional densidade eletrônica em termos de um específico potencial externo [118,120-122].

A vantagem fundamental desta permuta é que a função de onda para o sistema multieletrônico possui $3N$ coordenadas relativas aos N elétrons (x,y,z) do mesmo, enquanto a densidade eletrônica possui somente três coordenadas em cada ponto do espaço.

A Teoria do Funcional da Densidade é baseada em dois teoremas:

1º Teorema: O potencial externo $V(\mathbf{r})$ sofrido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Isto significa que a cada potencial externo diferente teremos uma densidade eletrônica do sistema diferenciada. Estabelecemos uma parametrização da densidade via o potencial externo.

2º Teorema: A energia do estado fundamental $\varepsilon[\rho_0(\mathbf{r})]$ é mínima para a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ exata.

$$\varepsilon[\rho_0(\mathbf{r})] < \varepsilon[\rho(\mathbf{r})] \quad (15)$$

Este teorema confere ao funcional energia a característica variacional para a perspectiva da DFT. Este teorema estabelece uma forma de validar a solução encontrada para o sistema, sendo, portanto o valor encontrado para a densidade o que minimiza a funcional energia.

Os cálculos via DFT têm a vantagem de incluir naturalmente os efeitos de correlação eletrônica que estavam ausentes no método de Hartree-Fock, porém não podem ser usados para cálculos de estados excitados das moléculas, para tanto é necessário a aplicação de teorias de perturbação aos sistemas multieletrônico.

A densidade eletrônica é expressa por,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (16)$$

As funções orbitais são encontradas através da equação de autovalor

$$h_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (17)$$

Esta é a equação de Kohn-Sham, h_{KS} é o hamiltoniano dos sistema e com energias ε_i . As autofunções são chamadas de funções orbitais de Kohn-Sham e o hamiltoniano expresso por

$$h_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC} \quad (18)$$

Os dois últimos termos são os termos de potencial de Coulomb e o potencial de exchange-correlação, respectivamente. O potencial de exchange-correlação representa a energia relacionada a correlação eletrônica e as possibilidades relativas aos elétrons ocuparem estados quânticos diferenciados, ou seja, um potencial que contém a informação a interação elétron-elétron e a auto-interação do elétron. Este termo não possui expressão analítica isto introduz um erro para o DFT, pois, exige a utilização de processos aproximativos no cálculo da estrutura eletrônica.

A equação de Kohn-Sham é resolvida da mesma forma que foi vista no método Hartree-Fock, ou seja, aplicando-se a metodologia auto-consistente às funções orbitais. Existem diversos funcionais para os cálculos via DFT [4], sua diferença está na forma de aproximação utilizada para encontrar o termo de exchange-correlação. O funcional utilizado nesta pesquisa foi o B3LYP, que trata o termo de exchange via metodologia Hartree-Fock de forma híbrida [119].

O Funcional híbrido considera a energia de exchange muito maior que a energia de correlação. Considerando este ponto faz-se o cálculo da energia de exchange do sistema segundo a definição do método de Hartree-Fock, porém aplicando-se as funções orbitais de Kohn-Sham nas integrais resultantes do operador de Fock. A construção do termo de exchange leva em consideração dados experimentais para ajustar parâmetros que levem à soluções mais exatas no funcional B3LYP.

2.6 – O Método Monte Carlo Metrópolis

Para sistemas que não seja importante a ordem cronológica das configurações geradas a simulação via método Monte Carlo é muito vantajosa, pois, possui custo computacional inferior ao processo realizado via Dinâmica Molecular. Ou seja, para o caso de pesquisas interessadas na difusão em um líquido esta metodologia não é recomendada, porém para obtenção de propriedades termodinâmicas por médias simples simulações Monte Carlo mostram excelentes resultados [11,14,29,102,123-126].

Em ambos os métodos o conhecimento do potencial de interação é fundamental para a geração das configurações do líquido molecular, tanto para a solução das equações de Newton (Dinâmica Molecular) [127] ou para os cálculos das funções de Distribuição que descrevem um sistema clássico em equilíbrio termodinâmico que tenham configurações geradas de forma aleatória (Monte Carlo).

Para o processo estocástico de Monte Carlo que se utiliza da mecânica estatística via o peso de Boltzmann para criar novas arrumações moleculares é necessário atrelarmos uma técnica de amostragem eficiente, sendo escolhida a técnica de amostragem Metrópolis.

A técnica de amostragem Metrópolis evita gerar configurações de probabilidade muito baixas para aperfeiçoar o cálculo das médias sobre as propriedades do sistema [125]. O Monte Carlo Metrópolis (MCM) acrescenta um peso estatístico para cada configuração possível do sistema através do peso de Boltzmann para que estados fisicamente irrelevantes para a média sejam desprezados.

As médias são realizadas sobre os valores das propriedades em cada configuração gerada durante a simulação. Nesta técnica de amostragem se o estado não for uma configuração vizinha da anterior será uma mudança proibida para o sistema, ou seja, temos que o sistema sempre estará tendendo a mudar para a próxima configuração mais provável.

O procedimento via Monte Carlo Metropolis tem início com a implementação de uma configuração inicial aleatória de alta energia para iniciação da execução do processo markoviano. Realiza-se translações infinitesimais nos três eixos, escolhe-se aleatoriamente o eixo X, Y ou Z, após isto é implementada uma rotação neste eixo escolhido aleatoriamente em até 15° para a molécula escolhida do sistema. A cada vez que procede desta forma gerando uma nova configuração no sistema calcula-se a variação da energia potencial de interação e aceita-se ou rejeita-se esta através dos seguintes critérios:

a) aceita-se a nova configuração, se diminuir a energia potencial do líquido molecular;

b) caso a energia aumentar, usa-se como função teste a função de distribuição do potencial clássico (função de distribuição de Gibbs – ensemble NVT ou função de distribuição de Helmholtz – ensemble NPT), que atesta se a configuração é possível para o sistema em questão, após este cálculo é gerado um número aleatório ξ entre 0 e 1, se ξ é menor que o valor da função teste a configuração é aceita caso contrário é rejeitada.

Feito isto, temos um passo Monte Carlo (MC). O procedimento com método Monte Carlo Metropolis se divide em duas etapas:

1 – Termalização – a partir de uma configuração aleatória de alta energia das moléculas do líquido e através de passos MC leva-se o sistema a uma situação, na qual, a energia oscile entre uma energia de equilíbrio;

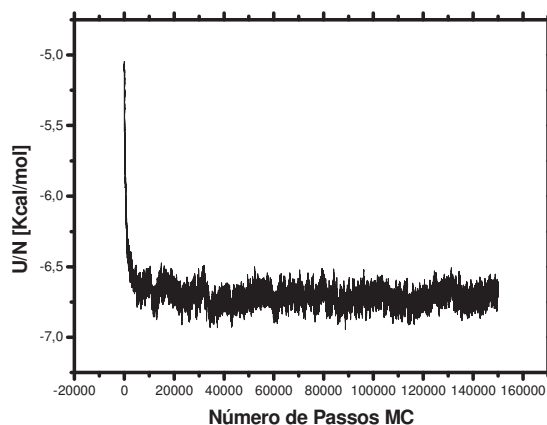


Figura 8 – Exemplo de gráfico de termalização

2 – Simulação – com a configuração do líquido em equilíbrio realiza-se a interação entre solvente e soluto e retira-se as informações estatísticas das propriedades termodinâmicas do sistema.

Realizado a termalização e a simulação podemos calcular as médias das propriedades termodinâmicas do sistema ou, caso estejamos utilizando uma metodologia híbrida, implementar os cálculos quânticos sobre estruturas supramoleculares descorrelacionadas.

2.7 – O Método Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica

Trata-se de um método híbrido que visa a possibilidade de execução de simulações inviáveis anteriormente devido à falta de realismo no tratamento de sistemas que envolvem o efeito do meio, ou seja, pretende tornar possível compreender o ambiente químico em que ocorre um determinado fenômeno [20-28,31,33-36,41,128,129].

A utilização de uma metodologia seqüencial envolvendo um procedimento clássico (Monte Carlo) e um quântico (Mecânica Quântica) justifica-se pela diminuição do custo computacional da pesquisa e pela confiabilidade dos resultados obtidos, apesar da não utilização exclusiva de métodos quânticos.

A parte mais importante do sistema da pesquisa é realizada através de metodologia quântica, enquanto o restante do trabalho é submetido às leis da mecânica estatística clássica, portanto sendo sujeita a funções de distribuição de potenciais clássicos.

O objetivo da metodologia Monte Carlo para o trabalho é a geração de estruturas estatisticamente relevantes para a descrição das propriedades espectroscópicas dos líquidos

moleculares pesquisados, feito isto por intermédio de cálculos quânticos a nível semi-empírico.

2.7.1 – O potencial de Interação

Como foi visto o conhecimento do potencial de interação intermolecular é fundamental na metodologia de simulação, pois, definirá o tipo de função de distribuição que atestará a aceitação ou rejeição das configurações geradas e conseqüentemente o ensemble para o qual os cálculos sobre o sistema estão sendo implementados.

As diversas configurações a uma dada temperatura ocorrem devido à interação entre as moléculas ser intermediária entre o estado sólido e o gasoso, por não ser tão intensa quanto no sólido e praticamente desprezível no gasoso; então para a realização desta pesquisa temos que possuir um potencial que descreva a interação entre cada par de moléculas. Um potencial de interação intermolecular que atende às necessidades de concordância com os valores experimentais é o potencial de Lennard-Jones (LJ) acrescido do potencial de Coulomb.

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (19)$$

Este potencial apresenta um termo repulsivo, inverso da 12ª potência da distância, que descreve a repulsão principalmente entre os núcleos um termo atrativo, inverso da 6ª potência da distância e um termo de interação eletrostática, o potencial de Coulomb. As propriedades ϵ e σ são caracterizadas por sítio da molécula, ou seja, este potencial atua através da caracterização de sítios e da respectiva interação entre os mesmos.

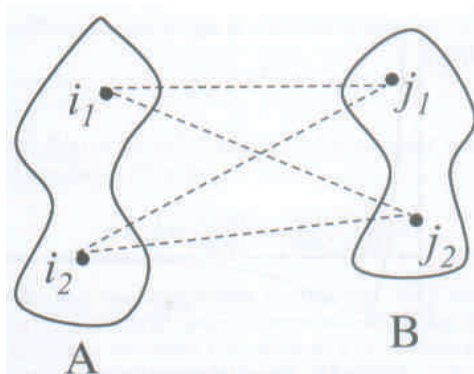


Figura 9 – Representação esquemática da interação entre a molécula A e a B sítio a sítio.

Fonte: (118) VIANNA, J.D.M. FAZZIO, A. CANUTO, S.

Os parâmetros empíricos ajustáveis ϵ e σ são a energia de ligação do sítio e a distância entre os sítios na qual o potencial é nulo, respectivamente. E são expressos por:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (20)$$

e

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \quad (21)$$

Os parâmetros para a construção do potencial foram extraídos da OPLS (Optimized Parameter for Liquid Simulation) e da SPC. Por fim, a carga de cada sítio foi obtida pela análise populacional de Mulliken.

2.7.2 – A técnica das réplicas ou das imagens

Temos que enfrentar uma dificuldade com a simulação via método Monte Carlo, os efeitos de borda ocasionados pela interação entre as moléculas e as paredes da caixa que limita o sistema. Para solucionar este problema utilizamos a técnica das réplicas ou das imagens com condições periódicas de contorno.

Esta técnica consiste em recriar infinitas caixas idênticas em torno da caixa original. Estas réplicas são idênticas às moléculas da caixa central. Para cada molécula original que se movimentar para fora da caixa teremos somente uma de suas imagens entrando na caixa original pelo lado oposto.

As moléculas reais interagem com suas imagens para simular os efeitos de borda, porém para evitar que uma molécula interaja com mais de uma imagem simultaneamente introduziu-se um raio de corte r_c que consiste na metade da diagonal principal da caixa e estabelece o limite da distância de interação entre as moléculas originais e suas réplicas.

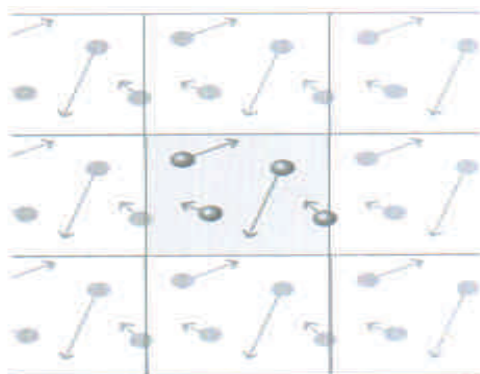


Figura 10 – Exemplo bidimensional da aplicação da técnica das réplicas com condições periódicas de contorno.

Fonte: (113) ATKINS, P.W.

2.7.3 – A função de distribuição radial e as camadas de solvatação

Uma das informações obtidas através da simulação computacional é o cálculo da função de distribuição radial $G(r)$, que estabelece uma densidade de moléculas distribuídas radialmente em torno de outra.

$$G(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z} \int \exp\left[\frac{U(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT}\right] dr_3 dr_4 \dots dr_N \quad (22)$$

com Z sendo a função de partição do sistema, ρ é a densidade, N o número de partículas, k a constante de Boltzmann, U o potencial de interação e T a temperatura.

Através da integração de $G(r)$ em uma casca esférica obteremos o número de moléculas distribuídas esfericamente no intervalo de integração [14,95]:

$$N(r) = \frac{4\pi N}{V} \int_0^r G(r) r^2 dr \quad (23)$$

V sendo o volume das moléculas confinadas, o resultado deste cálculo para o intervalo de integração no primeiro pico de $G(r)$ fornece o primeiro número de coordenação ou a 1ª camada de solvatação, para o intervalo que se inicia no princípio do primeiro pico de $G(r)$ e termina no seu segundo pico teremos a 2ª camada de solvatação ou segundo número de coordenação e assim sucessivamente.

Para moléculas com baixa polarizabilidade do meio a primeira camada de solvatação descreve muito bem as interações entre soluto e solvente e, portanto, sendo suficiente para a determinação das propriedades do líquido molecular.

Uma importante função de distribuição é função de distribuição de primeiros vizinhos que consiste na mesma estrutura da função de distribuição radial, porém consideramos a distribuição das moléculas através do raio mínimo entre todos os átomos da molécula do soluto e os átomos da molécula de solvente, este raio mínimo foi estabelecido como sendo 0,8Å, esta função de distribuição é importante para a consideração de sistemas que possuam moléculas de grande extensão.

2.7.4 – A Função de Auto-Correlação e a Ineficiência Estatística

Já se sabe que a realização de cálculos com poucas configurações descorrelacionadas fornece resultado equivalente aos cálculos implementados para muitas configurações sucessivas. Portanto, após a realização da técnica de Monte Carlo Metropolis realiza-se a

separação de algumas configurações descorrelacionadas, que são utilizadas no cálculo das médias das propriedades do sistema via métodos quânticos.

Para tanto é necessário fazer o cálculo da função de auto-correlação $C(i)$ que auxilia nesta tarefa e possibilita também entendermos o estado de agregação ou ordenamento das partículas [125], sendo expressa, na sua forma discretizada, por:

$$C(i) = \sum_i a_n e^{\frac{-i}{\tau_n}} \quad (24)$$

com os parâmetros ajustáveis a_n e τ_n para a exponencial e i sendo o número de configurações geradas. É obvio que para i tendendo ao infinito teremos configurações totalmente descorrelacionadas, porém é impossível realizar-se infinitas configurações, portanto, considera-se que as configurações estão descorrelacionadas quando $s = 2\tau$ sendo τ o passo de correlação ou intervalo de correlação dado por:

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t) dt = a_1\tau_1 + a_2\tau_2 \quad (25)$$

Para a obtenção da expressão acima ajustou-se um decaimento exponencial de segunda ordem que mostrasse apresentar excelentes resultados para a descrição do intervalo de correlação.

A quantidade s é denominada de ineficiência estatística e atesta a eficácia da simulação, ou seja, juntamente com o intervalo de correlação expressa o quanto correlacionadas estão as configurações geradas. Temos, desta maneira, um instrumento para analisar o intervalo entre as conformações criadas pela simulação que deve ser utilizado para a obtenção dos cálculos estatisticamente convergentes pelos métodos quânticos.

Capítulo 3

Descrição da Metodologia

Descrição da Metodologia

Neste capítulo descreve-se as condições dos processos de otimização, análise populacional de Mulliken, as fontes dos parâmetros da montagem do potencial, as condições de termalização, simulação e dos cálculos quânticos sobre as estruturas supramoleculares geradas pela metodologia Monte Carlo Metrópolis.

Indica-se o programa, o conjunto de bases e o funcional aplicado para a otimização da geometria e a obtenção das cargas por sítio para cada molécula. Apresenta-se o programa que foi empregado na metodologia MCM, o número de moléculas do soluto e do solvente, o número de passos MC realizados para cada sistema na termalização e na simulação, as condições de temperatura, pressão, volume, densidade e tipo de ensemble utilizado nos processos via MCM. Por fim, mostra-se o programa utilizado e o nível de tratamento quântico submetido às estruturas descorrelacionadas extraídas através da simulação MCM.

3.1 – Otimização das Geometrias, Análises populacional de Mulliken e Parâmetros para os Potenciais

As geometrias e análises populacionais de Mulliken foram obtidas via o programa Gaussian 98 para todas as moléculas envolvidas nas simulações. Os parâmetros foram extraídos da OPLS (Optimized Parameter for Liquid Simulation) [130] para todas as moléculas exceto para a molécula de água, na qual, extraíram-se os mesmos da SPC [41].

A teoria do Funcional da Densidade foi aplicada para a obtenção das geometrias e das cargas através do funcional B3LYP em todas as moléculas com o conjunto de bases 6-31G(d) para todas as moléculas exceto para o Uracil e para a Água, nas quais, o conjunto de bases aplicado foi 6-311++G(d,p).

3.2 – Condições dos processos de Termalização e Simulação

O programa DICE foi utilizado na metodologia MCM aplicada a estes sistemas investigados via método S-MC/MQ. Em todos os processos de termalização implementou-se 150 passos de cooling que trata-se de transladar a molécula infinitesimalmente nos 3 eixos, rotacionar em até 15° esta molécula em um eixo sorteado aleatoriamente aceitando esta nova configuração somente se diminuir a energia do sistema, caso contrário, a configuração gerada

é automaticamente rejeitada, ou seja, não se trata de um procedimento Monte Carlo, mas uma forma de diminuir a alta energia da configuração inicial aleatória que foi gerada pelo programa.

Outra condição comum a todos os sistemas é a temperatura ambiente 298.15K. Os sistemas que o ensemble utilizado foi o NPT a pressão mantida constante foi de 1atm, nas simulações em que o ensemble aplicado foi o NVT a pressão apresentada foi a inicial das mesmas. As demais características são relativas a cada sistema e serão descritas abaixo.

3.2.1 – Uracil em meio aquoso

Para o sistema de Uracil em meio aquoso temos a utilização de uma molécula de uracil (soluto) para 1000 de água (solvente) em uma caixa cúbica de aresta 31,14Å atribuindo um raio de corte $r_c = 15,57\text{Å}$ e com a densidade da água, ou seja, $\rho = 0,9966\text{g/cm}^3$ para ambos, termalização e simulação. No processo de termalização implementamos $2 \cdot 10^8\text{MC}$ e para a simulação $25 \cdot 10^7\text{MC}$. Mantivemos a molécula de soluto imóvel em todo o procedimento Monte Carlo Metrópolis.

3.2.2 – Ácidos graxos em álcoois

Os sistemas que compõem as simulações de ácidos graxos em álcoois são:

- a) Ácido Oléico em Metanol;
- b) Ácido Ricinoléico em Metanol;
- c) Ácido Oléico em Etanol;
- d) Ácido Ricinoléico em Etanol;

Para todos os sistemas temos a relação de uma molécula de soluto (ácido oléico ou ácido ricinoléico) para 600 moléculas de solvente (metanol ou etanol), sendo que as moléculas de soluto foram mantidas estáticas durante o procedimento Monte Carlo. As termalizações foram realizadas no ensemble NPT, para a obtenção da densidade mais adequada para cada sistema, com $21 \cdot 10^7\text{MC}$ e as simulações feitas com $12 \cdot 10^7\text{MC}$ em ensemble NVT.

A caixa paralelepípeda do sistema ácido oléico em metanol teve dimensões 59,37 , 39,37 e 29,37 (medidas em Angstrom) com uma densidade de $\rho = 0,48\text{g/cm}^3$ e um raio de corte $r_c = 14,69\text{Å}$. Ácido Oléico em Etanol teve como densidade $\rho = 0,69\text{g/cm}^3$ em uma caixa de dimensões em Angstrom de 59, 39, 29 e raio de corte $r_c = 14,50\text{Å}$. Em uma caixa de

dimensões 59,81Å, 39,81Å e 29,81Å com raio de corte $r_c = 14,91\text{Å}$ e densidade de $\rho = 0,46\text{g/cm}^3$ foi implementada o tratamento do sistema de ácido ricinoléico em metanol. Para a simulação de ácido ricinoléico em etanol teve como dimensões para a caixa 59,42Å, 39,42Å e 29,42Å, além de densidade $\rho = 0,67\text{g/cm}^3$ e raio de corte atribuído como $r_c = 14,71\text{Å}$.

Sumarizando temos a seguinte tabela que mostra as dimensões das caixas, raios de corte e densidade para cada sistema de ácidos graxos em álcoois:

Tabela I – Condições do procedimento Monte Carlo para ácidos graxos em álcool.

Sistemas	Dimensões (Å)			Raio de Corte (Å)	Densidade (g/cm ³)
Ácido Oléico em Metanol	59,37	39,37	29,37	14,69	0,48
Ácido Oléico em Etanol	59	39	29	14,50	0,69
Ácido Ricinoléico em Metanol	59,81	39,81	29,81	14,91	0,46
Ácido Ricinoléico em Etanol	59,42	39,42	29,42	14,71	0,67

3.2.3 – Beta-Caroteno em Ácido Oléico

O sistema de beta-caroteno (soluto) em ácido oléico (solvente) realizou-se em uma caixa paralelepípeda com dimensões 250Å, 120Å e 120Å com uma densidade de $\rho = 0,0263\text{g/cm}^3$ em ensemble NVT para a termalização e simulação com um raio de corte $r_c = 60\text{Å}$. A relação entre as moléculas de soluto e solvente foi de uma molécula de beta-caroteno para 200 de ácido oléico, neste sistema todas as moléculas têm a liberdade de movimentação. Foram implementados $24 \cdot 10^6\text{MC}$ para a termalização e $3 \cdot 10^7\text{MC}$ para a simulação.

3.3 – Separação de Configurações Descorrelacionadas

Para todos os sistemas separamos as configurações descorrelacionadas para a implementação dos cálculos quânticos. Somente a primeira camada de solvatação da função de distribuição de primeiros vizinhos foi utilizada para a constatação do primeiro número de coordenação. A função de auto-correlação de cada sistema foi calculada para encontrar-se o intervalo de correlação e a ineficiência estatística para se caracterizar o intervalo de passos

Monte Carlo que deveriam ser considerada para a separação das configurações descorrelacionadas para os cálculos quânticos.

3.4 – As condições dos Cálculos Quânticos

Após separar as configurações descorrelacionadas implementou-se cálculos quânticos com estas configurações para a obtenção das transições eletrônicas para cada sistema, além de calcular o momento de dipolo elétrico do mesmo.

Para tanto, realizou-se cálculos de single point a nível semi-empírico com parametrização espectroscópica e acrescido do método de Interação de Configurações, ou seja, fez-se os cálculos com a metodologia ZINDO/S-CI. Os cálculos foram feitos para todas as configurações separadas ao mesmo nível descrito acima. Este mesmo nível de tratamento quântico foi aplicado as estruturas das moléculas de soluto em fase gasosa, posteriormente a otimização das geometrias das mesmas para a obtenção dos respectivos espectros de absorção em fase gasosa.

Capítulo 4

Resultados

Resultados

Este capítulo se destina a apresentação dos resultados obtidos para cada sistema simulado via método Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica. Veremos todos os resultados obtidos no tratamento clássico como, por exemplo, a função de auto-correlação, a função de distribuição radial e o histograma da ocorrência das energias de ligação; além dos resultados da parte quântica do tratamento dos sistemas como, por exemplo, momento de dipolo elétrico do sistema e energia de transição no espectro de absorção. Os resultados para os sistemas são organizados a partir do procedimento Monte Carlo, os dados utilizados para a separação das configurações até a implementação dos cálculos quânticos.

4.1 – Uracil em fase gasosa e Uracil em meio aquoso

No sistema que envolve o Uracil foram estudadas duas fases para a substância, primeiramente em fase gasosa e posteriormente em meio solvente composto por água. Na fase gasosa encontrou-se o espectro de absorção da substância. Para a fase gasosa do Uracil, posteriormente a otimização da geometria, tivemos o seguinte espectro de absorção,

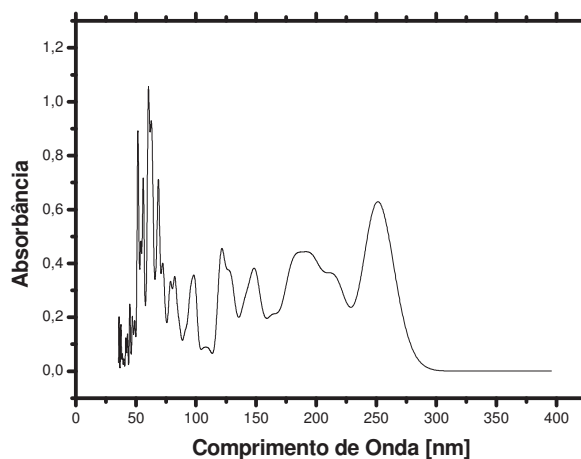


Figura 11 – Espectro de Absorção teórico do Uracil em fase gasosa.

Analisando-se as bandas do espectro obtidas em pesquisas experimentais [37] com as principais bandas do espectro do Uracil em fase gasosa encontradas na investigação teórica vemos que as energias correspondentes são:

Tabela II – Resultados do Espectro de Absorção, em energia (eV), para o Uracil em fase gasosa.

Procedimento	1ª Banda (eV)	2ª Banda (eV)	3ª Banda (eV)	4ª Banda (eV)
Teórico	4,29	4,93	5,73	6,20
Experimental	4,40	4,60 até 5,10	5,73	6,20

Temos desta maneira três bandas coincidentes entre as bandas teóricas encontradas na simulação e uma com apenas 2,5% de diferença com os resultados experimentais e obtivemos também o momento de dipolo teórico encontrado de 5,71D comparado ao momento de dipolo experimental de 4,73D.

Na simulação da interação solvente-soluto de Uracil em água posteriormente a otimização das geometrias das moléculas construímos o potencial de interação entre as mesmas acrescentando-se as cargas de Mulliken a geometria e os parâmetros para o potencial de Lennard-Jones. Temos desta forma a caracterização dos sítios, geometria, cargas por sítio e os parâmetros para o potencial.

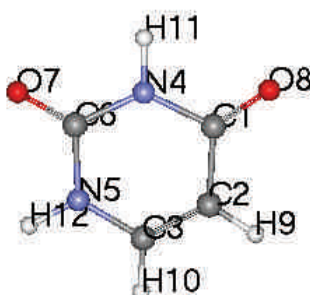


Figura 12 – Representação da classificação dos átomos do Uracil para o potencial de Lennard-Jones.

Tabela III – Geometria e parâmetros para o potencial de Lennard-Jones acrescido ao de Coulomb do Uracil em meio aquoso.

Uracil - OPLS	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	q, e⁻ (C)	ε (Kcal/mol)	σ (Å)
C1	1.279384	0.389891	0.000000	0.855889	0.105	3.750
C2	1.239152	-1.067507	0.000000	-0.467111	0.076	3.550
C3	0.052929	-1.706225	0.000000	0.160557	0.076	3.550
N4	0.000000	0.989205	0.000000	-0.648016	0.170	3.250
N5	-1.140925	-1.024507	0.000000	-0.499106	0.170	3.250
C6	-1.235063	0.365942	0.000000	0.836259	0.105	3.750
O7	-2.296101	0.951987	0.000000	-0.613999	0.210	2.960
O8	2.279239	1.080073	0.000000	-0.609767	0.210	2.960
H9	2.175942	-1.603328	0.000000	0.171581	0.030	2.420
H10	-0.029499	-2.785833	0.000000	0.122966	0.030	2.420
H11	-0.020564	2.001759	0.000000	0.355168	0.000	0.000
H12	-2.022920	-1.514565	0.000000	0.335578	0.000	0.000
Água - SPC						
O1	0.000000	0.117077	0.000000	-0.780906	0.155	3.165
H2	0.763577	-0.468309	0.000000	0.390453	0.000	0.000
H3	-0.763577	-0.468309	0.000000	0.390453	0.000	0.000

A carga por sitio ativo das moléculas está expressa em termos de densidade de probabilidade de carga do elétron.

Para o sistema de Uracil em meio solvente composto por água via S-MC/MQ gerou configurações que permitiu encontrarmos a seguinte função de distribuição radial de primeiros vizinhos:

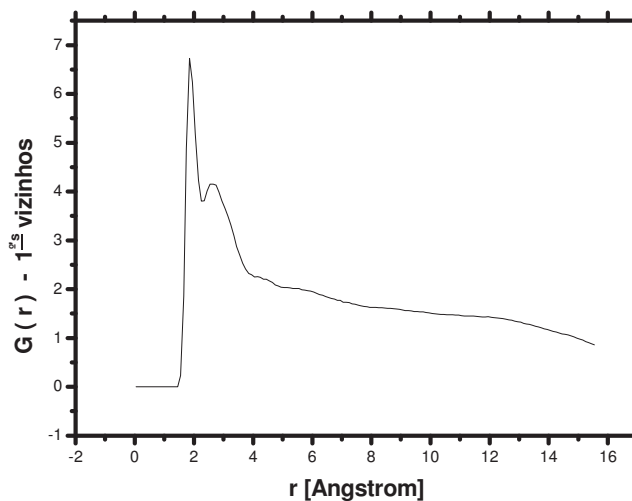


Figura 13 – Função de Distribuição radial de primeiros vizinhos para o Uracil em água.

Observou-se que a primeira camada de solvatação iniciou-se em 1,43Å e termina em 2,29Å com o pico em 1,91Å com 1 molécula de Uracil para 5 moléculas de água foi o primeiro número de coordenação encontrado para o sistema.

Para o ensemble NVT utiliza-se a energia de ligação U por número de moléculas N , medida em Kcal/mol, como a energia base para a avaliação da correlação das configurações geradas pelo procedimento Monte Carlo. A função de auto-correlação para este sistema encontrada foi a seguinte:

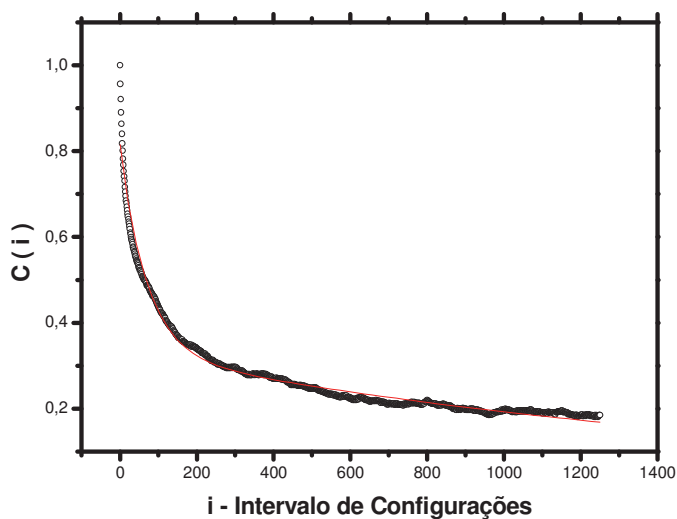


Figura 14 – Função de Auto-Correlação de Uracil em água.

Esta função de auto-correlação forneceu que o intervalo de correlação encontrado foi $\tau \approx 646$ e a ineficiência estatística $s \approx 1292$ o que corresponde a configurações separadas com aproximadamente 26% de correlação entre elas, ou seja, das $25 \cdot 10^7$ configurações em equilíbrio geradas na simulação tivemos um intervalo de $34 \cdot 10^4$ configurações para a seleção das configurações para a submissão aos cálculos quânticos resultando em 194 configurações com 26% de correlação estatística entre estas.

Sabe-se que o estado líquido apresenta diversas energias possíveis em seu estado de equilíbrio, a uma dada temperatura, portanto é interessante apresentar um histograma das energias que o sistema apresentou nas diversas configurações geradas pelo procedimento Monte Carlo. Temos abaixo o histograma com as energias de ligação por número de moléculas (U/N) que foram geradas na simulação,

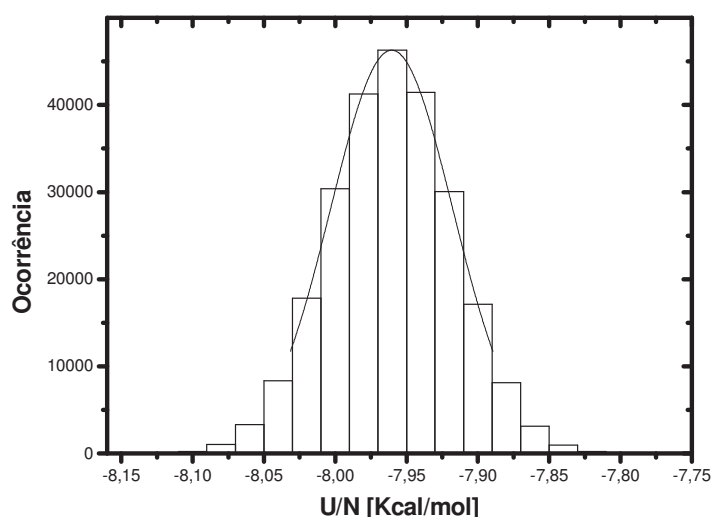


Figura 15 – Histograma das energias de ligação entre Uracil e água.

Observa-se que as energias de ligação mais prováveis estão na faixa do histograma entre $-7,99$ Kcal/mol e $-7,92$ Kcal/mol com maior concentração de configurações com energia de ligação entre $-7,95$ Kcal/mol e $-7,96$ Kcal/mol.

Após a separação das configurações tivemos uma série de conformações da primeira camada de solvatação com uma molécula de Uracil para cinco de água, justificando o fato da inexistência de uma única configuração para o estado líquido em uma temperatura dada e as diferentes energias encontradas para o estado de equilíbrio do sistema.

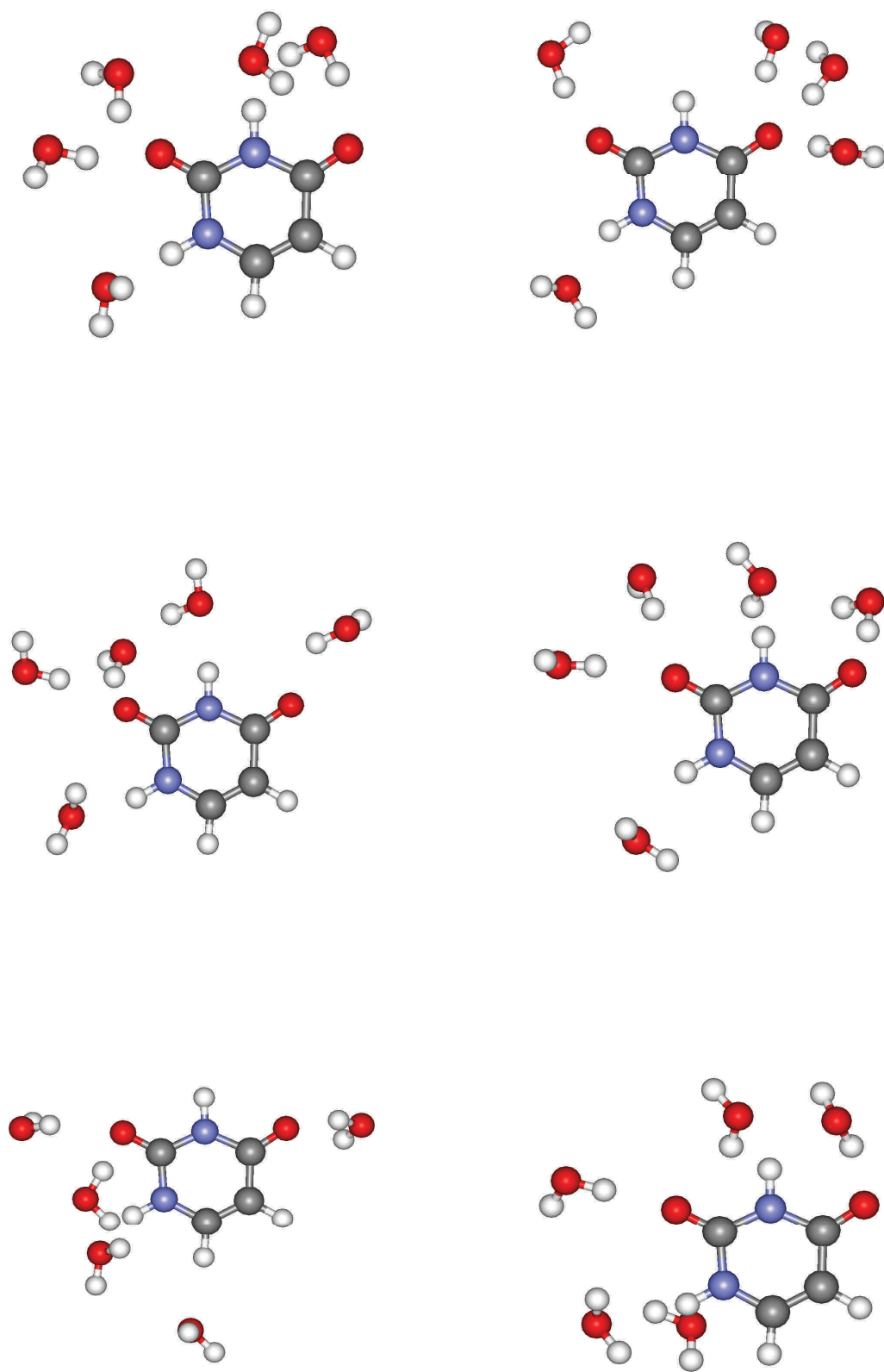


Figura 16 – Algumas configurações do Uracil em água.

Temos abaixo a sobreposição das configurações da simulação em uma única figura apresentando que o sistema visitou diversos pontos do espaço de configurações permitindo uma melhor análise das informações da interação entre Uracil em meio aquoso.

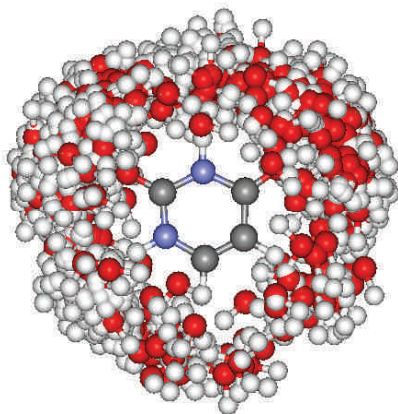


Figura 17 – Sobreposição de todas as configurações do Uracil em água.

Após a separação das configurações e a implementação dos cálculos quânticos para a obtenção do espectro de absorção e do momento de dipolo do sistema realizamos os cálculos estatísticos para os arranjos da primeira camada de solvatação. Por fim, apresenta-se os resultados dos cálculos quânticos para a obtenção do espectro de absorção do Uracil em solução aquosa.

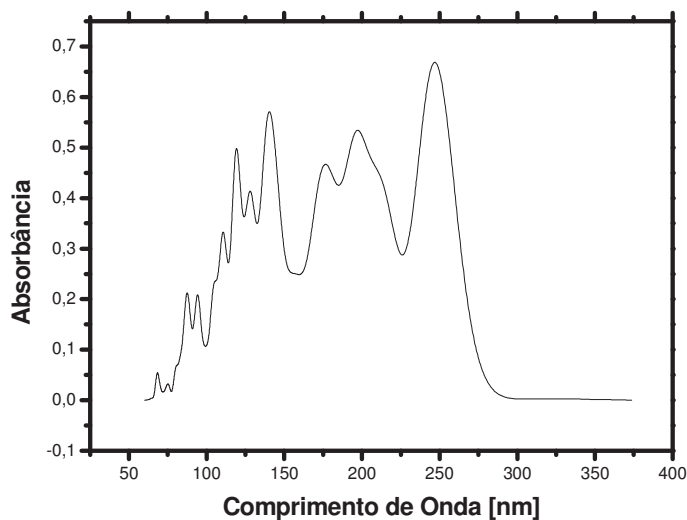


Figura 18 – Espectro de absorção do Uracil em água.

Observa-se que os valores obtidos por simulações para as bandas do espectro de absorção do Uracil em meio solvente de água mostra bons resultados comparados a dados experimentais [37]. Os resultados dos cálculos estatísticos são relativos à primeira e a segunda bandas principais do espectro e são convergentes para poucos cálculos quânticos.

Tabela IV – Bandas teóricas e experimentais para o espectro de Uracil em água, os números entre parênteses são os respectivos valores das bandas em nanômetros.

Procedimento	1ª Banda (eV)	2ª Banda (eV)
Teórico	5,09 (243,34nm)	6,18 (200,60nm)
Experimental	4,80 (258,30nm)	6,00 (206,64nm)

Os gráficos a seguir mostram que os resultados são convergentes com a aplicação de cálculos quânticos para a obtenção das bandas do espectro de absorção do Uracil em meio aquoso, posteriormente a realização do procedimento Monte Carlo. Abaixo temos o gráfico do comprimento de onda da 2ª banda principal do sistema convergindo para o valor de 200,60nm,

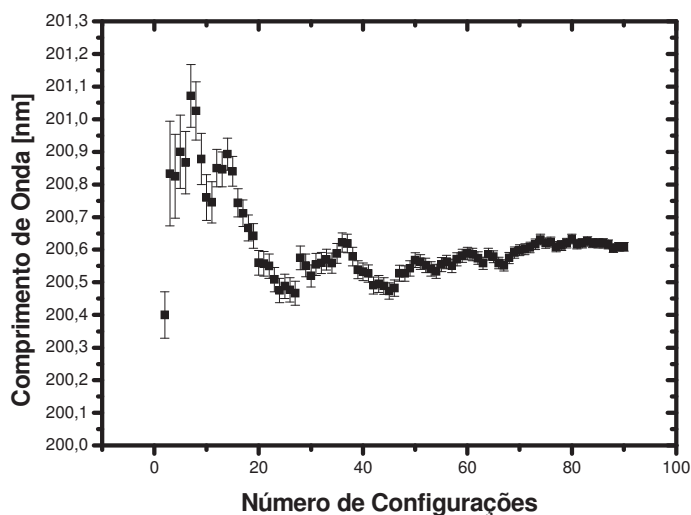


Figura 19 – 2ª Banda principal do espectro de absorção do Uracil em água.

Outro gráfico abaixo apresenta a convergência da energia desta banda em termos de elétron-Volt. Temos desta maneira o comprimento de onda que é absorvido no espectro e sua energia correspondente associada, no caso, convergindo para o valor de 6,18eV.

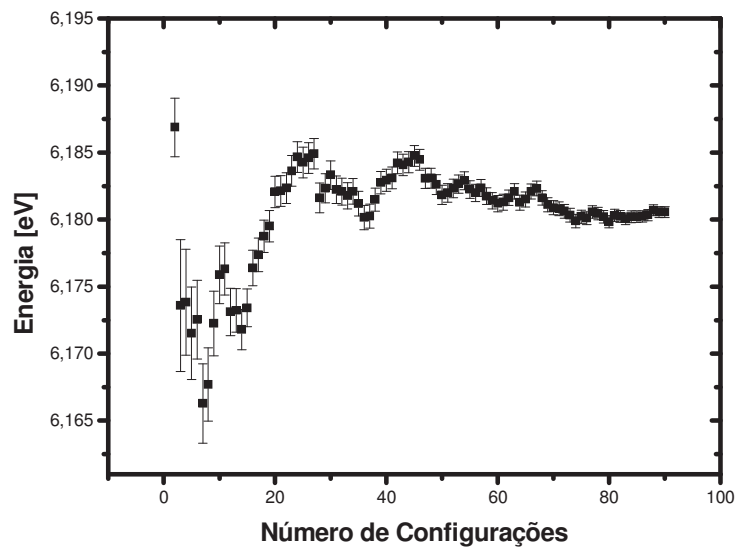


Figura 20 – 2ª Banda principal do espectro de absorção do Uracil em água em termos de energia.

Para a banda principal apresentamos os mesmos tipos de gráficos, como acima primeiramente mostra-se o comprimento de onda relativo a referida banda do espectro, em particular sendo convergente para o valor de 243,34nm.

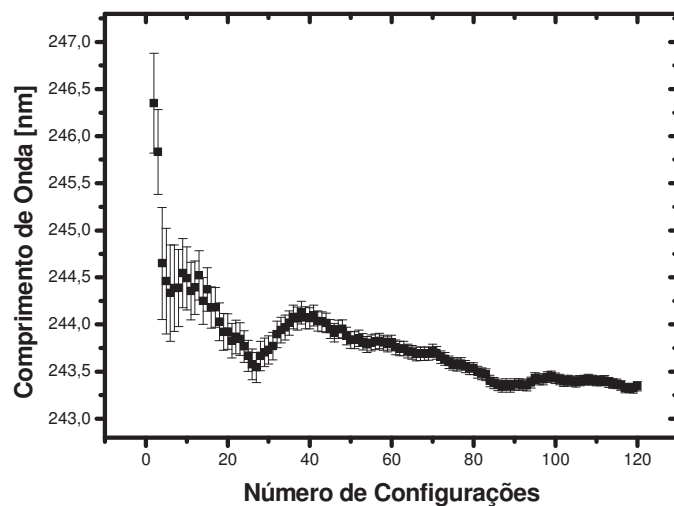


Figura 21 – Banda principal do espectro de absorção do Uracil em água.

O gráfico que se segue traz a informação sobre o mesmo resultado, porém em termos de energia correspondente ao comprimento de onda visto acima, percebe-se que a energia converge para o valor de 5,09eV.

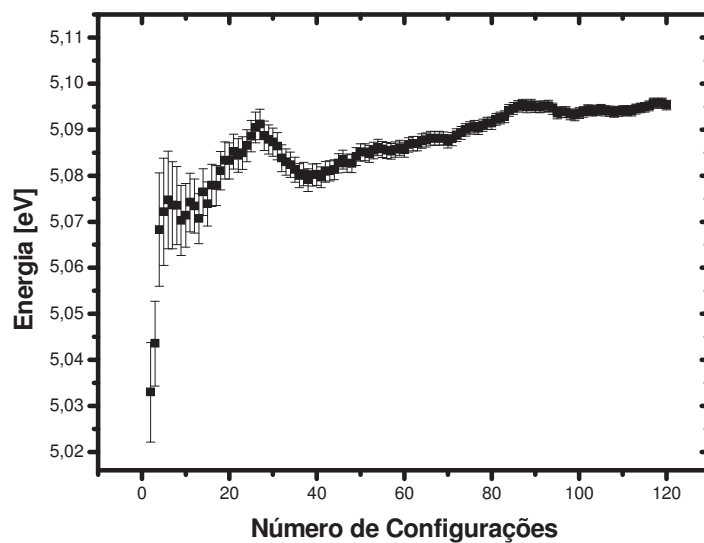


Figura 22 – Banda principal do espectro de absorção do Uracil em água em termos de energia.

Por fim, temos o gráfico para o momento de dipolo elétrico para o sistema que apresentou como resultado um momento de dipolo convergente para o valor de 9,99D para a simulação não sendo encontrado resultados experimentais equivalentes para o sistema.

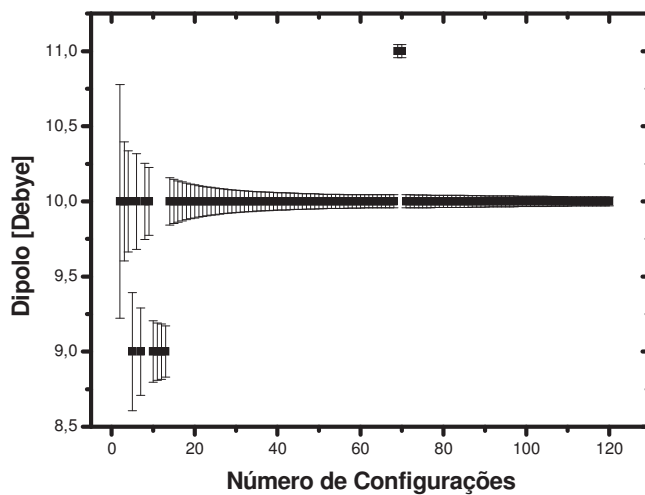


Figura 23 – Momento de Dipolo do sistema de Uracil em meio aquoso.

Portanto, viu-se que obtivemos os espectros do Uracil em fase gasosa e em meio aquoso. Encontramos via cálculos quânticos, desta maneira, as quatro principais bandas da substância em gás e as suas duas principais bandas do espectro de absorção em solvente composto por água, além dos momentos de dipolo elétrico nas mesmas situações.

4.2 – Beta-Caroteno em Ácido Oléico

Para o sistema de beta-caroteno (soluto) em ácido oléico (solvente) realizamos a otimização das geometrias das moléculas do soluto e do solvente e sua análise populacional de Mulliken para a construção do potencial utilizado nas simulações e a implementação do cálculo do espectro de absorção do beta-caroteno em fase gasosa.

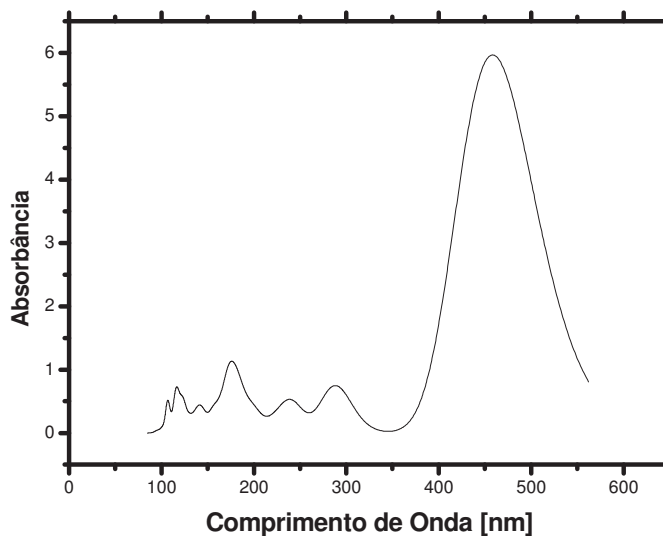


Figura 24 – Espectro de Absorção do beta-caroteno em fase gasosa.

As bandas teóricas para a substância em fase gasosa foram as seguintes:

Tabela V – Bandas teóricas do espectro de absorção do beta-caroteno em fase gasosa. Os valores entre colchetes são as respectivas energias das bandas em elétron-Volt.

Banda	Comprimento de Onda (nm)
1ª Banda	458,28nm [2,71eV]
2ª Banda	288,73nm [4,29eV]
3ª Banda	238,15nm [5,21eV]

Os principais parâmetros usados no potencial de interação para a metodologia Monte Carlo deste sistema foram os seguintes:

Tabela VI – Parâmetros para os principais sítios para o potencial do beta-caroteno em ácido oléico.

Beta-Caroteno / Sítio	$q, e^- (C)$	ϵ (Kcal/mol)	σ (Å)
C (sp ²)	0,000	0,105	3,750
C (sp ³)	0,000	0,050	3,800
CH ₃	0,000	0,175	3,905
CH ₂	0,000	0,118	3,905
CH	0,000	0,115	3,800
Ácido Oléico / Sítio			
C , RCOOH	0,520	0,105	3,750
C (sp ³)	0,000	0,050	3,800
CH ₂	0,000	0,175	3,905
CH ₃	0,000	0,118	3,905
O (H) , RCOOH	-0,530	0,170	3,000
O (C) , RCOOH	-0,440	0,210	2,960

Após os processos de termalização e simulação em fase de equilíbrio, calculamos a função de auto-correlação do sistema. Encontramos que as configurações separadas apresentam uma correlação de, aproximadamente, 67% com um intervalo de correlação $\tau \approx 1073$ e uma ineficiência estatística $s \approx 2145$.

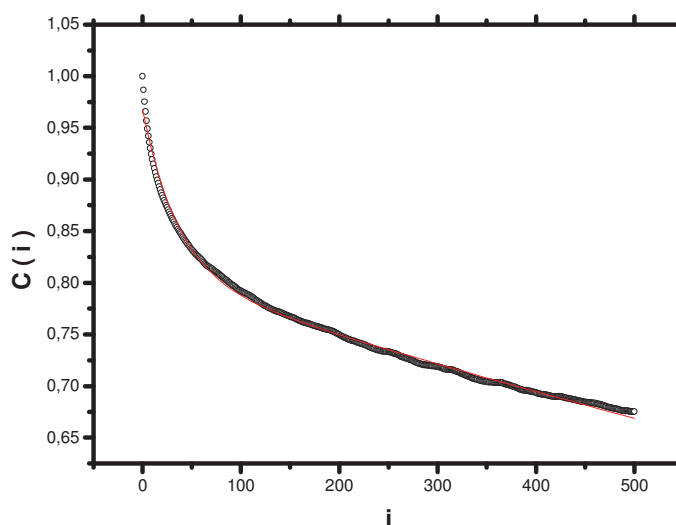


Figura 25 – Função de Auto-Correlação do Beta-Caroteno em Ácido Oléico.

Juntamente com os dados da função de auto-correlação calculamos a função de distribuição radial entre o centro de massa da molécula do soluto e os centros de massa das moléculas de solvente.

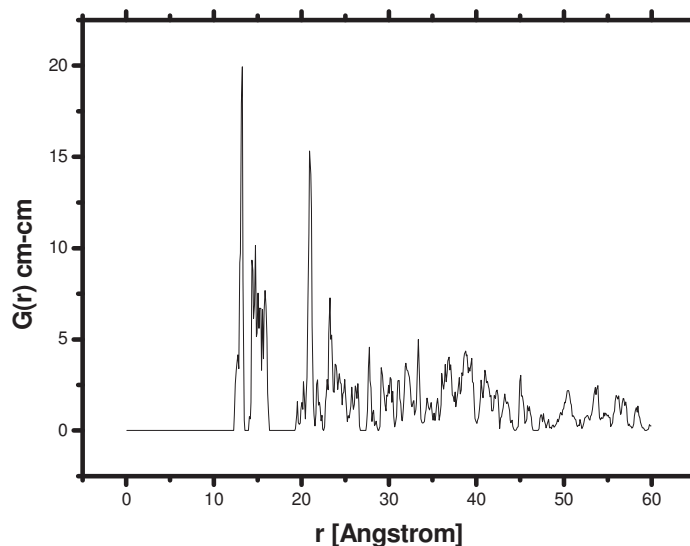


Figura 26 – Função de Distribuição Radial entre os centros de massa entre o soluto e o solvente.

Podemos observar que a primeira camada de solvatação inicia-se em 12,26Å e termina em 13,66Å sendo o pico em 13,14Å. O número de coordenação encontrado foi uma molécula de ácido oléico para uma molécula beta-caroteno. Separamos, desta forma, 80 configurações com um intervalo de $3,75 \cdot 10^5$ configurações para a realização dos cálculos quânticos.

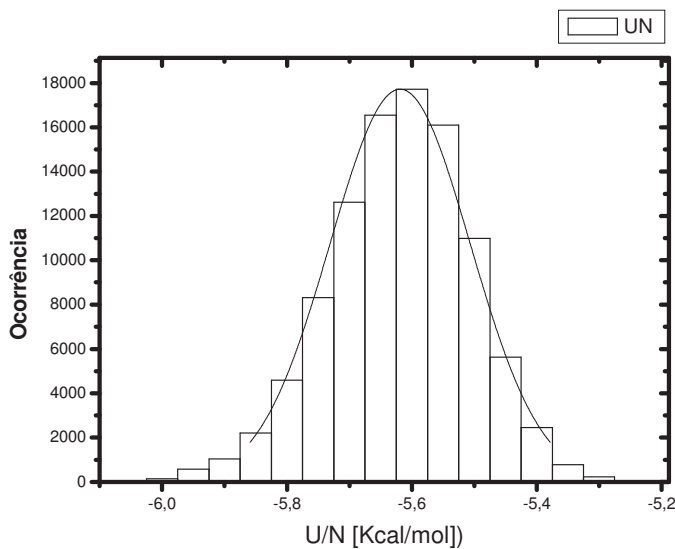


Figura 27 – Histograma das energias de ligação por número de moléculas para o beta-caroteno em ácido oléico.

O histograma acima apresenta a distribuição das energias de ligação por número de moléculas do líquido molecular em questão. Nota-se que as energias mais prováveis estão situadas na faixa entre $-5,67\text{Kcal/mol}$ e $-5,53\text{Kcal/mol}$, sendo a maior concentração de configurações entre as energias de $-5,63\text{Kcal/mol}$ e $-5,58\text{Kcal/mol}$. Abaixo temos algumas das configurações separadas e a sobreposição das configurações utilizadas em um figura.

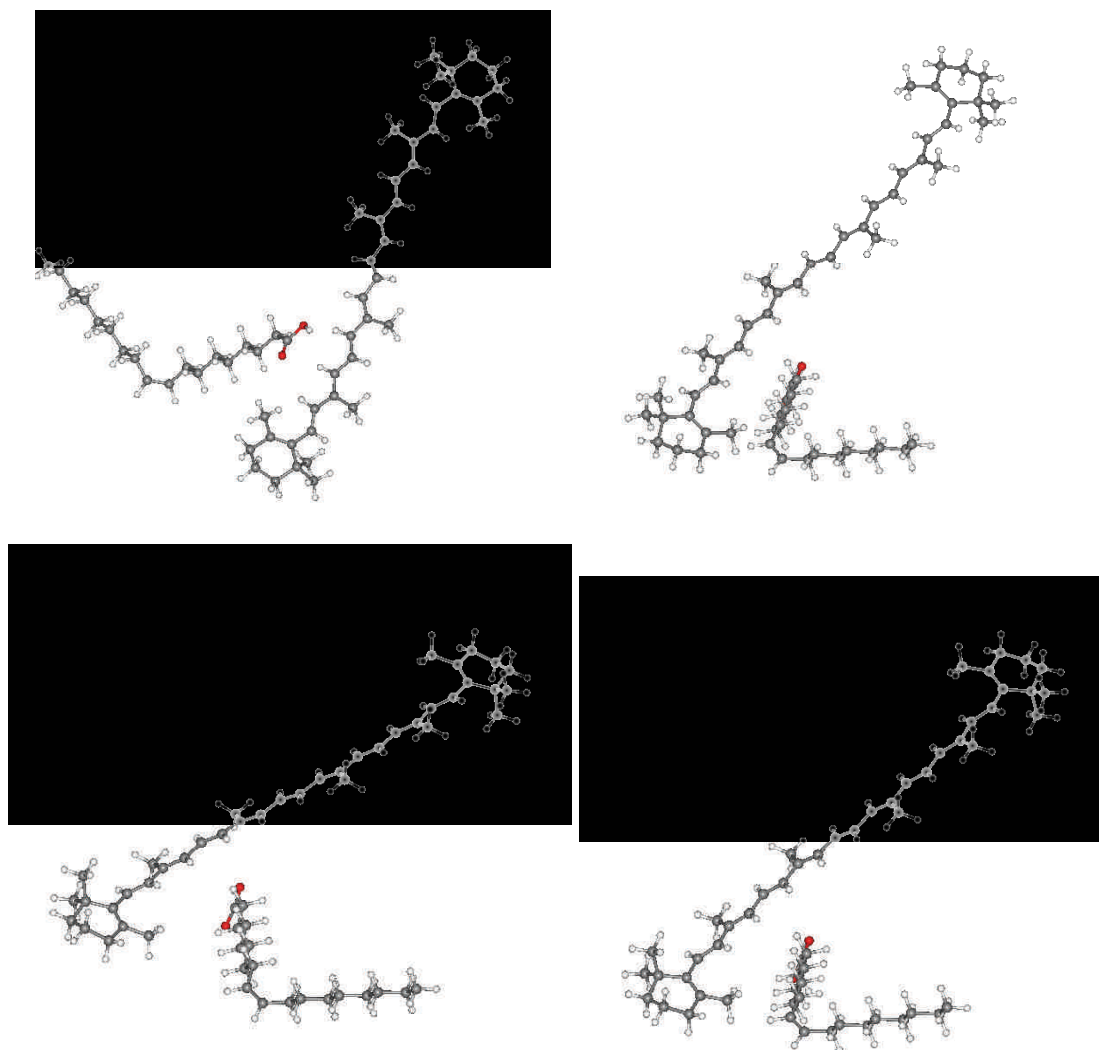


Figura 28 – Algumas das configurações do beta-caroteno em ácido oléico.

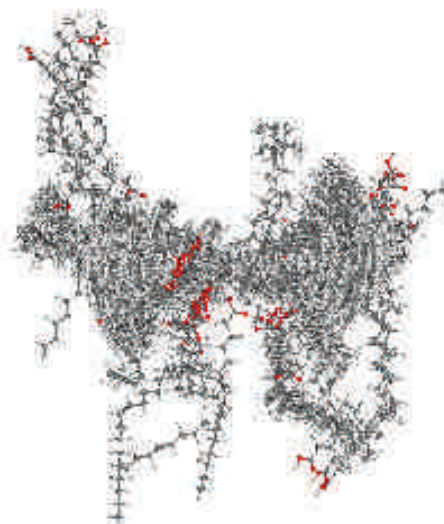


Figura 29 – Sobreposição das configurações do beta-caroteno em ácido oléico.

Após a implementação dos cálculos quânticos obtemos as principais bandas do espectro de absorção do sistema. Abaixo temos os gráficos para a banda principal, a segunda e a terceira banda do sistema, respectivamente.

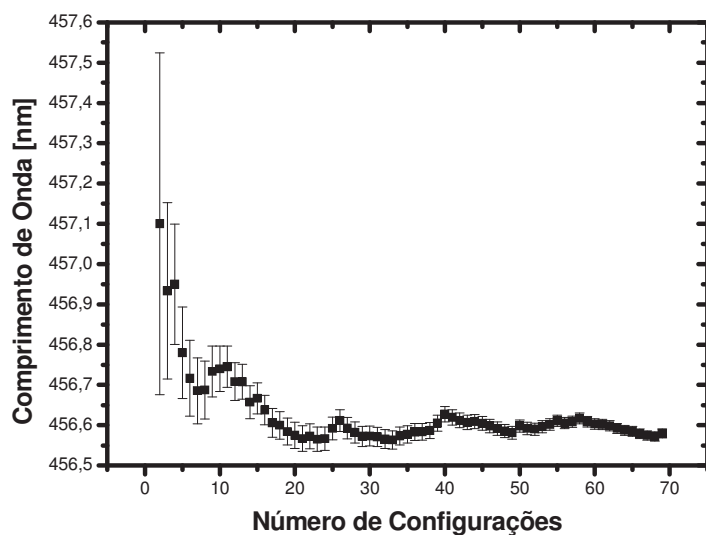


Figura 30 – Banda principal do espectro de absorção do beta-caroteno em ácido oléico.

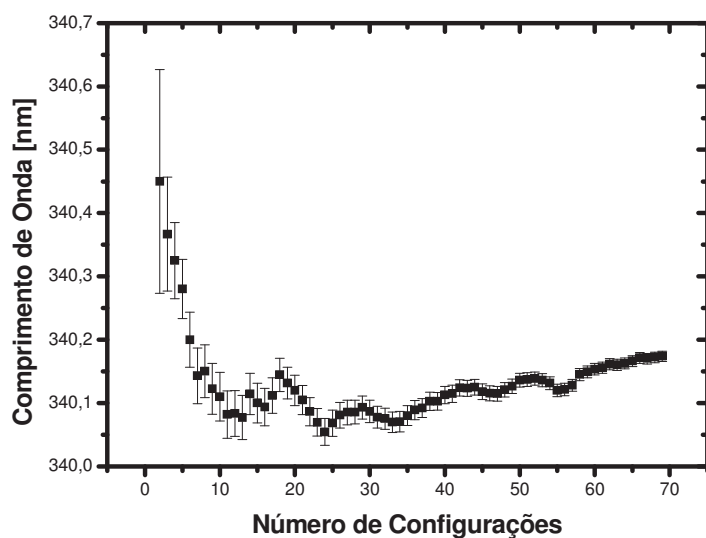


Figura 31 – Segunda banda do espectro de absorção do beta-caroteno em ácido oléico.

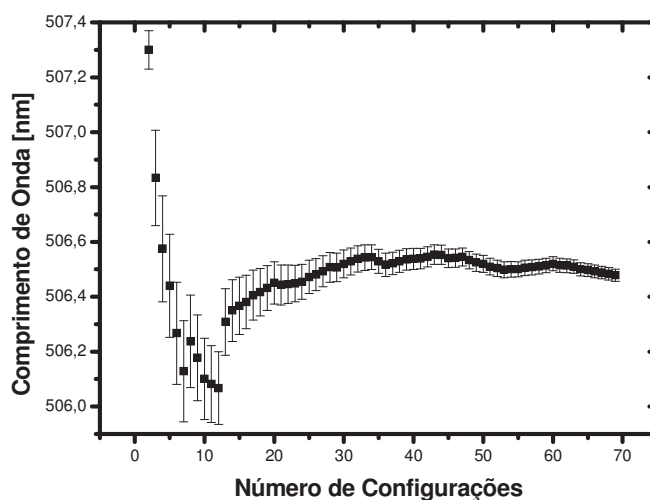


Figura 32 – Terceira banda do espectro de absorção do beta-caroteno em ácido oléico.

Sumarizando temos a seguinte tabela que apresenta as três respectivas bandas do espectro e seus respectivos valores experimentais [72].

Tabela VII – Bandas experimentais e teóricas do espectro de absorção do beta-caroteno em ácido oléico.

Os valores entre parênteses são as respectivas energias de cada banda.

Procedimento	1ª Banda	2ª Banda	3ª Banda
Teórico	456,58nm (2,72eV)	340,17nm (3,64eV)	506,48nm (2,45eV)
Experimental	463nm (2,68eV)	350nm (3,54eV)	500nm (2,48eV)

Apresentamos, assim, o espectro de absorção do líquido molecular abaixo.

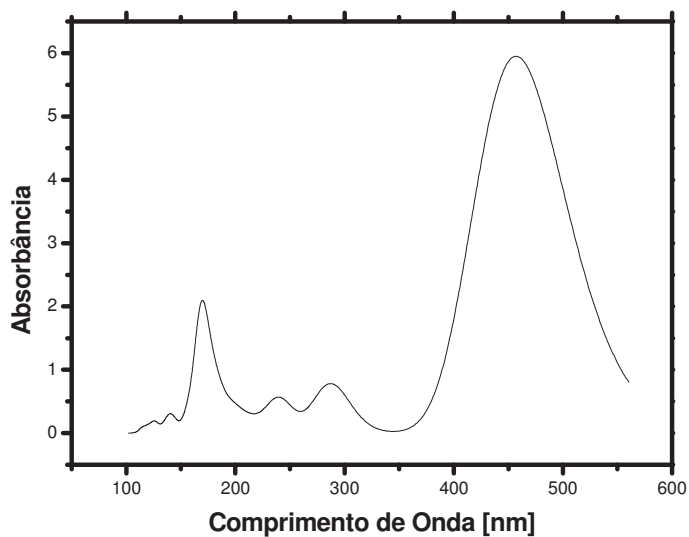


Figura 33 – Espectro de Absorção de beta-caroteno em ácido oléico.

Por fim, temos o momento de dipolo elétrico do sistema convergente para o valor de 2,41D. Em fase gasosa, como esperado, sendo o soluto uma molécula apolar o momento de dipolo foi nulo.

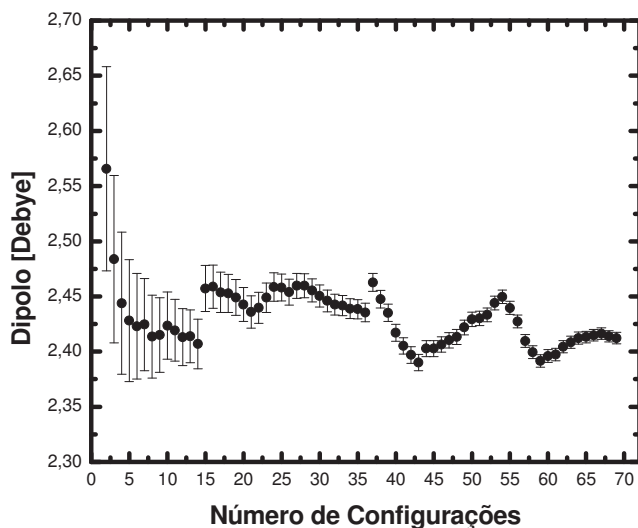


Figura 34 – Dipolo elétrico do líquido molecular de beta-caroteno em ácido oléico.

Encontramos os espectros de absorção teóricos do beta-caroteno em fase gasosa e em meio solvente de ácido oléico. Apresentamos as duas principais bandas da substância em gás

e as três bandas em fase líquida. Por fim, apresentamos o momento de dipolo para ambas as fases.

4.3 – Ácidos Graxos em Álcool

Para as simulações dos ácidos graxos em álcool foram também implementados cálculos de espectros dos solutos em fase gasosa e em meio solvente. Os solutos foram: ácido ricinoléico e ácido oléico; e os solventes: etanol e metanol.

Realizada as otimizações das geometrias das moléculas do sistema calculou-se os espectros de absorção dos solutos em fase gasosa.

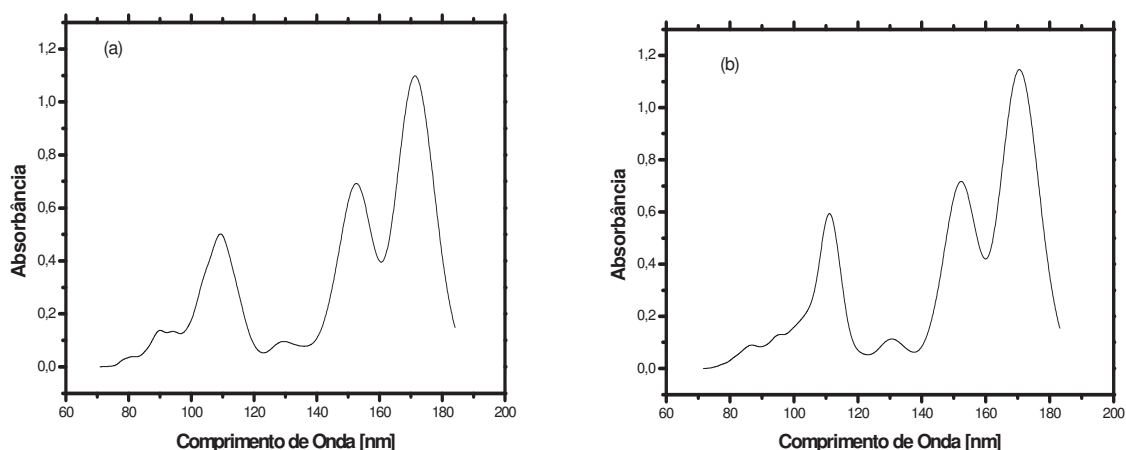


Figura 35 – Espectro de absorção em fase gasosa do (a) ácido ricinoléico e (b) ácido oléico.

As duas principais bandas encontradas para os dois sistemas são apresentadas na tabela abaixo.

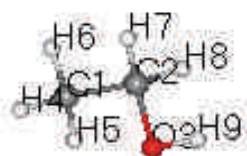
Tabela VIII – Bandas teóricas do espectro de absorção do ácido oléico e ácido ricinoléico. Os valores entre parênteses são as respectivas energias de cada banda.

Substância	1ª Banda	2ª Banda
Ácido Ricinoléico	171,49nm (7,23eV)	152,79nm (8,11eV)
Ácido Oléico	170,80nm (7,25eV)	152,49nm (8,13eV)

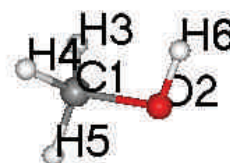
Após a otimização das geometrias reunimos os parâmetros para o potencial de interação para a realização dos procedimentos Monte Carlo com os diferentes solventes para cada soluto.

Tabela IX – Parâmetros para o potencial de interação das moléculas de solvente.

Etanol	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)	q, e⁻ (C)	ε (Kcal/mol)	σ (Å)
C1	1.222836	-0.221926	0.000040	-0.204943	0.066	3.500
C2	-0.087173	0.548847	0.000016	0.399457	0.066	3.500
O3	-1.150456	-0.399811	-0.000038	-0.634645	0.170	3.120
H4	1.288634	-0.861056	-0.886579	0.069523	0.030	2.500
H5	1.289614	-0.860138	0.887235	0.069510	0.030	2.500
H6	2.075667	0.466003	-0.000834	0.031360	0.030	2.500
H7	-0.138757	1.200925	-0.887605	-0.054879	0.030	2.500
H8	-0.139004	1.201006	0.887546	-0.054903	0.030	2.500
H9	-1.986488	0.090225	0.000204	0.379520	0.000	0.000
Metanol						
C1	0.661910	-0.019487	0.000081	0.229651	0.066	3.500
O2	-0.748829	0.122546	-0.000096	-0.609502	0.170	3.120
H3	1.036672	-0.544155	-0.892914	-0.025252	0.030	2.500
H4	1.036474	-0.543869	0.893327	-0.025252	0.030	2.500
H5	1.080066	0.990925	-0.000030	0.039958	0.030	2.500
H6	-1.134037	-0.766349	-0.000103	0.390397	0.000	0.000



(a)



(b)

Figura 36 – Representação esquemática dos átomos de (a) etanol e (b) metanol para o potencial de interação.

Tabela X – Principais parâmetros para o potencial de interação da molécula de ácido ricinoléico.

Ácido Ricinoléico / Sítio	$q, e^- (C)$	$\epsilon (Kcal/mol)$	$\sigma (\text{Å})$
C , RCOOH	0,520	0,105	3,750
C (sp^3)	0,000	0,050	3,800
CH ₂	0,000	0,175	3,905
CH ₃	0,000	0,118	3,905
O (H) , RCOOH	-0,530	0,170	3,000
O (C) , RCOOH	-0,440	0,210	2,960
O (H) , ROH	-0,683	0,170	3,210

Realizadas as termalizações e as simulações calcularam-se as funções de distribuição radial de primeiros vizinhos dos quatro sistemas: ácido ricinoléico em metanol, ácido ricinoléico em etanol, ácido oléico em metanol e ácido oléico em etanol.

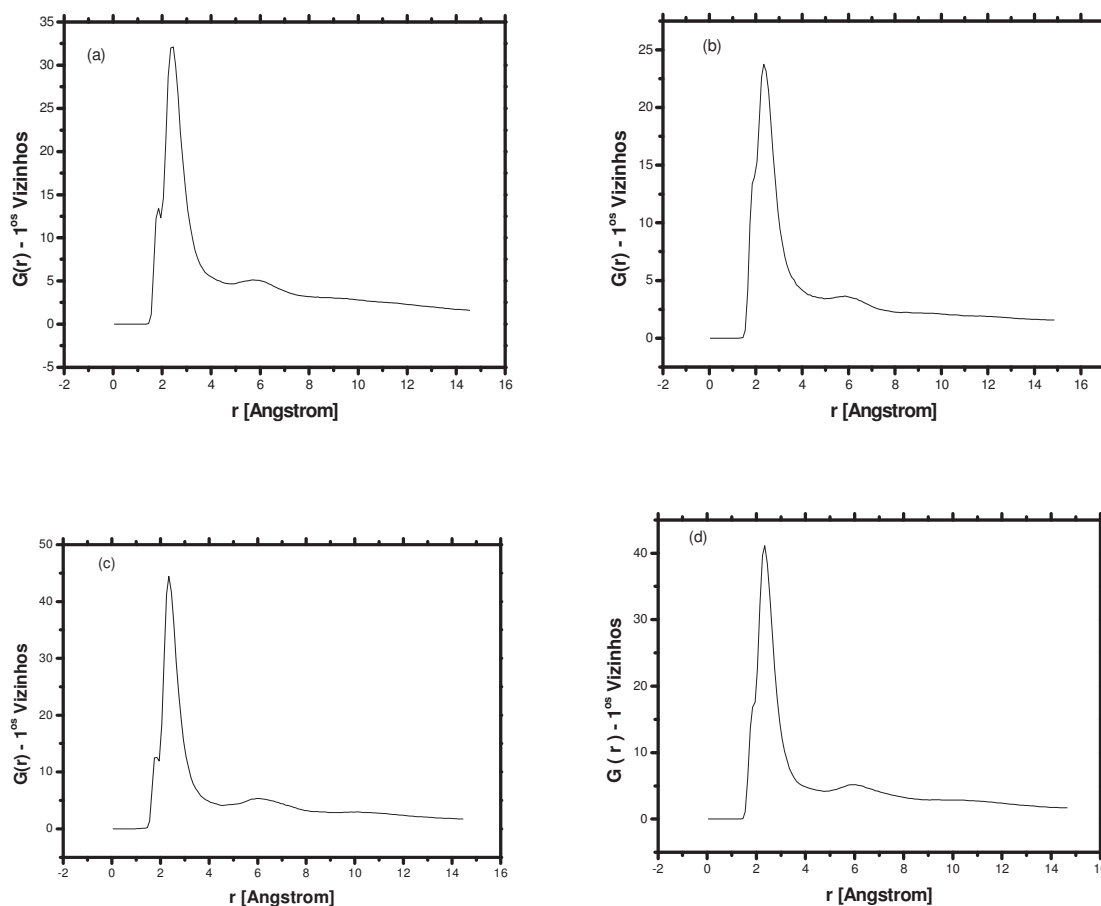


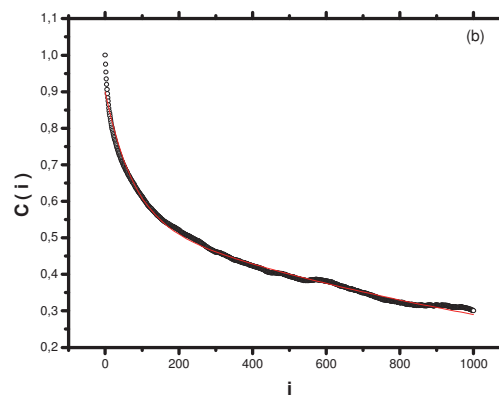
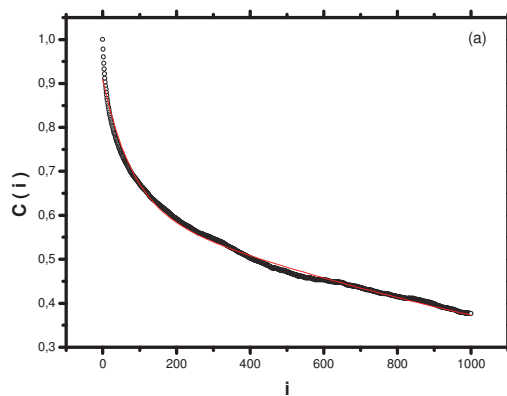
Figura 37 – Função de distribuição radial de primeiros vizinhos para (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol.

Nas funções de distribuição radiais do sistema temos os seguintes dados para a primeira camada de solvatação:

Tabela XI – Dados das funções de distribuições radiais para os ácidos graxos em álcool.

Sistema	Início do Pico (Å)	Término do Pico (Å)	Pico (Å)	Número de Coordenação
Ácido Oléico em metanol	1,44	4,58	2,44	35
Ácido Ricinoléico em metanol	1,48	4,65	2,39	26
Ácido Oléico em etanol	1,44	4,48	2,39	37
Ácido Ricinoléico em etanol	1,41	4,44	2,35	35

Realizado isto calculou-se as funções de auto-correlação dos sistemas para a separação das configurações que foram submetidas aos cálculos quânticos.



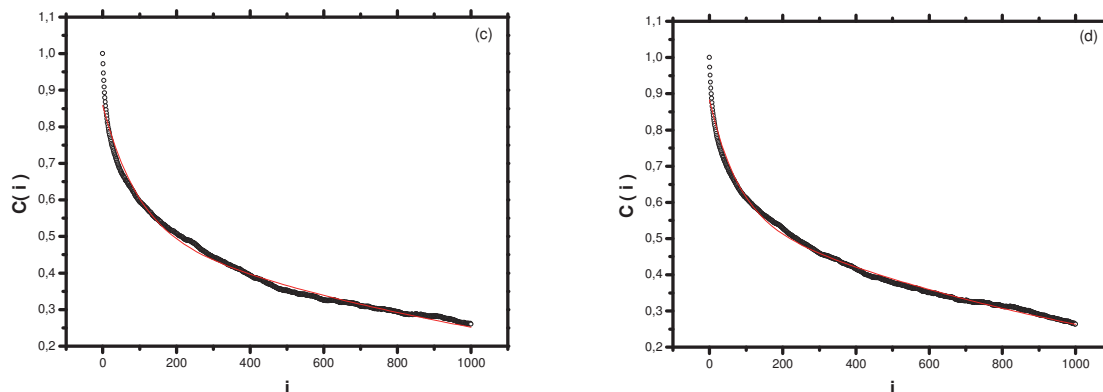


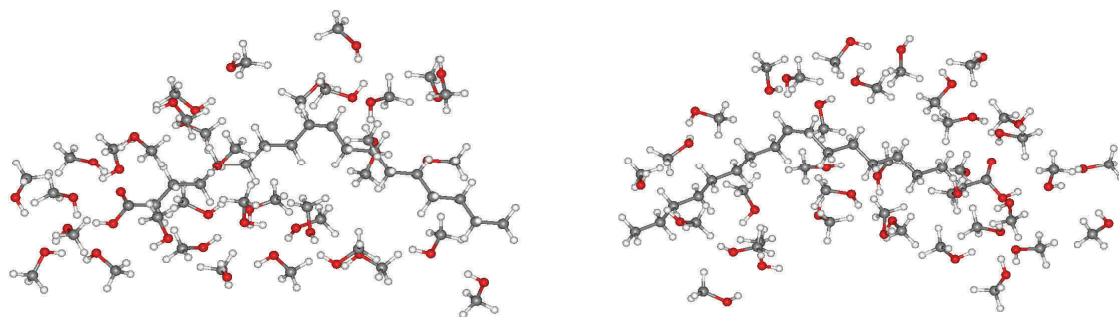
Figura 38 – Função de auto-correlação para (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol.

Sumarizando os dados das funções de auto-correlação temos as ineficiências estatísticas, os intervalos de correlação, a correlação estatísticas entre as configurações separadas e as quantidades de configurações separadas.

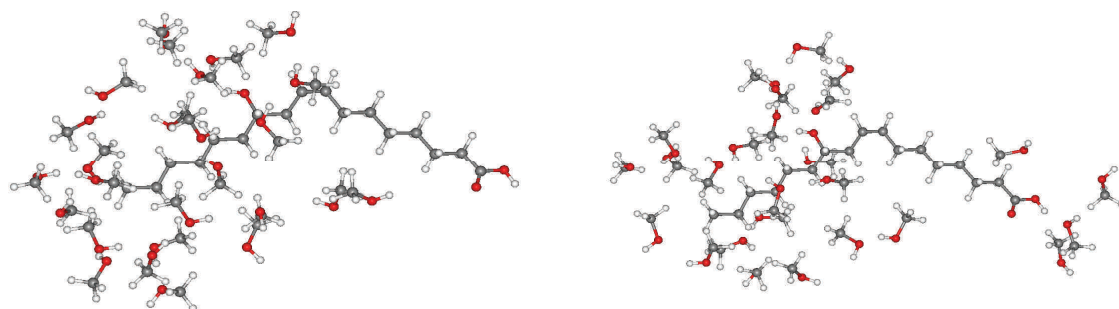
Tabela XII – Dados das funções de auto-correlação para os ácidos graxos em álcool.

Sistema	Intervalo de correlação τ	Ineficiência Estatística s	Correlação	Número de Configurações	Separação entre as Configurações
Ácido Oléico em metanol	1240	2480	38%	80	$1,5 \cdot 10^6$
Ácido Ricinoléico em metanol	882	1763	30%	111	10^6
Ácido Oléico em etanol	747	1493	26%	133	$9 \cdot 10^5$
Ácido Ricinoléico em etanol	761	1522	27%	133	$9 \cdot 10^5$

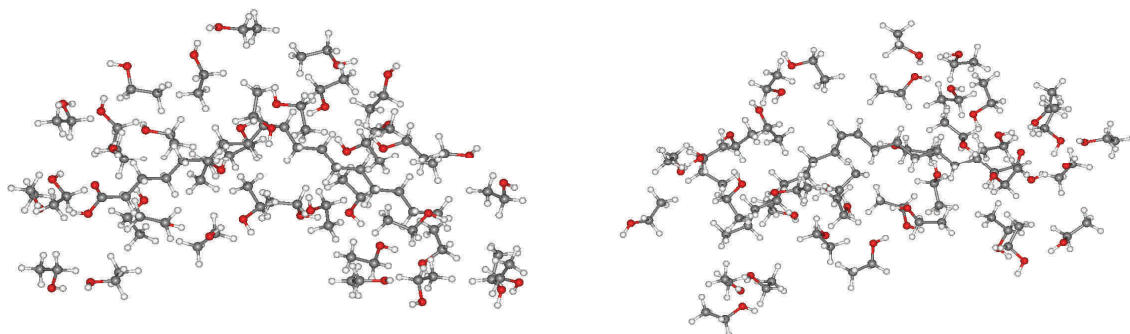
Temos abaixo alguns exemplos de configurações para todos os sistemas separados e as sobreposições das configurações separadas em uma única figura.



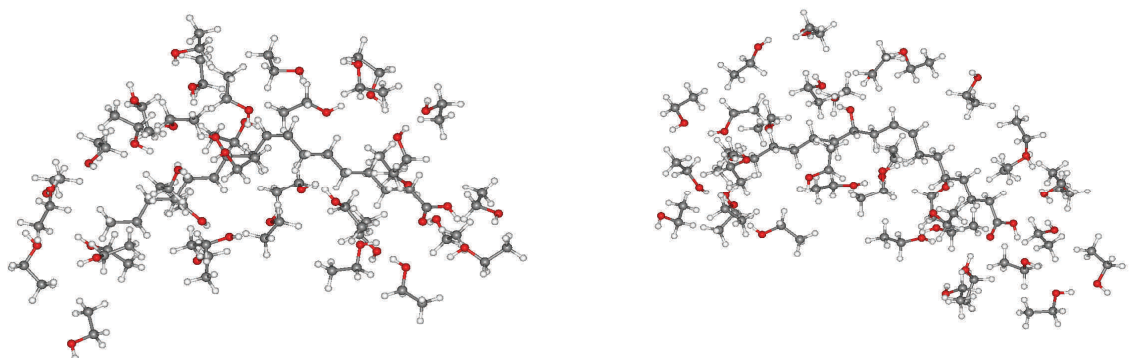
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 39 – Algumas configurações separadas (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol.

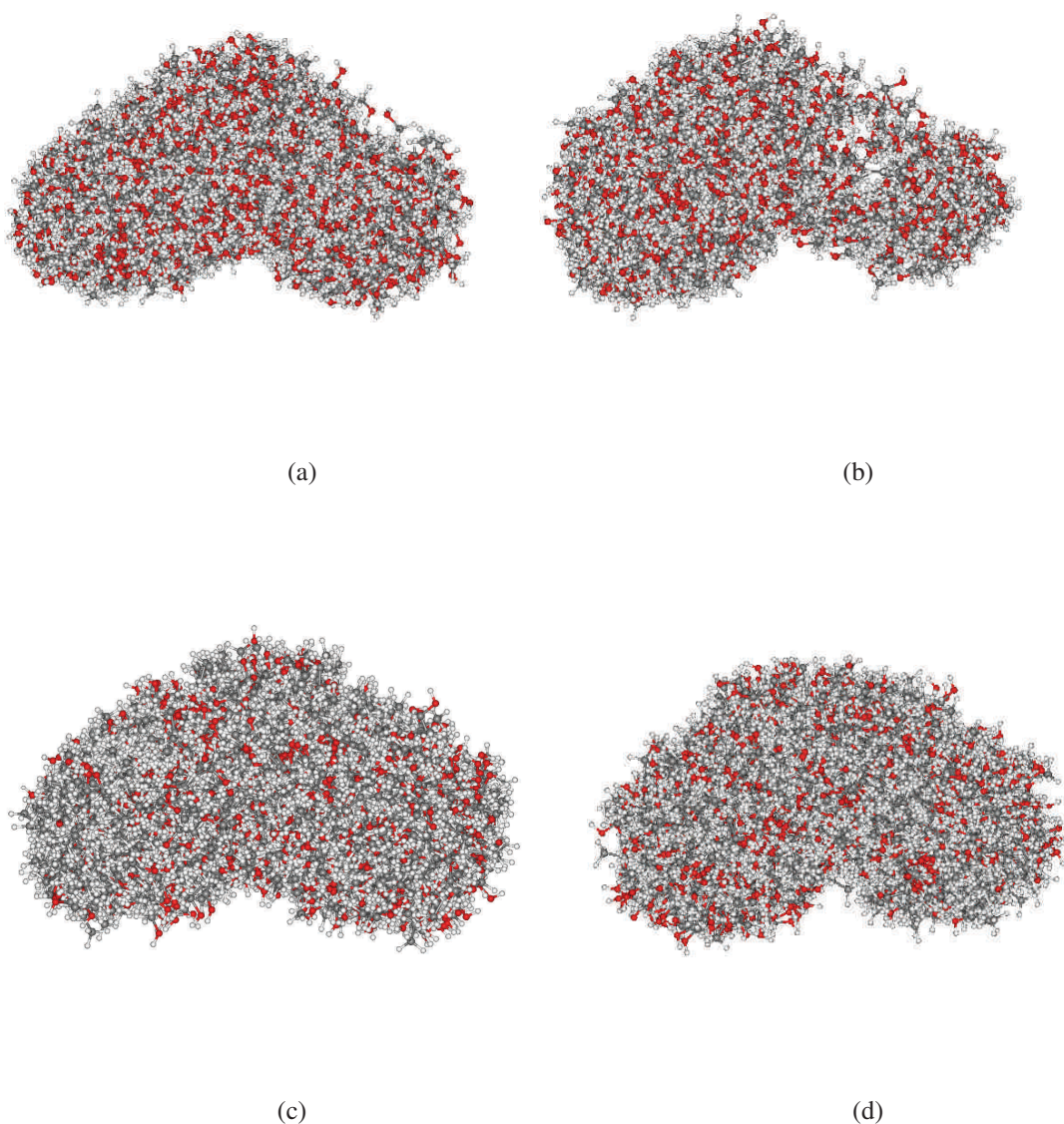


Figura 40 – Sobreposição das configurações separadas para os cálculos quânticos (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol.

Percebe-se pelas configurações que existe uma diferença de concentração de moléculas de solvente entre o ácido oléico e o ácido ricinoléico, no que se refere ao grupo funcional dos ácidos carboxílicos. Na figura 39 (b) observa-se a maior disposição de moléculas de metanol próximas ao radical hidroxila, no ácido ricinoléico, do que ao radical ácido.

Para analisarmos este arranjo diferenciado calculamos as funções de distribuição radial para as moléculas dos diferentes solventes relativas aos grupos funcionais dos ácidos e para a hidroxila do ácido ricinoléico.

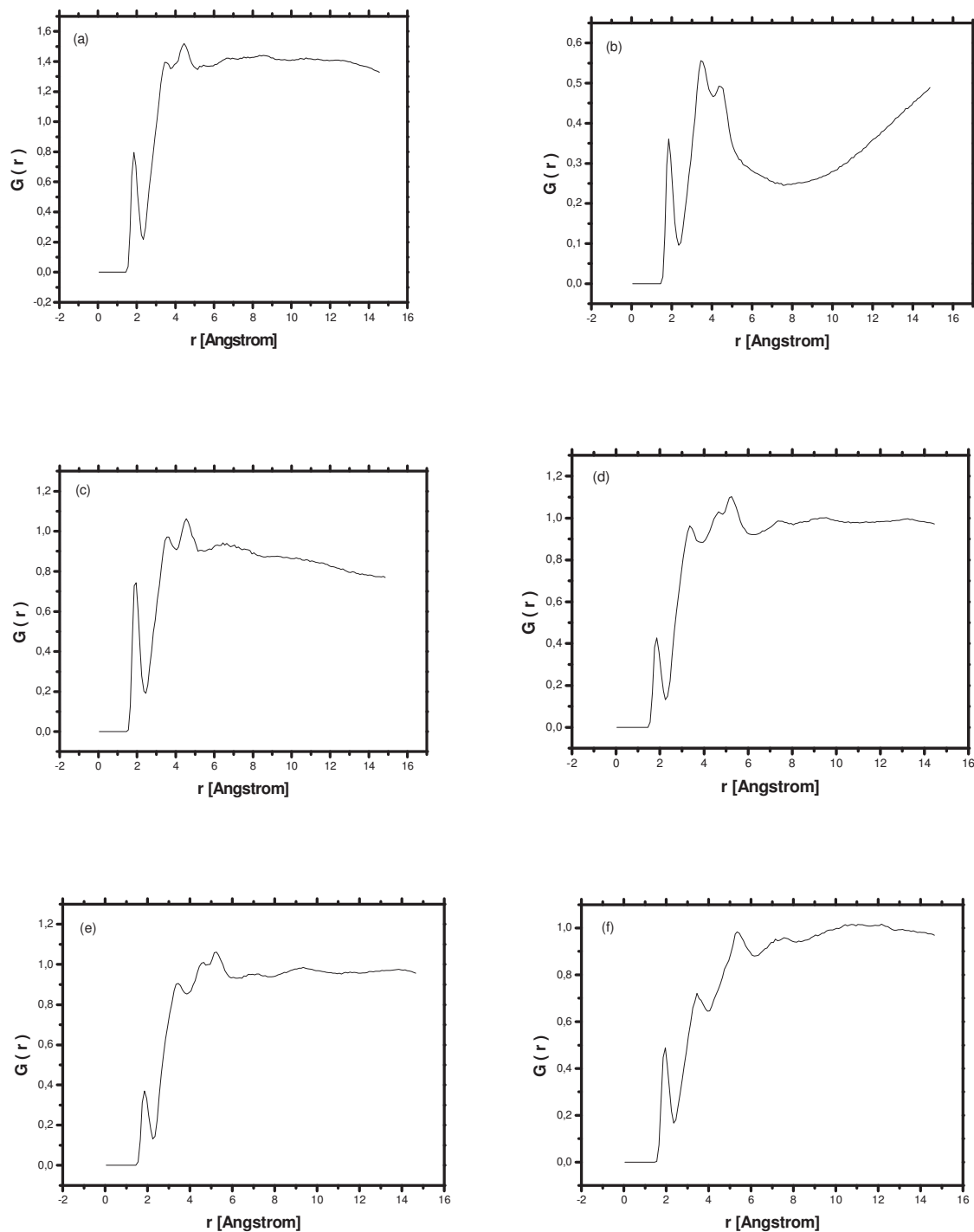


Figura 41 – Função de distribuição radial para (a) oxigênio do grupo funcional ácido do ácido oléico em metanol, (b) oxigênio do grupo funcional ácido do ácido ricinoléico em metanol, (c) oxigênio da hidroxila do ácido ricinoléico em metanol, (d) oxigênio do grupo funcional ácido do ácido oléico em etanol, (e) oxigênio do grupo funcional ácido do ácido ricinoléico em etanol e (f) oxigênio da hidroxila do ácido ricinoléico em etanol.

Podemos ver pelos dados extraídos das funções acima que existe uma maior concentração de moléculas de solvente em torno da hidroxila do ácido ricinoléico

comparativamente ao grupo funcional ácido carboxílico para o próprio no sistema composto de solvente de metanol. Observa-se também que o oxigênio do grupo funcional do ácido oléico é a região com maior concentração de moléculas de solvente, em ambos os casos, em comparação com os oxigênios da hidroxila ou do grupo funcional do ácido ricinoléico.

Tabela XIII – Dados das funções de distribuição radial para os oxigênios dos ácidos graxos em álcool.

Sistema	1ª Camada de Solvatação				2ª Camada de Solvatação			
	Início (Å)	Pico (Å)	Fim (Å)	Nº de moléculas	Início (Å)	Pico (Å)	Fim (Å)	Nº de moléculas
ácido oléico em metanol (oxigênio do grupo ácido)	1,43	1,89	2,35	0,65	2,35	3,51	3,81	8,10
ácido ricinoléico em metanol (oxigênio do grupo ácido)	1,47	1,90	2,39	0,27	2,39	3,48	4,07	3,60
ácido ricinoléico em metanol (oxigênio da hidroxila)	1,52	1,95	2,44	0,64	2,44	3,63	4,11	7,26
ácido oléico em etanol (oxigênio do grupo ácido)	1,52	1,83	2,29	0,48	2,29	3,37	3,83	8,64
ácido ricinoléico em etanol (oxigênio do grupo ácido)	1,58	1,88	2,29	0,42	2,29	3,47	3,88	8,01
ácido ricinoléico em etanol (oxigênio da hidroxila)	1,52	1,98	2,39	0,63	2,39	3,51	4,08	7,63

Construiu-se os histogramas das energias dos sistemas para a análise das distribuições das energias de ligações por número de moléculas dos mesmos, observando-se as faixas de energias mais prováveis.

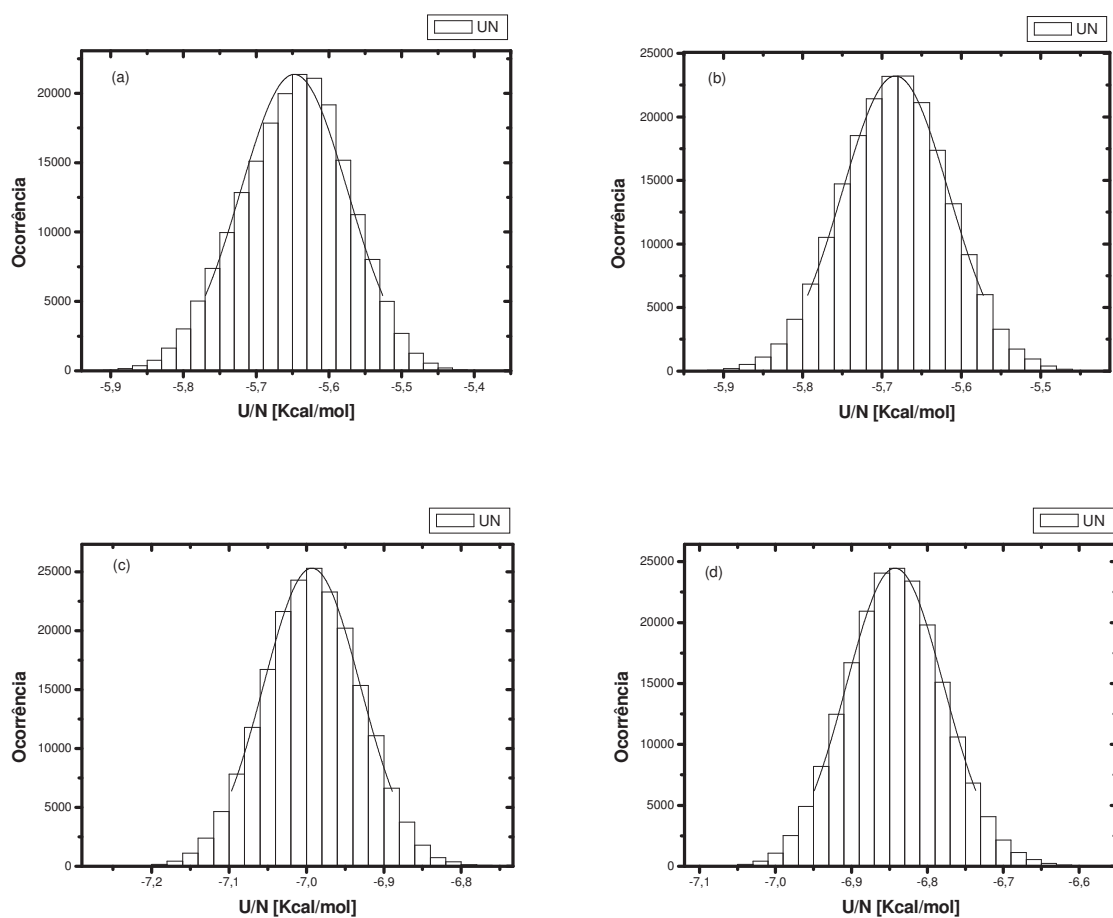


Figura 42 – Histograma das energias de ligação por número de moléculas (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol.

Tabela XIV – Dados dos histogramas das energias de ligação por número de moléculas para os ácidos graxos em álcool.

Sistema	Faixa das energias mais prováveis		Faixa de energia de maior concentração de configurações	
	Início (Kcal/mol)	Término (Kcal/mol)	Início (Kcal/mol)	Término (Kcal/mol)
Ácido oléico em metanol	-5,69	-5,59	-5,65	-5,63
Ácido ricinoléico em metanol	-5,74	-5,62	-5,70	-5,66
Ácido oléico em etanol	-7,04	-6,94	-7,00	-6,98
Ácido ricinoléico em etanol	-6,89	-6,79	-6,85	-6,83

Como se fez anteriormente, após a separação das configurações realizou-se os cálculos quânticos sobre as mesmas. Obtivemos os momentos de dipolo elétrico, as duas principais bandas dos espectros de absorção dos sistemas e os próprios espectros dos mesmos. Temos abaixo os gráficos para os cálculos quânticos.

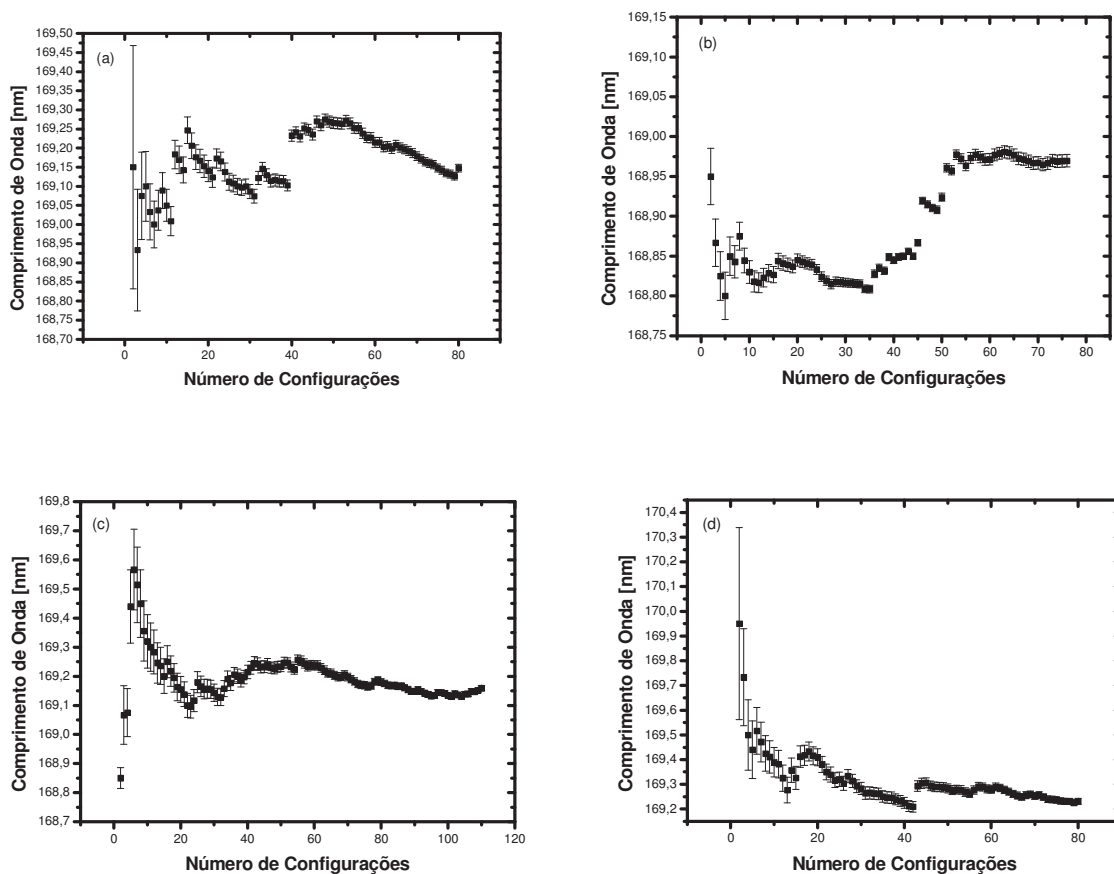


Figura 43 – 1ª banda do espectro de absorção do (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol.

Observa-se a convergência dos resultados das bandas principais dos espectros de absorção para valores em torno de 169nm para todos os sistemas de líquidos moleculares de ácidos graxos em álcoois.

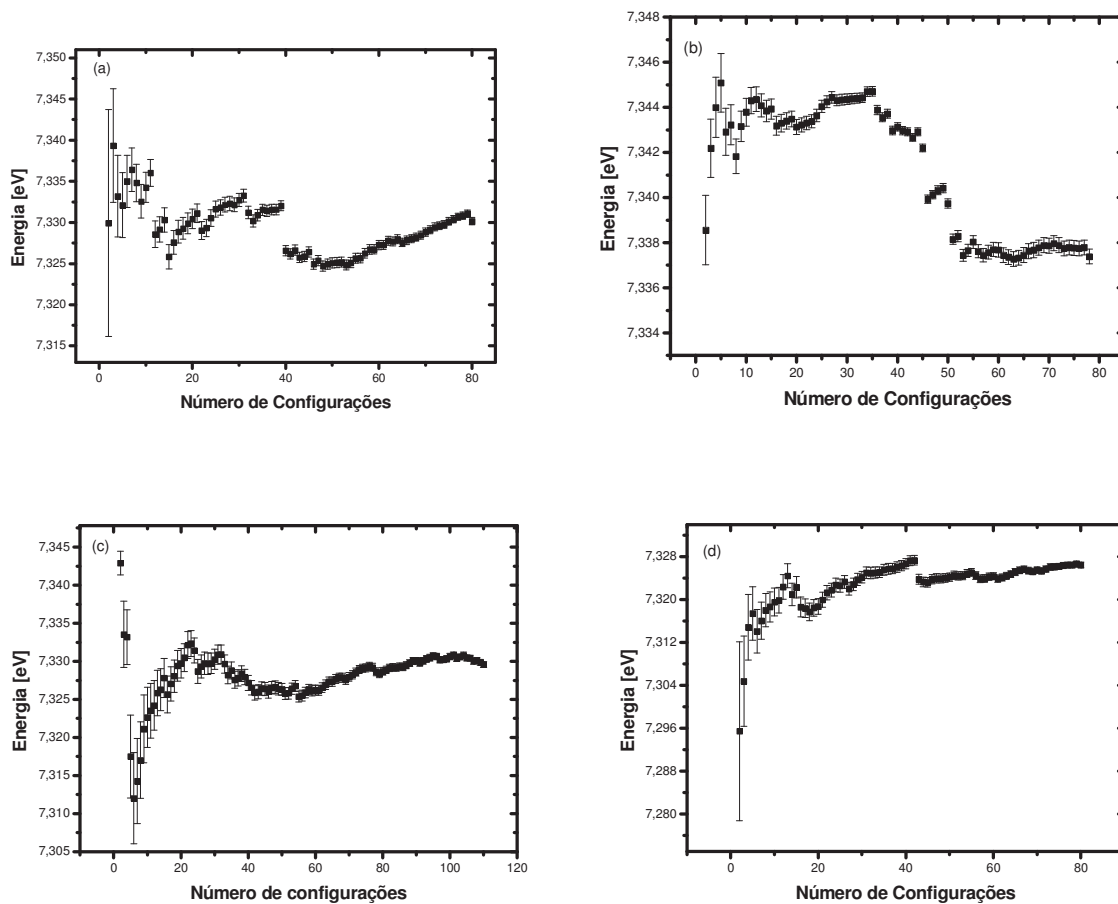


Figura 44 – 1^a banda do espectro de absorção, em eV, do (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol.

As energias correspondentes as bandas principais apresentam-se em torno de 7,33eV para os ácidos graxos em metanol e 7,32eV para os mesmos em etanol.

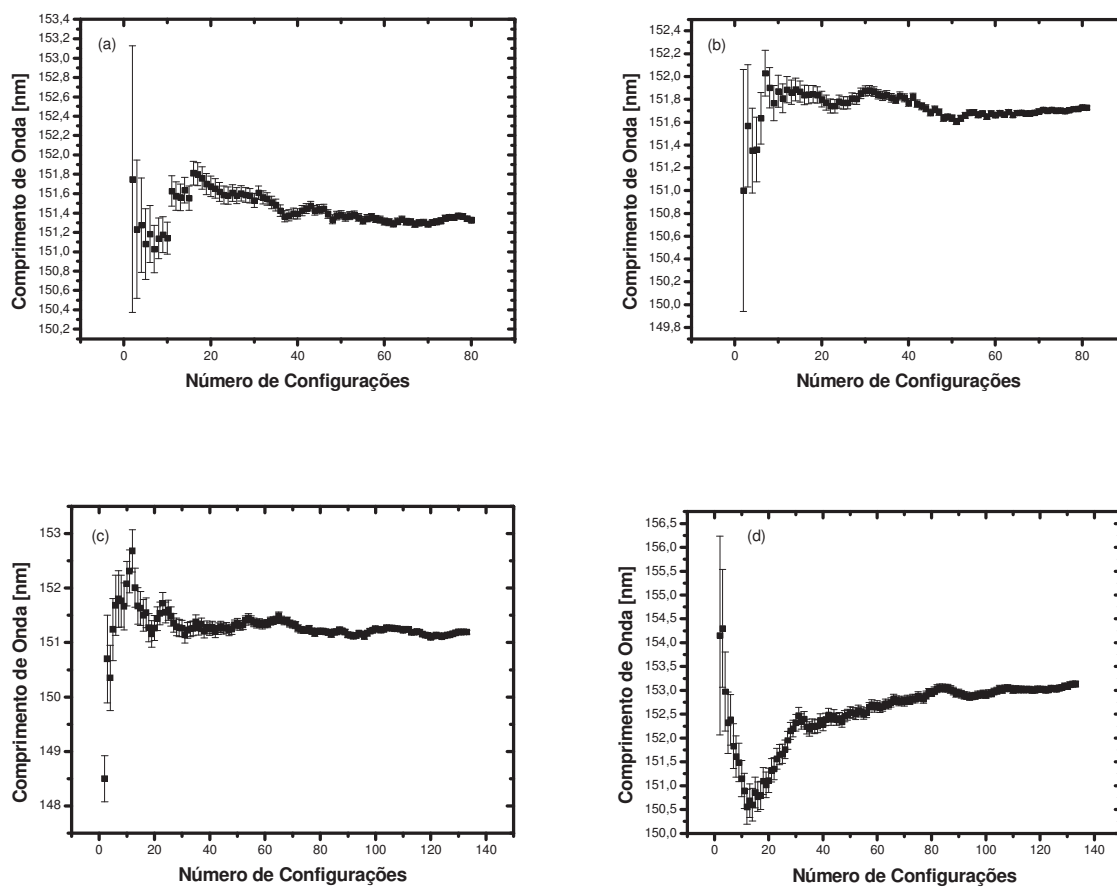


Figura 45 – 2ª banda do espectro de absorção do (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol.

Para a segunda banda dos espectros de absorção dos sistemas obteve-se valores em torno de 151nm, com a exceção do sistema de ácido ricinoléico em etanol, o qual, apresentou um resultado em torno de 153nm.

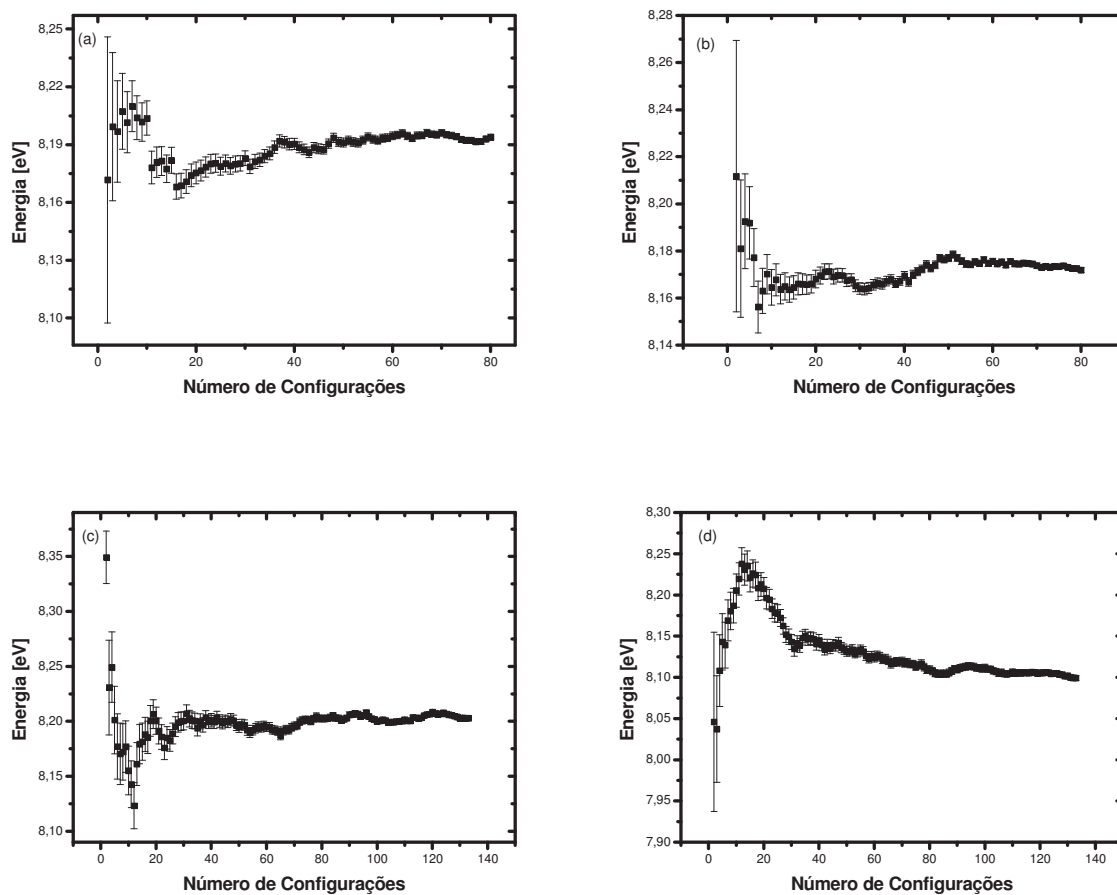


Figura 46 – 2^a banda do espectro de absorção, em eV, do (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol.

As energias correspondentes a segunda banda dos espectros de absorção se apresentam na faixa de 8,19eV, exceto para o ácido ricinoléico embebido em etanol, o qual, apresentou sua energia em torno de 8,10eV.

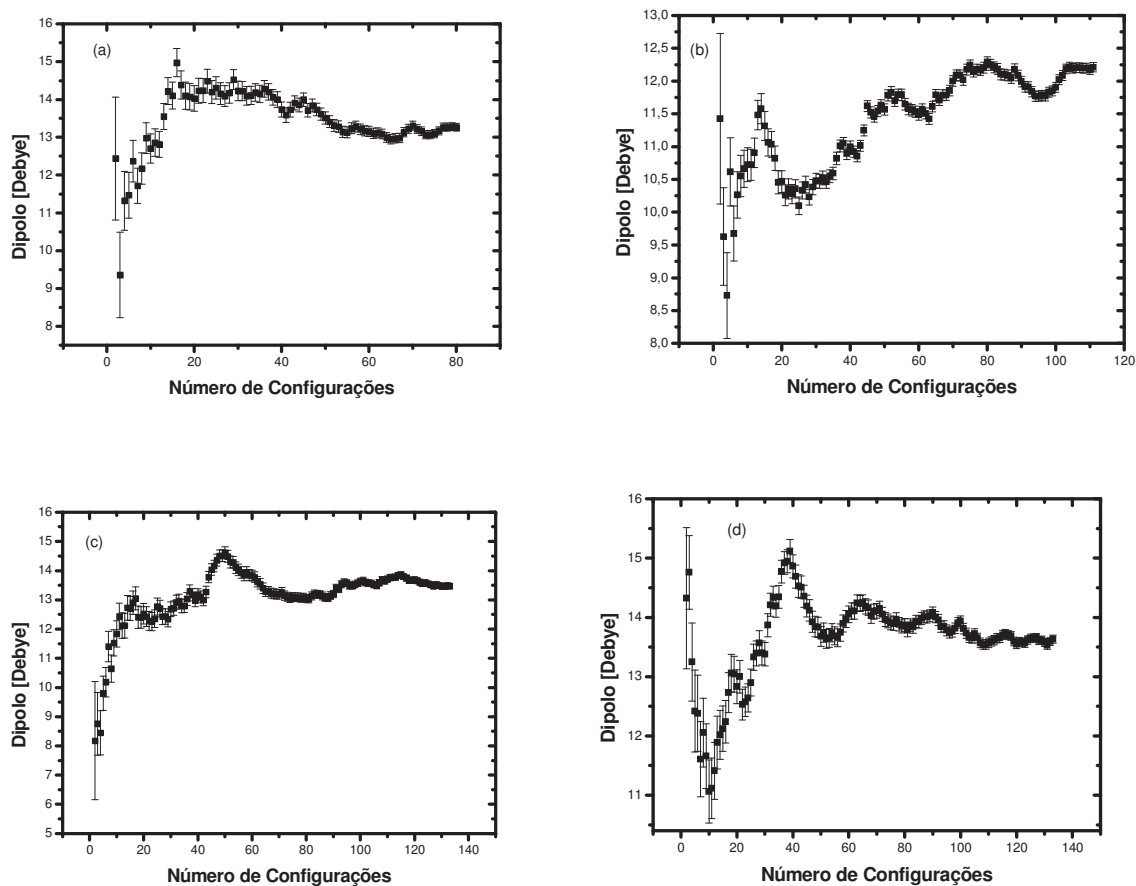


Figura 47 – Momento de dipolo elétrico do líquido molecular de (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol.

Apresentamos resumidamente na tabela abaixo as seguintes informações sobre as bandas dos espectros de absorção dos sistemas de ácidos graxos em álcoois e sobre os momentos de dipolo elétrico para os líquidos moleculares, além de os resultados para os solutos em fase gasosa.

Tabela XV – Resultados para as bandas de absorção e momento de dipolo para ácidos graxos em fase gasosa e ácidos graxos em álcool.

Sistema	1ª Banda (nm)	2ª Banda (nm)	Momento de dipolo (D)
Ácido oléico (gás)	170,80nm (7,25eV)	152,49nm (8,13eV)	2,50
Ácido ricinoléico (gás)	171,49nm (7,23eV)	152,79nm (8,11eV)	0,53
Ácido oléico em metanol	169,13 (7,33eV)	151,33 (8,19eV)	13,29
Ácido ricinoléico em metanol	168,97 (7,34eV)	151,72 (8,17eV)	12,17
Ácido oléico em etanol	169,16 (7,33eV)	151,22 (8,20eV)	13,47
Ácido ricinoléico em etanol	169,23 (7,33eV)	153,13 (8,11eV)	13,64

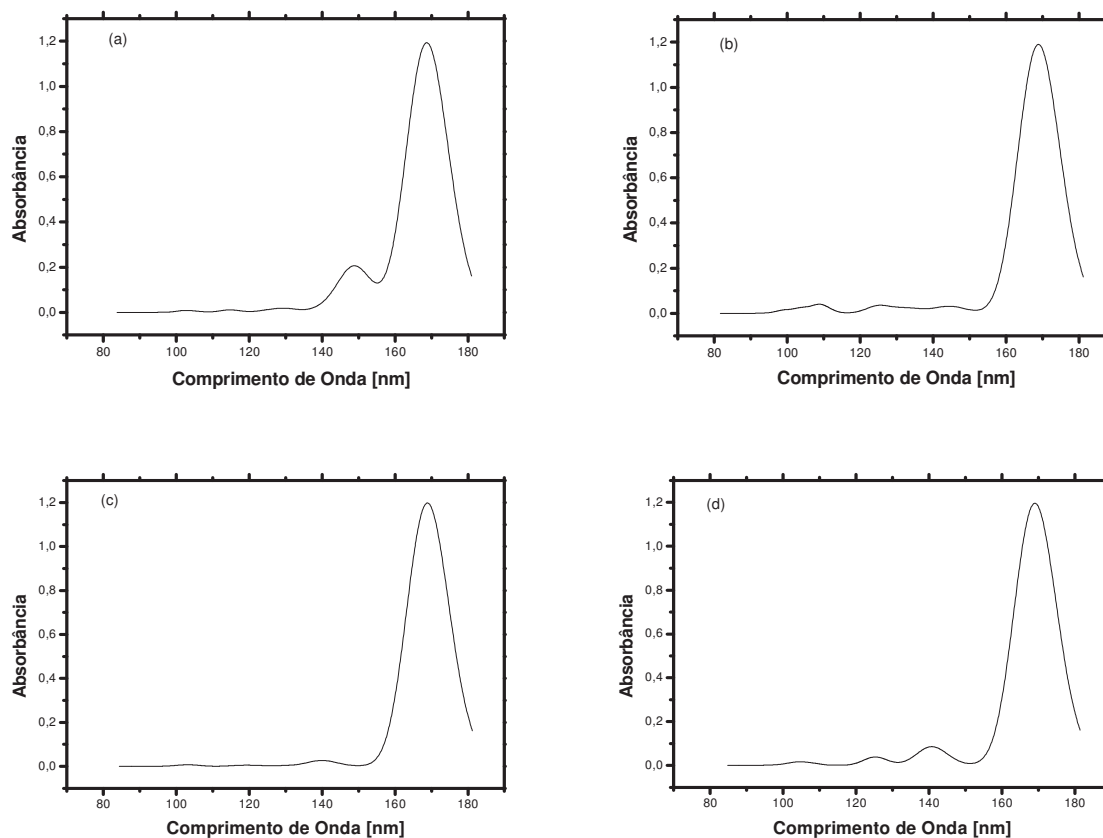


Figura 48 – Espectro de absorção do líquido molecular de (a) ácido oléico em metanol, (b) ácido ricinoléico em metanol, (c) ácido oléico em etanol e (d) ácido ricinoléico em etanol.

Tabela XVI – Resultados dos desvios para as bandas de absorção dos sistemas simulados.

Sistema	Desvio para 1ª banda (eV)	Desvio para a 2ª banda (eV)
Uracil em água	+0,80 (desvio para o azul)	+1,25 (desvio para o azul)
Beta-caroteno em ácido oléico	+0,01 (desvio para o azul)	-0,65 (desvio para o vermelho)
Ácido oléico em metanol	+0,08 (desvio para o azul)	+0,06 (desvio para o azul)
Ácido ricinoléico em metanol	+0,11 (desvio para o azul)	+0,06 (desvio para o azul)
Ácido oléico em etanol	+0,08 (desvio para o azul)	+0,07 (desvio para o azul)
Ácido ricinoléico em etanol	+0,10 (desvio para o azul)	0

Estes são os resultados para os seis sistemas simulados via procedimento Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica, que foram: Uracil em água, Beta-caroteno em ácido oléico, ácido oléico em metanol, ácido oléico em etanol, ácido ricinoléico em metanol e ácido ricinoléico em etanol.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Conclusões e Perspectivas

Realizamos a otimização das geometrias e análise da distribuição das cargas das moléculas via Teoria do Funcional Densidade (DFT), com o funcional B3LYP e com os seguintes conjuntos de funções de base: 6-31G(d), para o beta-caroteno, ácido oléico, ácido ricinoléico, metanol e etanol e para Uracil e água o 6-311++(d,p). Realizada esta etapa, construiu-se o potencial de interação de Lennard-Jones acrescido do potencial de Coulomb com os parâmetros extraídos da OPLS para todas as moléculas exceto para a água, na qual, utilizaram-se os parâmetros obtidos na SPC.

Através do programa DICE utilizou-se a metodologia sequencial Monte Carlo / Mecânica Quântica aos sistemas de Uracil em água, beta-caroteno em ácido oléico, ácido oléico em metanol, ácido oléico em etanol, ácido ricinoléico em metanol e ácido ricinoléico em etanol. Primeiramente, para cada sistema, realizou-se o processo de termalização e posteriormente, a geração de configurações na fase de equilíbrio. Calculou-se as respectivas funções de distribuição radial e as funções de auto-correlação para a separação de configurações descorrelacionadas para a submissão destas estruturas aos cálculos quânticos.

Os arranjos moleculares foram submetidos a cálculos semi-empíricos tratados a nível ZINDO/S-CI para a obtenção de propriedades espectroscópicas e o momento de dipolo do líquido molecular. Obtiveram-se os espectros de absorção das moléculas de soluto em fase gasosa e em meio solvente, além dos respectivos momentos de dipolo elétrico nas mesmas condições.

Para o Uracil em fase gasosa obteve-se 3 das 4 principais bandas do espectro de absorção com valores idênticos aos valores experimentais, sendo que a banda discordante apresenta uma diferença para o valor experimental de apenas 0,11eV, o que corresponde a 2,5% de discrepância entre os valores. Calculou-se, também, o momento de dipolo da substância que apresentou o valor 5,71D, muito diferente do valor experimental de 4,73D. Acredita-se que este problema decorre da metodologia experimental aplicada na investigação desta propriedade que resultou em imprecisão do valor obtido.

A investigação do Uracil em meio aquoso apresentou as duas principais bandas do espectro de absorção do líquido molecular em excelente concordância com os valores experimentais. Para a banda principal a diferença entre os valores foi de 0,29eV o que corresponde a 5,71% de divergência e para a segunda banda tivemos 0,18eV que em

percentual equivale a 2,91%. Em solução o momento de dipolo encontrado foi de 9,99D, sendo que não se encontrou equivalente experimental.

Para o sistema de beta-caroteno em fase gasosa obteve-se três bandas principais que corresponde as energias, respectivamente, a 2,71eV, 4,29eV e 5,21eV, além de um momento de dipolo nulo, como esperado devido a molécula ser apolar. Embebido em solvente de ácido oléico encontrou-se para as três principais bandas do espectro de absorção as seguintes diferenças, comparativamente aos valores experimentais, para as mesmas, respectivamente, 0,04eV, 0,10eV e 0,03eV que corresponde percentualmente a 1,47%, 2,75% e 1,21% de discrepância, além de encontrar o momento de dipolo para o liquido molecular com valor 2,41D sem comparativo experimental.

Para os sistemas de ácidos graxos em álcool não temos resultados experimentais para efeito comparativo. Em fase gasosa, ambos os ácidos graxos apresentaram valores na mesma região do espectro, para o ácido ricinoléico obtive-se as duas principais bandas do espectro iguais a 7,23eV e 8,11eV, já para o ácido oléico encontrou-se os valores de 7,25eV e 8,13eV, respectivamente. Os momentos de dipolo elétrico calculados foram de 0,53D e 2,50D na mesma ordem acima citada. Em meio solvente os ácidos graxos apresentaram as seguintes bandas: 7,33eV para primeira banda dos sistemas de ácidos em álcool, exceto para o caso do ácido ricinoléico em metanol, no qual, calculou-se 7,34eV; para a segunda banda observou-se para o ácido oléico 8,19eV, em metanol, e 8,20eV em etanol, para o ácido ricinoléico 8,17eV, em metanol e 8,11eV, em etanol. Os momentos de dipolo encontrados foram: 13,29D (ácido oléico em metanol), 13,47D (ácido oléico em etanol), 12,17D (ácido ricinoléico em metanol) e 13,64D (ácido ricinoléico em etanol).

Nota-se que o ácido oléico e o ácido ricinoléico apresentam comportamento espectroscópicos muito semelhantes entre si tanto em fase gasosa quanto estão submetidos aos mesmos solventes, no caso, os álcoois: metanol e etanol.

Percebe-se que todos os sistemas tiveram um aumento nos seus respectivos momentos de dipolo elétrico, mesmo no caso do sistema composto pela molécula de soluto apolar, beta-caroteno, pois, todas as moléculas de solventes trataram-se de substâncias polares, portanto contribuindo para o aumento do momento de dipolo do sistema.

Nota-se que quase todos os desvios provocados pelos solventes nos espectros de absorção observados foram desvios para o azul, ou seja, ocorreu um aumento da energia associada aos fótons que são absorvidos pelos sistemas, com exceção para a segunda maior banda de absorção do beta-caroteno em ácido oléico que demonstrou um desvio para o vermelho que corresponde a uma diminuição da energia associada com o fóton absorvido.

O desvio para o azul demonstra que estes sistemas apresentam um aumento das energias associadas às funções de onda que descrevem os orbitais moleculares quando da presença destes solventes. Para o caso dos ácidos graxos em álcoois observa-se que os desvios para cada soluto são muito semelhantes para os diferentes solventes, exceto para a segunda banda do ácido ricinoléico em etanol que se diferencia da respectiva em metanol.

A proximidade das propriedades dos desvios de solvatocromismo ocasionados pelos álcoois sugere, para os casos dos sistemas simulados, que temos as moléculas de solvente provocando os mesmos efeitos nas respectivas moléculas de soluto, no que se refere às propriedades dos espectros de absorção dos ácidos graxos em álcoois.

Finalizamos este trabalho concluindo que a metodologia Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica é muito eficiente para a simulação das propriedades espectroscópicas de sistemas em fase líquida, nos casos estudados acima, e permite aliar baixo custo computacional e qualidade nos resultados obtidos. A excelente concordância com dados experimentais reforça a afirmação da eficácia do emprego desta metodologia na investigação dos efeitos de solventes sobre os espectros de moléculas de interesse científico e tecnológico.

Perspectivas de Trabalhos Futuros

Como perspectiva de trabalhos futuros sugere-se:

- 1 – Simulação das reações químicas, entre os ácidos graxos em álcoois, para a análise das propriedades dos respectivos produtos obtidos e determinação do melhor bio-combustível resultante.
- 2 – Simulação de Beta-caroteno em ácido oléico para densidades mais próximas da densidade experimental para estabelecer a diferença com o atual trabalho.
- 3 – Realizar simulações com outros ácidos graxos para a obtenção das mesmas propriedades investigadas nesta pesquisa.
- 4 – Estudar a interação de todas as moléculas que compõem o óleo de Buriti via método Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica para melhorar a caracterização teórica das interações entre seus componentes.

5 – Estudar a interação, via simulação, entre os principais constituintes do óleo de Mamona para estabelecimento de um paralelo entre este óleo e o de Buriti.

6 – Implementar, teoricamente, a reação química do Uracil com a água para a obtenção das estruturas de transição e estabelecer eventuais problemas na formação de produtos causadores de doenças.

7 – Simular a interação entre outros aminoácidos que compõem o material genético com a água e caracterizar os diferentes comportamentos espectroscópicos.

8 – Simular o Beta-caroteno em outros solventes para a caracterização da absorbância e dos desvios dos espectros causados por solvatocromismo.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

- (1) VISSER, S.P. et al. Multi-State Epoxidation of ethene by cytochrome P450: A quantum chemical study. **Journal of American Chemical Society**. v.123. p.3037-3047, 2001.
- (2) CANUTO,S. A detailed theoretical analysis of the electron correlation contribution to the static dipole hyperpolarizabilities of atomic anions: H⁻, C⁻ and F⁻. **Journal of Molecular Structure**. v.335. p.45-49, 1995.
- (3) LUDWING,V. COUTINHO,K. CANUTO,S. Sequential classical-quantum description of the absorption spectrum of the hydrated electron. **Physical Review B**. v.70. p.1-4, 2004.
- (4) CABRAL,B.J.C. CANUTO,S. The enthalpy of the O–H bond homolytic dissociation:Basis-set extrapolated density functional theory and coupled cluster calculations. **Chemical Physics Letters**. v.406. p.300-305, 2005.
- (5) GALEMBECK,A. et al. Polyphosphate gel / methyl orange supramolecular composites. **Optical Materials**. v.24. p.637-641, 2004.
- (6) MORUZZI,G. A heuristic approach to automated molecular line assignment. **Journal of Molecular Spectroscopy**. v.229.p.19–30, 2005.
- (7) PÁRKÁNYI,C. et al. Solvatochromic correlations and ground- and excited-state dipole moments of curcuminoid dyes. **Spectrochimica Acta Part A**. v.60. p.1805-1810, 2004.
- (8) RUBIO,N. et al. Effect of Aza Substitution on the Photophysical and Electrochemical Properties of Porphycenes: Characterization of the Near-IR-Absorbing Photosensitizers 2,7,12,17-Tetrakis(*p*-substituted phenyl)-3,6,13,16-tetraazaporphycenes. **Journal of Chemical Physics A**. v.110. p.3480-3487, 2006.
- (9) ALVES, CLÁUDIO N. et al. A Structure-Activity Relationship (SAR) Study of Neolignan Compounds with Anti-Schistosomiasis. **Journal Brazilian Chemical Society**. v.13. p.300-307, 2002.

- (10) LINDER,R. et al. Gas-phase FT-IR-spectra of natural amino acids. **Chemical Physics Letters**. v.409. p.260-264, 2005.
- (11) MAYER,B. KLEIN,C.TH. Influence of solvation on the helix-forming tendency of nonpolar amino acids. **Journal of Molecular Liquids**. v.532. p.213-226, 2000.
- (12) MONASTERIOS,M. ESCORCHE, M. AVENDAÑO,M. Conformational analysis, electronic properties and molecular electrostatic potential of nitrofurans derivatives with antibacterial activity. **Journal of Molecular Structure**. v.348. p.49-55, 2005.
- (13) SCHERER,C. **Métodos Computacionais da Física**. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2005.
- (14) ATKINS, P.W. **Físico-Química**, Volume 3. Editora LTC, 6ª edição. Rio de Janeiro, 1999.
- (15) PERRY,A. et al. A combined time correlation function and instantaneous normal mode study of the sum frequency generation spectroscopy of the water/vapor interface. **Journal of Chemical Physics**. v.118. p.8411-8419, 2003.
- (16) DERMIBAS,A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**. v.31. p.466-487, 2005.
- (17) FUKASAWA,T. AMO,Y. TOMINAGA,Y. Low-frequency Raman scattering study of tert-butyl alcohol–water and tetrahydrofuran–water binary mixtures. **Journal of Chemical Physics**. v.118. p.6387-6393, 2003.
- (18) KWON,O. MCKEE,M.L. METZGER,R.M. Theoretical calculations of methyl – quinolinium tricyanoquinodimethanide (CH₃Q-3CNQ) using a salvation model. **Chemical Physics Letters**. v.313. p.321-331, 1999.

- (19) CANUTO,S. COUTINHO,K. ZERNER,M.C. Including dispersion in configuration interaction-singles calculations for the spectroscopy of chromophores in solution. **Journal of Chemical Physics**. v.112. p.7293-7299, 2000.
- (20) COUTINHO,K. et al. Electronic polarization of liquid water: converged Monte Carlo-quantum mechanics results for the multipole moments. **Chemical Physics Letters**. v.369. p.345-353, 2003.
- (21) COUTINHO,K. CABRAL,B.J.C. CANUTO,S. Can larger dipoles solvate less? solute-solvent hydrogen bond and the differential solvation of phenol and phenoxy. **Chemical Physics Letters**. v.399. p.534-538, 2004.
- (22) COUTINHO,K. CANUTO,S. ZERNER,M.C. Calculation of the absorption spectrum of benzene in condensed phase. A study of the solvent effects. **International Journal of Quantum Chemistry**. v.65. p.885-891,1997.
- (23) COUTINHO,K. CANUTO,S. ZERNER,M.C. A Monte Carlo-quantum mechanics study of the solvatochromic shifts of the lowest transition of benzene. **Journal of Chemical Physics**. v.112. p.9874-9880,2000.
- (24) COUTINHO,K. OLIVEIRA,M.J. CANUTO,S. Sampling configurations in Monte Carlo simulations for Quantum mechanical studies of solvent effects. **International Journal of Quantum Chemistry**. v.66. p.249-253,1998.
- (25) COUTINHO,K. SAAVEDRA,N. CANUTO,S. Theoretical analysis of the hydrogen bond interaction between acetone and water. **Journal of Molecular Structure**. v.466. p.69-75, 1999.
- (26) COUTINHO,K. CANUTO,S. Solvent effects in emission spectroscopy: A Monte Carlo quantum mechanics study of the $n \leftarrow \pi^*$ shift of formaldehyde in water. **Journal of Chemical Physics**. v.113. p.9132-9139, 2000.

- (27) GEORG,H.C. COUTINHO,K. CANUTO,S. A sequential Monte Carlo quantum mechanics study of the hydrogen-bond interaction and the solvatochromic shift of the $n \leftarrow \pi^*$ transition of acrolein in water. **Journal of Chemical Physics**. v.123. p.1-8, 2005.
- (28) GEORG,H.C. COUTINHO,K. CANUTO,S. A look inside the cavity of hydrated α -cyclodextrin: A computer simulation study. **Chemical Physics Letters**. v.413. p.16-21, 2005.
- (29) HERNANDES,M.Z. et al. Solute relaxation on the solvatochromism of ortho-betaine dyes. A sequential Monte Carlo/quantum mechanics study. **Physics Chemical Chemical Physics**. v.6. p.2088-2092, 2004.
- (30) JORGENSEN,W.L. MAXWELL,D.S. TIRADO-RIVES,J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **Journal of American Chemical Society**. v.118. p.11225-11236,1996.
- (31) MALASPINA,T. COUTINHO, K. CANUTO, S. The relative stability of the two isomers of AlP_3 . **Chemical Physics Letters**. v.411 p.14-17, 2005.
- (32) RIVELINO,R. CANUTO,S. An ab initio study of the hydrogen-bonded $H_2O:HCN$ and $HCN:H_2O$ isomers. **Chemical Physics Letters**. v.322. p.207-212, 2000.
- (33) RIVELINO,R. et al. Electronic polarization in liquid acetonitrile: A sequential Monte Carlo/quantum mechanics investigation. **Chemical Physics Letters**. v.407 p.13-17, 2005.
- (34) RIVELINO,R. et al. Theoretical studies of hydrogen bonding in water–cyanides and in the base pair Gu–Cy. **Journal of Molecular Structure**. v.615. p.257-266, 2002.
- (35) ROCHA, W. R. et al. An efficient quantum mechanical/molecular mechanics Monte Carlo simulation of liquid water. **Chemical Physics Letters**. v.335. p.127-133, 2001.
- (36) ROCHA, W. R. et al. Solvent effects on the electronic absorption spectrum of formamide studied by a sequential Monte Carlo / Quantum Mechanical approach theoretical. **Chemistry Accounts**. v.108. p.31-37, 2002.

- (37) ZAZA,C. et al. Theoretical modeling of the valence UV spectra of 1,2,3-triazine and uracil in solution. **Physics Chemistry Chemical Physics**. v.12. p.1385-1393, 2006.
- (38) ODELIUS,M. et al. X-ray absorption spectrum of liquid water from molecular dynamics simulations: Asymmetric model. **Physical Review B**. v.73. p.1-6, 2006.
- (39) SASIC,S. SEGTANAN,V.H. OZAKI,Y. Self-Modeling Curve Resolution Study of Temperature-Dependent Near-Infrared Spectra of Water and the Investigation of Water Structure. **Journal of Chemical Physics A**. v.106. p.760-766, 2002.
- (40) MALASPINA,T. **Estudo Clássico-Quântico de ligações de Hidrogênio em meio líquido: Piridina em solução aquosa**. São Paulo, 2002. Dissertação (mestrado em Física) – USP.
- (41) MALASPINA,T. COUTINHO, K. CANUTO, S. Ab Initio calculation of hydrogen bonds in liquids: A sequential Monte Carlo quantum mechanics study of pyridine in water. **Journal of Chemical Physics**. v.117. p.1692-1699, 2002.
- (42) OLIVEIRA,D. et al. INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA ALCOÓLISE ENZIMÁTICA DE ÓLEO DE MAMONA. **Ciência, Tecnologia e Alimentos**. v.24. p.178-182, 2004.
- (43) BERG, J.D.J.V.D. Effects of traditional processing methods of linseed oil on the composition of its triacylglycerols. **Journal Sep. Sci**. v.27. p.181-199, 2004.
- (44) FABBRI,D. et al. Profiling fatty acids in vegetable oils by reactive pyrolysis–gas chromatography with dimethyl carbonate and titanium silicate. **Journal of Chromatography A**. v.1300. p.218-222, 2005.
- (45) KAPOOR, R. REANEY, M. WESTCOTT, N.D. Conjugated linoléico Acid oils. **Bailey's Industrial oil and fat products**. v.7. p.1-35, 2005.

- (46) MOON,H. SMITH,M.A. KUNST,L. A Condensing Enzyme from the Seeds of *Lesquerella fendleri* That Specifically Elongates Hydroxy Fatty Acids. **Plant Physiology**, v.127. p.1635–1643, 2001.
- (47) FERRARI,R.A. OLIVEIRA,V.S. SCABIO,A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**. v.28. p.19-23, 2005.
- (48) GHADGE,S.V. RAHEMAN,H. Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology. **Bioresource Technology**. v.97. p.379–384, 2006.
- (49) VICENTE,G. MARTINEZ,M. ARACIL,J. A Comparative Study of Vegetable Oils for Biodiesel Production in Spain. **Energy & Fuels**. v.20. p.394-398, 2006.
- (50) SILVESTRE FILHO,G.D. **Comportamento mecânico quântico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril**. São Carlos, 2001. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos - USP.
- (51) COSTA NETO,P.R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**. v.23. p.531-537, 2000.
- (52) RAVEN, P. **Biologia Vegetal**. 6ª edição. Editora Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, 2001.
- (53) MAHAN, B.M. MYERS, R.J. **Química um curso universitário**. 4ª Edição. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 2003.
- (54) BAKER,P.R.S. et al. Fatty Acid Transduction of Nitric Oxide Signaling MULTIPLE NITRATED UNSATURATED FATTY ACID DERIVATIVES EXIST IN HUMAN BLOOD AND URINE AND SERVE AS ENDOGENOUS PEROXISOME PROLIFERATOR-

ACTIVATED RECEPTOR LIGANDS. **THE JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY**. v.280. p.42464–42475, 2005.

(55) SURESH,Y. DAS,U.N. Long-Chain Polyunsaturated Fatty Acids and Chemically Induced Diabetes Mellitus: Effect of ω -6 Fatty Acids. **APPLIED NUTRITIONAL INVESTIGATION**. v.19. p.93-114, 2003.

(56) LI,X.Q. et al. Analysis of the Fatty Acid from *Bupleurum Chinense* DC in China by GC-MS and GC-FID. **Chem. Pharm. Bull**. v.53. p.1613—1617, 2005.

(57) ARUDI, L. R. SUTHERLAND, M.W. BIELSKI, B.H.J. Purification of oleic acid and linoléico acid. **Journal of Lipid Research**. v.24. p.485-488, 1983.

(58) GERPEN,J.V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**. v.86. p.1097– 1107, 2005.

(59) GOODRUM,J.W. GELLER,D.P. Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity. **Bioresource Technology**. v.96. p.851–855, 2005.

(60) HAMA,S. et al. Effect of fatty acid membrane composition on whole-cell biocatalysts for biodiesel-fuel production. **Biochemical Engineering Journal**. v.21. p.155–160, 2004.

(61) CATHARINO,R.R. et al. Characterization of Vegetable Oils by Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting: Classification, Quality, Adulteration, and Aging. **Analytical Chemistry**. v. 77. p.7429-7433, 2005.

(62) CHRISTON,R. et al. Fatty acid–induced changes in vascular reactivity in healthy adult rats. **Metabolism Clinical and Experimental**. v.54. p.1600– 1609, 2005.

(63) HITE,R.D. et al. Lysophospholipid and fatty acid inhibition of pulmonary surfactant: Non-enzymatic models of phospholipase A₂ surfactant hydrolysis. **Biochimica et Biophysica Acta**. v.1720. p.14 – 21, 2005.

- (64) HUA,F.K. et al. Study on the Antiinflammatory Activity of Methanol Extract from Seagrass *Zostera japonica*. **Journal of Agricultural and food Chemistry**. v.54. p.306-311, 2006.
- (65) KNOPF,D.A. ANTHONY,L.M. BERTRAM,A.K. Reactive Uptake of O₃ by Multicomponent and Multiphase Mixtures Containing Oleic Acid. **Journal of Chemical Physics A**. v.109. p.5579-5589, 2005.
- (66) KONG,Y.C. et al. Binary diffusion coefficients and retention factors for γ -linolenic acid and its methyl and ethyl esters in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**. v.37. p.63-71, 2006.
- (67) MARQUEZ,A.J. DÍAZ,A.M. REGUERA,M.I.P. Using optical NIR sensor for on-line virgin olive oils characterization. **Sensors and Actuators B**. v.107. p.64–68, 2005.
- (68) WU,N. et al. Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles. **Nano Letters**. v.4. p.383-386, 2004.
- (69) ZHENG,C.J. et al. Fatty acid synthesis is a target for antibacterial activity of unsaturated fatty acids. **FEBS Letters**. v.579. p.5157–5162, 2005.
- (70) ZUREK,G. GEE,S.J. HAMMOCK,B.D. Development of an enzyme immunoassay for linoleic acid diols in urine. **Analytica Chimica Acta**. v.466. p.247–256, 2002.
- (71) MARKKRISTATHIS,A. et al. Fatty acid composition and preservation of the Tyrolean Iceman and other mummies. **Journal of Lipid Research**. v.43. p.2056-2061, 2002.
- (72) SILVA, R. **Estudo das propriedades ópticas de absorção e fotoluminescência do ácido oléico dopado com beta-caroteno**. Belém, 2005. Dissertação (mestrado em Física) – UFPA.
- (73) FURUSAWA,H. KOYAMA,N. Effect of Fatty Acids on the Membrane Potential of an Alkaliphilic Bacillus. **CURRENT MICROBIOLOGY**. v.48. p. 196–198, 2004.

- (74) NAIR,V.B. PANCHAGNULA,R. Effect of iontophoresis and fatty acids on permeation of Arginine Vasopressin through rat skin. **Pharmacological Research**. v.47. p.563-569, 2003.
- (75) ONG,W.L. et al. Differential Effects of Polyunsaturated Fatty Acids on Membrane Capacitance and Exocytosis in Rat Pheochromocytoma-12 Cells. **Neurochemical Research**. v.31. p. 41–48, 2006.
- (76) ROWAT,A.C. KITSON,N. THEWALT,J.L. Interactions of oleic acid and model stratum corneum membranes as seen by ^2H NMR. **International Journal of Pharmaceutics**. v.307. p.225–231, 2006.
- (77) MENENDEZ,J.A. et al. Oleic acid, the main monounsaturated fatty acid of olive oil, suppresses Her-2/neu (erb B-2) expression and synergistically enhances the growth inhibitory effects of trastuzumab (Herceptine) in breast cancer cells with Her-2/neu oncogene amplification. **Annals of Oncology**. v.16. p.359–371, 2005.
- (78) ATKINS, P.W. **Moléculas**. Editora da Universidade de São Paulo, 1ª edição. São Paulo, 2002.
- (79) BAYNES,R.E. RIVIERE,J.E. Mixture additives inhibit the dermal permeation of the fatty acid, ricinoleic acid. **Toxicology Letters**. v.147. p.15–26, 2004.
- (80) SLIVNIAK,R. DOMB,A.J. Lactic acid and ricinoleic acid based copolyesters. **Macromolecules**. v.38. p.5545-5553, 2005.
- (81) KUO,T.M. NAKAMURA,L.K. Diversity of Oleic Acid, Ricinoleic Acid and Linoleic Acid Conversions Among *Pseudomonas aeruginosa* Strains. **CURRENT MICROBIOLOGY**. v. 49. p.261–266, 2004.
- (82) LENZER,T. et al. Transient Lens Spectroscopy of Ultrafast Internal Conversion Processes in Citranaxanthin. **Journal of Chemical Physics A**. v.110. p.3159-3164, 2006.

- (83) HOWITT,C.A. POGSON,B.J. Carotenoid accumulation and function in seeds and non-green tissues. **Plant, Cell and Environment**. v. 29. p.435-445, 2006.
- (84) ÇELEKLI,A. DÖNMEZ,G. Effect of pH, light intensity, salt and nitrogen concentrations on growth and β -carotene accumulation by a new isolate of *Dunaliella* sp. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**. v.22. p.183-189, 2006.
- (85) DIAS,J.J.C.T. **Espectroscopia Molecular – Fundamentos, Métodos e Aplicações**. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1986
- (86) WILSON,K.R. et al. Thermal Vaporization of Biological Nanoparticles: Fragment-Free Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectra of Tryptophan, Phenylalanine-Glycine-Glycine, and β -Carotene. **Journal of Chemical Physics A**. v.110. p.2106-2113, 2006.
- (87) POLLI,D. et al. Carotenoid-Bacteriochlorophyll Energy Transfer in LH2 Complexes Studied with 10-fs Time Resolution. **Biophysical Journal**. v.90. p.2486-2497, 2006.
- (88) PAULA,T.P. PERES,W.A.F. CARMO,M.G.T. Os carotenóides no tratamento e prevenção do câncer. **Revista Brasileira de Nutrição Clínica**. v.19. p.100-108, 2004.
- (89) ZORNOFF,L.A.M. et al. Beta-Carotene Supplementation Attenuates Cardiac Remodeling Induced by One-Month Tobacco-Smoke Exposure in Rats. **Toxicological Science**. v.90. p.259-266, 2006.
- (90) TREZESNIAK,D. **Modelagem Quântica de Inibidores Enzimáticos**. São Paulo, 2002. Dissertação (mestrado em Física) – USP.
- (91) PETERSEN,D.R. Alcohol, iron-associated oxidative stress, and cancer. **Alcohol**. v.35. p.243-249, 2005.
- (92) ZHURAVLEV,V.I. LIFANOVA,N.V. USACHEVA,T.M. Structure of some liquid alcohols, diols and triols: an analysis of dielectric data. **Journal of Molecular Liquids**. v.120. p.107-110, 2005.

- (93) FIORENTINO,G. SPACCINI,R. PICCOLO,A. Separation of molecular constituents from a humic acid by solid-phase extraction following a transesterification reaction. **Talanta**. v.68. p.1135-1142, 2006.
- (94) KURODA,A. et al. Isolation and characterization of light-dependent hemolytic cytotoxin from harmful red tide phytoplankton *Chattonella marina*. **Comparative Biochemistry and Physiology, Part C**. v.141. p.297 – 305, 2005.
- (95) ATAMAS,A.A. ATAMAS,N.A. BULAVIN,L.A. Structure correlations of water molecules in a concentrated aqueous solution of ethanol. **Journal of Molecular Liquids**. v.120. p.15-17, 2005.
- (96) MAEDA,K. et al. Generation of nanometer-scale crystals of hydrophobic compound from aqueous solution. **Chemical Engineering and Processing** . v.44. p. 941–947, 2005.
- (97) BILEHAL,D. KULKARNI, R. NANDILEEWOOR, S. Comparative study of the Chromium(III) catalysed oxidation of L-leucine and L-isoleucine by alkaline permanganate: A kinetic and mechanistic approach. **Journal of Molecular Catalysis A:Chemical**. v.232. p.21-28, 2005.
- (98) GALANO, A. et al. Quantum mechanical approach to isoleucine + OH gas phase reaction. mechanism and kinetics. **Journal of Molecular Liquids**. v.676. p.97-103, 2004.
- (99) KULICK,R.S. et al. The relative importance of vasoactive intestinal peptide and peptide histidine isoleucine as physiological regulators of prolactin in the domestic turkey. **General and comparative endocrinology**. v.142. p.267-273, 2005.
- (100) LARIVE,C.K. et al. Separation and Analysis of Peptides and Proteins. **Analytical Chemistry**. v.71. p.389-423,1999.
- (101) ROCHA,L.F.O. PINTO,M.E.T. CALIRI,A. The Water Factor in the Protein-Folding Problem. **Brazilian Journal of Physics**. v.34. p.90-101, 2004.

- (102) WATANABE,T. et al. Monte Carlo simulation study on the conformation and interaction of the glycine zwitterion in aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**. v.397. p.113-119, 1997.
- (103) ZIELENKIEWICZ,W. et al. Complexation of isoleucine by phosphorylated calix[4]arene in methanol followed by calorimetry, NMR and UV–VIS spectroscopies, and molecular modeling methods. **Journal of Molecular Liquids**. v.121. p.8-14, 2005.
- (104) RAYAT,S. QIAN,M. GLASER,R. Nitrosative Cytosine Deamination. An Exploration of the Chemistry Emanating from Deamination with Pyrimidine Ring-Opening. **Chem. Res. Toxicol.** v.18. p. 1211-1218, 2005.
- (105) HU,X. et al. Theoretical Study of the Proton Transfer of Uracil and (Water) n (n) 0-4): Water Stabilization and Mutagenicity for Uracil. **Journal of Physical Chemical B**. v.108. p.12999-13007, 2004.
- (106) HU,X. et al Explore water_s protective and assistant role for uracil: A changing role of water at different temperature. **Chemical Physics Letters**. v.417. p.320–325, 2006.
- (107) LAMSABHI,A.M. et al. Gas-Phase Deprotonation of Uracil-Cu²⁺ and Thiouracil-Cu²⁺ Complexes. **Journal of Physical Chemical A**. v.110. p.1943-1950, 2006.
- (108) SINGH,F.V. et al. Synthesis and X-ray structural studies of pyrimidin-2,4-dione and 2-thioxo-1H-pyrimidin-4-one bearing chloroethyl moiety. **Journal of Molecular Structure**. v.782. p.55–59, 2006.
- (109) ZHANG,R.B. et al. Interaction of triplet uracil and thymine with water. **Chemical Physics**. v.316. p.35–44, 2005.
- (110) EISBERG,R. RESNICK,R. **Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Editora Campus. Rio de Janeiro, 1979.
- (111) FAZZIO,A. WATARI,K. **Introdução à Teoria de grupos – com aplicações em moléculas e sólidos**. Editora UFSM. Santa Maria, 1998.

- (112) DIAS,J.J.C.T. **Química Quântica – Fundamentos e Métodos**. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1982.
- (113) ATKINS, P.W. **Físico-Química**, Volume 2. Editora LTC, 6ª edição. Rio de Janeiro, 1999.
- (114) GIL,V.M.S. **Orbitais em átomos e moléculas**. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1996.
- (115) YOUNG, D.C. **Computacional Chemistry A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems**. Editora Wiley – Interscience. New York, 2001.
- (116) SZABO, A. OSTLUND, N.S. **Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Dover Publications. Mineola, 1989.
- (117) PICKHOLZ, M. SANTOS, M.C. AM1 / CI study of a molecular rectifier. **Journal of Molecular Structure**. v.432. p.89-96, 1998.
- (118) VIANNA,J.D.M. FAZZIO, A. CANUTO, S. **Teoria Quântica de moléculas e sólidos – simulação computacional**. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2004.
- (119) KOCH,W. HOLTHAUSEN, M.C. **A Chemist’s Guide to Density Functional Theory**. 2ª Edição. Editora Wiley-VCH. Amsterdam, 2001.
- (120) DUARTE,H.A. Índices de reatividade química a partir da Teoria do Funcional de Densidade: Formalismo e Perspectivas. **Química Nova**. v.24. p.501-508, 2001.
- (121) FORESMAN,J.B. Frisch, A. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods**. 2ª Edição. Gaussian Inc. Pittsburgh.
- (122) HINCHLIFFE,A. **Modelling Molecular Structure**. 2ª Edição. John Wiley & Sons Ltd. New York, 2000.

- (123) POULAIN, P. et al. Monte Carlo simulations of flexible molecules in a static electric field: electric dipole and conformation. **Chemical Physics Letters**. v.401. p.1-6, 2005.
- (124) SILVA JR, E.F. VASCONCELOS, E.A. STOSIE, B.D. Monte Carlo study of interfacial silicon suboxide layers and oxidation kinetics. **Applied Surface Science**. v.190. p.30-34, 2002.
- (125) TOMÉ,T. OLIVEIRA,M.J. **Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade**. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.
- (126) URAHATA,S. CANUTO,S. Monte Carlo study of the temperature dependence of the hydrophobic hydration of benzene. **Chemical Physics Letters**. v.313. p.235-240, 1999.
- (127) DEUFLHARD, P. et al. **Computational Molecular Dynamics: Challenges, Methods, Ideas**. Editora Springer. New York, 1999.
- (128) FILETI,E.E. CHAUDHURI,P. CANUTO,S. Relative strength of hydrogen bond interaction in alcohol–water complexes. **Chemical Physics Letters**. v.400. p.494-499, 2004.
- (129) FILETI,E.E. COUTINHO, K. CANUTO,S. Is there a favorite isomer for hydrogen-bonded methanol in water? **Advances in Quantum Chemistry**. v.47. p.51-63, 2004.
- (130) JORGENSEN,W.L. MAXWELL,D.S. TIRADO-RIVES,J. Supporting Information Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. **Journal of American Chemical Society**. v.118. p.1-12, 1996.
linoleic acid diols in urine. **Analytica Chimica Acta**. v.466. p.247–256, 2002.