

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Investigação da Dinâmica Sequencial
Monte Carlo/Mecânica Quântica
para Sitemas Moleculares Orgânicos**

Rodrigo do Monte Gester

Orientador: Prof. Dr. Jordan Del Nero

Belém

Março 2007

**Investigação da Dinâmica Sequencial
Monte Carlo/Mecânica Quântica
para Sitemas Moleculares Orgânicos**

Rodrigo do Monte Gester

Julgado em:

Conceito:

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jordan Del Nero - (UFPA)
Orientador

Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto - (USP)
Membro

Prof. Dr. Petrus Alcantara Jr. - (UFPA)
Membro

Prof. Dr. Carlos E. F. da Costa (UFPA)
Suplente

Belém

Março 2007

Agradecimentos

Sou grato a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer a meu orientador, Jordan Del Nero e aos professores Sylvio Canuto e Kaline Coutinho, pela amizade e orientação científica que tornaram este trabalho viável. Aos professores de graduação Manuel Januário, Antônio Maia e Alten Nascimento.

Meu obrigado a meus pais, Fátima e Gester, a meus irmãos e demais familiares. Também aos amigos Rafael Barreto, Eudes Eterno, Thaciana Malaspina e, especialmente ao amigo Herbert Georg, pelo apoio e atenção diante de questões científicas.

Agradeço à Lígia Naia pelo apoio incondicional, também à amiga Aldilene Saraiva-Souza e a todos os colegas de grupo e membros do PPGF da UFPa.

Agradeço às entidades de fomento CAPES e CNPq pelos suportes técnicos e financeiro.

Abstract

The main objective of this work is to investigate theoretically the electronic and optical properties of organic compounds on liquid environment. The understanding of interactions on liquid systems is very important for the description of phenomena in many parts of the Science, like Physics, Chemistry, Biology and Materials. Also as in the development of optical materials. The thermal fluctuations make that lots of configurations can be generated. This is the reason of the statistical behavior realized in liquid systems. Considering these difficulties, to describe liquid systems, the sequential Monte Carlo / quantum mechanics (S-MC/QM) treatment is used in this work. On this procedure, first the liquid structure is generated by MC simulation and later, only the most important part of the system is treated as quantum mechanics. Using the above procedure, the quantum properties of the Methyl Orange (MO) and O 2,3-dimethyl thiene[3,4-b]pirazine (DTP) were investigated. MO is a well known pH indicator and can be found under basic and acidic conditions. Its minimal energy geometries were obtained by Density Functional Theory by the B3LYP functional, being the system described by Pople basis with one polarization function (6-31G*). To obtain the average properties of the quantum observables of these systems quantum chemistry calculations were performed within semi-empirical INDO/S-CI approach. About the absorption spectra of the MO, the experimental data presented in scientific literature reports a broad band placed on the lowest energies, more precisely between 400 and 600 nm. Our theoretical results for the alkaline form show an intense $\pi \rightarrow \pi^*$ transition at about 432.4 ± 0.03 nm and under acidic conditions, considering the MO acidic form, this transition appears at about 507.4 ± 0.12 , 496.4 ± 0.28 or 545.3 ± 0.10 nm, showing good agreement with experimental results. The DTP is a particular system used in the production of low band gap polymers. Its electrical and optical properties were obtained by the novel Average Solvent Electrostatic Configuration (ASEC) methodology. The ASEC procedure include a solvent molecules point charges and permits obtaining quantum mechanical quantities performing only few quantum calculations. For DTP, using the Møller-Plesset second order perturbation theory (MP2) and the aug-cc-pVDZ, the electric dipole moment 1.16 D was reached performing only four quantum calculations on representative configurations, presenting an increase of 42% when compared to the isolated dipole. The polarizability also was appraised considering the same level of dipole calculation, the average value $132.7 a_0^3$ was observed. The lowest energy region of the absorption spectra was also investigated by ASEC procedure and using both, semi-empirical and DFT quantum approaches. This absorption region is the reason of contradictory conclusions about of the $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions. Our results show these excitations are observed and they can overlap themselves. As example, our DFT results using the B3LYP functional show that these transitions are placed at about 360.63 and 351.15 nm, respectively, being in good agreement with experimental predictions.

Resumo

O principal objetivo deste trabalho é investigar teóricamente as propriedades eletrônicas e óticas de compostos orgânicos em ambiente líquido. A compreensão das interações em sistemas líquidos é muito importante para a descrição de fenômenos em muitas partes da ciência, como Física, Química, Biologia e Materiais, bem como no desenvolvimento de materiais óticos. As flutuações térmicas fazem que inúmeras das configurações para os líquidos possam ser gerados. Esta é a razão do comportamento estatístico observado em sistemas líquidos. Considerando estas dificuldades, o tratamento sequencial Monte Carlo / Mecânica Quântica (S-MC/QM) é usado neste trabalho. Neste procedimento, a estrutura líquida é gerada primeiramente por simulações clássicas de MC e mais tarde, somente a parte mais importante do sistema é tratada com mecânica quântica. Usando o procedimento acima, as propriedades do quantum do pirazine dimethyl do thiene Methyl da laranja (MO) e do O 2,3-dimetil tieno[3,4-b]pirazina (DTP) foram investigados.

O MO é um conhecido indicador de pH e pode ser encontrado sob circunstâncias básicas e ácidas. Suas geometrias de mínima energia foram obtidas mediante a Teoria do Funcional da Densidade pelo funcional B3LYP, sendo o sistema descrito pelas bases de Pople com uma função de polarização (6-31G*). Para obter as propriedades médias dos observáveis, cálculos de química quântica foram executados dentro da aproximação semi-empírica de INDO/S-CI. Com respeito ao espectro de absorção, os dados experimentais existentes na literatura científica reportam a existência de uma larga banda localizada na região de baixas energias, mais precisamente entre 400 e 600 nm. Nossos resultados teóricos para a forma alcalina mostram uma transição intensa transição $\pi \rightarrow \pi^*$ aproximadamente à 432.4 ± 0.03 nm e, sob condições ácidas, esta transição aparece aproximadamente à 507.4 ± 0.12 , 496.4 ± 0.28 ou 545.3 ± 0.10 nm, dependendo da estrutura, mostrando bom acordo com resultados experimentais.

O DTP é um sistema particular usado na produção de polímeros de baixo gap. Suas propriedades elétricas e óticas foram obtidas através de um novo procedimento conhecido por Configuração Eletrostática Média do Solvent (ASEC). O procedimento ASEC inclui moléculas do solvente como cargas pontuais e permite a obtenção das quantidades quânticas executando somente poucos cálculos de mecânica quântica. Para o DTP, usando a teoria das perturbações de segunda ordem Møller-Plesset (MP2) e o conjunto de bases aug-cc-pVDZ, a convergência do momento de dipolo foi alcançada com apenas quatro cálculos de mecânica quântica à 1.16 D, apresentando um aumento de 42% quando comparado ao dipolo isolado. O polarizabilidade corresponde à outra característica elétrica que pôde ser medida. Considerando o mesmo nível empregado ao cálculo do dipolo, o valor médio $132.7 a_0^3$ foi observado. A região de mais baixas das energias do espectro de absorção foi investigada também através do procedimento de ASEC usando ambos as aproximações, semi-empírico e DFT. Esta região de absorção é motivo de conclusões contraditórias com relação à natureza das transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Nossos resultados mostram que realmente

que essas excitações são realmente observadas simultaneamente podendo sobrepor-se. Como exemplo, nossos resultados para DFT, encontrados usando o funcional B3LYP nos mostra que estas transições aparecem aproximadamente à 360.6 e 351.1 nm.

Lista de Figuras

3.1	Função de autocorrelação de energia obtida para o sistema 9-oxa-2,3-4'-methoxy benzo bicyclo [4,3,0] non-1(6)-ene-7,8-dione (MBBD) e 600 acetoneitrilas. $C(i)$ com os parâmetros a_i e τ_i ajustados para esta curva é: $C(i) = 0.50e^{-i/33.42} + 0.35e^{-i/2213.56}$	14
3.2	Como exemplo simples do potencial de interação entre duas moléculas, pode-se citar a interação entre duas moléculas diatômicas como o H_2 . O potencial entre a e b será composto pela interação dos quatro sítios atômicos i_1j_1 , i_1j_2 , i_2j_1 , e i_2j_2	16
5.1	(a) 2,3-di(R) tieno[3,4-b]pirazina (THP), (b) 2,3-dimetil tieno[3,4-b]pirazina (DTP) e (c) corresponde a uma rede polimérica conjugada obtida agregando moléculas de DTP.	41
5.2	O momento de dipolo médio (1.16 D) foi obtido com apenas três cálculos de mecânica quântica (MP2/aug-cc-pVDZ) sendo as cargas ajustadas usando o processo proposto Merz-Singh-Kollman. Note que a polarização do solvente em relação ao soluto representa um aumento de 42.2 % no momento de dipolo em relação ao sistema isolado (0.82 D).	44
5.3	Típica configuração Monte Carlo gerada para o DTP envolto pelas 74 acetoneitrilas, obtidas integrando a função de distribuição radial de primeiros vizinhos de 4.29 Å à 7.80 Å	45
5.4	A linha contínua mostra a RDF considerando uma molécula de DTP e todos os seus primeiros vizinhos. Compondo a 1 ^a e 2 ^a camadas de solvatação, respectivamente 22 e 74 acetoneitrilas foram encontradas. A linha tracejada mostra a RDF tomada do centro de massa do soluto ao centro de massa do solvente. Nesta, 9 e 30 acetoneitrilas foram encontradas na 1 ^a e 2 ^a camadas de solvatação	47
5.5	Orbitais moleculares de fronteira n (a), π (b) e π^* (c) obtidos para o DTP.	49
6.1	Formas investigadas do Alaranjado de Metila: (a) forma alcalina e, suas estruturas zwitteriônicas, (b) quinina diimina, (c) ozônica e (d) tautômérica.	50

6.2	Caixa de dimensões 65, 25 e 25 Å gerada por simulação Monte Carlo para a forma alcalina do alaranjado de metila diluída por 1000 águas.	54
6.3	Sobreposição de todas as micro-camadas de solvatação compostas por uma forma alcalina rodeada por duas águas geradas pela simulação MC.	54
6.4	Sobreposição de todas as 1 ^a camadas de solvatação compostas por uma forma alcalina rodeada por quinze águas geradas pela simulação MC.	55
6.5	Função de distribuição radial para o MO sob condições básicas diluído em água.	56
6.6	Função de distribuição radial para a forma ressonante ozônica do MO em água.	57
6.7	Função de distribuição radial para a forma tautomérica do MO. . . .	58
6.8	Médias para a principal transição eletrônica para a forma básica do MO rodeada pelas micro (MO + 3 águas) e primeira (MO + 10 águas) camadas de solvatação. Em ambos os casos, médias convergidas foram obtidas com aproximadamente 135 cálculos quânticos INDO/S-CI. . .	59
6.9	Médias para a principal transição eletrônica para a forma ressonante ozônica do MO rodeada pelas micro (MO + 4 águas) e primeira (MO + 10 águas) camadas de solvatação.	60
6.10	Médias para a principal transição eletrônica para a forma tautomérica do MO rodeada pelas micro (MO + 2 águas) e primeira (MO + 8 águas) camadas de solvatação.	61

Lista de Tabelas

5.1	Parâmetros de energia e distância adotados na descrição de interações intermoleculares para o DTP e o modelo usado para acetonitrila [64]. Geometria do DTP obtida usando teoria do funcional da densidade (B3LYP/cc-pVTZ).	42
5.2	Momento de dipolo obtido para o DTP isolado e para cada interação usando o procedimento ASEC. Polarizabilidade média, suas componentes e as cargas eletrônicas obtidas após a convergência do momento de dipolo.	45
5.3	Limites e número coordenado N de moléculas de acetonitrila encontrados para a primeira e segunda camadas de solvatação, considerando ambas as funções de distribuição radiais de centro de massa e primeiros vizinhos.	46
5.4	Valores obtidos para a transição eletrônica $n - \pi^*$ encontrada na banda de mais baixas energias do espectro de absorção. O conjunto de funções aug-cc-pVDZ foi usado junto à teoria do funcional da densidade.	48
5.5	Valores obtidos para a transição eletrônica $\pi - \pi^*$, também localizada na banda de mais baixas energias do espectro de absorção. São apresentados resultados obtidos através da parametrização semi-empírica INDO/S-CI, assim como pela teoria do funcional da densidade, usando o conjunto de funções bases aug-cc-pVDZ.. . . .	48
6.1	Geometrias para as formas do Alaranjado de Metila obtidas através do funcional densidade B3LYP e bases de Pople (6-31G), incluindo uma função de polarização explicita.	52
6.2	Parâmetros de energia e distância usados nas simulações Monte Carlo das diferentes formas do alaranjado de metila e o potencial SPC de três sítios atômicos para água.	53
6.3	Estrutura dos sistemas líquidos. As densidades obtidas por simulações no ensemble NPT e, em Å são mostradas os limites para camadas de solvatação dos sistemas estudados. Aqui, a quantidade N representa o número de moléculas presentes em cada camada de hidratação.	55

6.4	Valores convergidos em nm para as energias de transição $\pi - \pi^*$ localizadas na banda principal.	57
6.5	Valores obtidos para o momento de dipolo [Debye] para os sistemas isolados e em ambiente líquido.	58

Sumário

1	Introdução	1
I	Métodos Clássicos e Quânticos	4
2	Propriedades Termodinâmicas e Tratamento S-MC/QM	5
2.1	Ensemble Canônico	5
2.2	Ensemble das Isobárico-Isotérmico	7
3	Método de Simulação Monte Carlo	10
3.1	Método Monte Carlo Metropolis	10
3.2	Cadeia de Markov	12
3.3	Eficiência e Correlação Estatística	13
3.4	Função de Distribuição Radial	14
3.5	Potencial Interatômico	15
4	Métodos Teóricos em Química Quântica	18
4.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	18
4.2	Aproximação Orbital	19
4.3	O Funcional Energia Eletrônica	22
4.4	Método SCF de HF para Sistemas de Camadas Fechadas e no Estado Fundamental	25
4.5	Aproximação LCAO para Sistemas de Cama das Fechadas e no Estado Fundamental	31
4.5.1	Considerações Iniciais	31
4.5.2	As Equações de Hartree-Fock-Roothaan	32
4.6	Método de Interação de Configurações	33
4.7	Teoria de Perturbação Møller-Plesset	35
4.7.1	Considerações Iniciais	35
4.7.2	Separação de Møller-Plesset	36

II	Sistemas Estudados	39
5	2,3-dimetil tieno[3,4-b]pirazina	40
5.1	Configuração Eletrostática Média do Solvente (ASEC)	41
5.2	Cálculos Quânticos	43
5.2.1	Momento de Dipolo e Polarizabilidade	43
5.2.2	Estrutura do Sistema Líquido	44
5.2.3	Transições Eletrônicas	46
6	Alaranjado de Metila	50
6.1	Simulação Monte Carlo	50
6.2	Cálculos Quânticos\	53
6.2.1	Espectro de Absorção	56
6.2.2	Momento de Dipolo	58
7	Conclusões e Perspectivas	62
A	Trabalhos em eventos	69
A.1	Resumos Publicados em Anais de Congressos	69
A.2	Resumos Expandidos Publicados em Anais de Congressos	71

Capítulo 1

Introdução

A tecnologia representada pela dopagem em sol-gel é uma excelente maneira de obter filmes transparentes e estáveis, bem como grandes quantidades de materiais como xerogeus [3]. Suas aplicações são ilimitadas e estendem-se desde a criação de sensores e dispositivos ópticos, à neutralização de agentes bacteriológicos [4, 5]. Em particular, gels à base de polifosfato de alumínio (APP-*Aluminium Poliphosphate*), são grandes redes onde cadeias de polifosfato são conectadas por íons de alumínio. Como os demais, gels de APP são excelentes matrizes para novos materiais híbridos. Recentemente a natureza do espectro de absorção eletrônico do alaranjado de metila (MO-*Methyl Orange*) foi estudada incorporando esta tintura em uma matriz de APP [6]. Foram incorporadas com sucesso as formas ácidas e básicas do MO à matriz de sol-gel e o comportamento do sistema foi então obtido. Na verdade, o MO é um bem conhecido indicador de ácidos e bases [7] e suas propriedades ópticas não lineares (ONL) tem sido estudadas em ambiente líquido [8, 9, 10].

Outra frente interessante que vem conseguindo atenção em física de estado sólido, refere-se à aplicabilidade de redes poliméricas [11, 12]. Na verdade, o interesse em polímeros condutores orgânicos tem tido considerável aumento desde a descoberta em 1977 de moléculas dopadas de poliacetileno. Uma característica particular e inerente a esses componentes é que as propriedades físicas e químicas de condutores poliméricos podem ser alteradas em nível molecular, através de síntese. Um particular sistema usado na produção de polímeros de baixo gap é o tieno[3,4-b]pirazina e seus derivados [13].

O objetivo primordial deste trabalho é justamente a investigação teórica das propriedades eletrônicas de componentes orgânicos usados na construção de dispositivos e sensores moleculares, em ambiente líquido. Contudo, a descrição de sistemas em fase líquida, bem como as metodologias disponíveis atualmente detêm algumas particularidades. Embora a aplicabilidade para materiais ópticos seja ilimitada, o crescimento das pesquisas neste campo depende ainda da compreensão das relações entre várias classes moleculares. Por exemplo, nas duas últimas décadas, investigações experimentais e teóricas deram os primeiros passos na direção de elucidar as relações entre os derivados do politieno[2,3-b]pirazina. Mas até o momento, as mel-

hores aproximações teóricas usadas para descrever esses derivados são representadas por resultados em fase gasosa. O problema é que em sistemas líquidos não existe uma situação de mínima energia, na verdade, flutuações energéticas causadas pelas interações moleculares fazem com que muitas configurações não necessariamente de menor energia sejam assumidas pelo sistema. Essas características sugerem que líquidos são melhor descritos por procedimentos de física estatística. Assim resultados em fase gasosa não podem ser extrapolados para descrever ambientes aquosos sem risco de obter previsões errôneas. A dificuldade de tratar a fase líquida, acrescentada ao fato de que muitas reações em organismos vivos e sistemas químicos ocorrem nesse ambiente, constituiu fator impulsivo ao desenvolvimento de metodologias para descrever líquidos. Uma das primeiras tentativas de tratar esses sistemas consistiu no modelo em que o soluto mantido em uma cavidade esférica é envolvido por um meio contínuo representando o solvente. Nesse modelo, as propriedades de natureza quântica são obtidas considerando a constante dielétrica do solvente. A evolução desta metodologia se deu pela inclusão da teoria do campo de reação autoconsistente. Hoje, estes sistemas são tratados incluindo correlação eletrônica, o que conduz a resultados mais precisos. Um fator insatisfatório é que, embora essa aproximação forneça excelentes dados, além de exigir alto custo computacional, abandonam interações específicas entre soluto e solvente, como por exemplo, pontes de hidrogênio. Por isso, surgiu um tratamento híbrido onde o soluto e poucas moléculas do solvente são tratadas através de teoria quântica e todas as outras moléculas são descritas por mecânica molecular. Este tratamento é conhecido como metodologia Mecânica Quântica Mecânica Molecular (QM/MM-*Quantum Mechanics Molecular Mechanics*).

Existem hoje duas principais técnicas de simulação computacional baseadas em interações clássicas usadas para descrever sistemas líquidos, uma determinística e outra estocástica. A metodologia determinística é descrita pela Dinâmica Molecular (MD-*Molecular Dynamics*) e o processo estocástico refere-se aos métodos de Monte Carlo (MC).

Seguindo a metodologia de QM/MM e o fato de sistemas líquidos exibirem comportamento estatístico, pesquisadores vem com sucesso estendendo essa idéia ao tratamento sequencial Monte Carlo mecânica quântica (S-MC/QM-*sequential Monte Carlo / Quantum Mechanics*). Neste, todas as estruturas líquidas são geradas por simulações clássicas MC onde a técnica de amostragem de Metropolis é usada para selecionar configurações. Só então, apenas as moléculas do soluto e poucas do solvente são quanticamente tratadas e, essa escolha é feita segundo as camadas de solvatação. Assim, camadas são incluídas nos cálculos até que a média convergida alcançada para um observável descreva com segurança as observações físicas. Mesmo no tratamento S-MC/QM ainda existe a dificuldade relativa ao potencial e da mesma forma que em MD, são escolhidas formas funcionais para representá-lo. Todo observável é mensurado em termos de médias estatísticas. Como a média tomada sobre um número infinito de configurações é a mesma se as configurações forem tomadas em ordem cronológica ou não, em simulações MC a evolução temporal do sistema

não tem mais relevância. É uma consequência imediata que embora conhecer o potencial seja imprescindível para obter a estrutura do sistema, as equações de Newton, que descrevem essa dita evolução temporal, podem ser desprezadas. Monte Carlo é na verdade uma designação genérica dada aos métodos que são concebidos para obter propriedades médias por meio de técnicas de amostragem como os algoritmos de Glauber e Metropolis. A implementação da técnica de Metropolis deu origem ao método Monte Carlo Metropolis (MCM).

O corpo deste texto é dividido basicamente em duas grandes partes. A primeira é composta por três capítulos onde os métodos, teorias clássicas e quânticas são apresentadas. A saber, no Capítulo 2 são abordadas as propriedades termodinâmicas obtidas em termos das funções de partição dos ensembles canônico (NVT) e isobárico-isotérmico (NpT), bem como os critérios necessários à escolha do ensemble em que as simulações são executadas. Como todas as simulações foram executadas apenas nos ensembles canônico e isobárico-isotérmico, o foco da discussão lhes é direcionado. Por fim, os detalhes do tratamento S-MC/QM são discutidos. Definido o ensemble, o tocante ao processo de simulação é abordado com detalhes (Capítulo 3). Neste etapa, fatores relevantes são abordados, como o método Monte Carlo Metropolis, o modo como uma cadeia markoviana de configurações é obtida, bem como a eficiência estatística da simulação MC. Se fazem presentes também neste capítulo, discussões sobre a estrutura líquida através das funções de distribuição radial e escolha do potencial interatômico. O Capítulo 4 aborda justamente as metodologias quânticas empregadas para determinar as propriedades quânticas como momento de dipolo, polarizabilidades e transições eletrônicas. Neste, embora o tratamento quântico seja inevitável, buscou-se ênfase nas principais idéias dessas aproximações, tentando manter o texto direcionado a considerações físicas, sem perder o caráter qualitativo.

Os resultados finais, por fim são apresentados nos três capítulos que compõem a segunda parte deste texto. O Capítulo 5 em particular, descreve as propriedades elétricas do 2,3-dimetil tieno[3,4-b]pirazina, sendo este um componente utilizado na produção de polímeros de baixo gap. Já o Capítulo 6 discute as propriedades eletrônicas do Alaranjado de Metila . As conclusões e perspectivas são por fim discutidas no Capítulo 7.

Parte I

Métodos Clássicos e Quânticos

Capítulo 2

Propriedades Termodinâmicas e Tratamento S-MC/QM

A obtenção das propriedades termodinâmicas, depende é claro, da escolha do ensemble em que o sistema será tratado. Um ensemble é definido como o conjunto de configurações, todas com a mesma quantidade de grandezas que juntas definem um estado microscópico. Para o ensemble canônico (NVT) por exemplo, essas grandezas são o número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T). Neste, outras grandezas como a pressão (p) e o potencial químico (μ) são livres para flutuar. Há ainda os ensemble isobárido-isotérmico (NpT), no qual a pressão é mantida constante e o volume é variável. Embora existam outros, aqui serão discutidos somente os ensembles NVT e NpT , pois estes foram escolhidos para nossas simulações MC.

2.1 Ensemble Canônico

É sabido que propriedades termodinâmicas de um sistema podem ser completamente obtidas através de sua função de partição [15]. Sua forma depende apenas do ensemble escolhido. Conhecendo-a é possível determinar facilmente a energia interna, e a condição termodinâmica do sistema pode ser completamente esclarecida pelas equações de estado, em conjunto com outras derivadas termodinâmicas [18]. É possível obter uma função de partição de forma indireta através dos estados microscópicos $\Omega(E)$, ou de forma direta, através do Hamiltoniano do sistema. Adotando o último caso, considere um sistema de N partículas interagentes, sendo seu Hamiltoniano definido como

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + U(\mathbf{r}^N). \quad (2.1)$$

Aqui, o Hamiltoniano é dependente das $3N$ posições e dos $3N$ momentos das partículas do sistema (uma posição e um momento para cada conjunto de três coordenadas de cada partícula). No ensemble canônico é possível definir a função de partição

canônica $Z(N, V, T)$ que, no espaço de fase clássico¹ pode ser escrita como

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)} \quad (2.2)$$

com $\beta = 1/k_B T$. Caso a energia potencial não dependa explicitamente dos momentos, pode-se reescrever a última equação como

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{p}^N e^{-\frac{\beta|\mathbf{p}_i|^2}{2m}} \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}. \quad (2.3)$$

A solução das integrais gaussianas relativas ao momento é imediata e conduzem à

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}. \quad (2.4)$$

A integral dependente apenas das posições é conhecida como integral configuracional Z_{NVT} e definida como

$$Z_{NVT} = \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}. \quad (2.5)$$

No caso particular de um gás ideal, a interação entre partículas é nula e com isso o termo configuracional é dado apenas por $Z_{NVT} = V^N$, onde V é o volume ocupado pelo sistema. Isso conduz a uma função de partição como

$$Z = Z_{ideal} = \frac{V^N}{N!} \Lambda^{3N} \quad (2.6)$$

sendo $\Lambda = \sqrt{\beta h^2 / 2\pi m}$ o comprimento de onda térmico de de Broglie.

Como a contribuição para o caso de um gás ideal é dada apenas por uma constante multiplicativa, se pode escrever a função de partição canônica em termos de contribuições devidas a um gás de partículas não interagentes ($U = 0$) e em termos de um gás de partículas interagentes ($U \neq 0$). Ou seja

$$Z = Z_{ideal} Z_{extra} \quad (2.7)$$

onde

$$Z = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}. \quad (2.8)$$

por outro lado, a energia de Helmholtz é dada por [16]

$$F(N, V, T) = -\frac{1}{\beta} \ln Z. \quad (2.9)$$

¹No caso discretizado ou quântico, a função de partição canônica é dada pela somatória $Z(N, V, T) = \sum_{\mathbf{k}} \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{k})]$. A passagem para o espaço de fase clássico se dá quando o intervalo entre dois \mathbf{k} consecutivos é muito pequena. Nesse caso é possível substituir a soma em \mathbf{k} por uma integral em $d\mathbf{k}$, tal como $\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \rightarrow (N!h^{3N})^{-1} \int \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N f(\mathbf{k})$. Aqui h é uma constante com as dimensões do espaço de fase e $f(\mathbf{k})$ designa a função de partição de qualquer ensemble. É sempre possível usar esse resultado desde que se respeite os casos em que a distribuição $f(\mathbf{k})$ tenha alguma singularidade.

Ou ainda, relacionando (2.7) e (2.9) tem-se,

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{idel} - \frac{1}{\beta} \ln Z_{extra} = F^{ideal} + F^{extra}. \quad (2.10)$$

Assim, no caso do ensemble canônico, a conexão com a termodinâmica é feita através da energia livre de Helmholtz. Com isso, todas as propriedades termodinâmicas do sistema podem ser determinadas.

Uma importante conclusão explícita em (2.10) reside no fato de que todos os desvios no comportamento do gás ideal são atribuídos às interações entre os átomos ou moléculas que compõem o sistema líquido (o mesmo vale para um sólido). Tais interações, diferentemente de um gás, não podem ser desprezadas.

Como a energia potencial é dependente apenas de posição das partículas e não da evolução temporal do sistema, simulações MC são adequadas para calcular as contribuições do termo configuracional, que geram os desvios da aproximação do gás ideal.

No ensemble NVT , a energia interna pode ser facilmente determinada em termos da função de partição canônica como

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \quad (2.11)$$

Adicionalmente, a representação de energia livre de Helmholtz nos permite escrever os valores médios da pressão, potencial químico e entropia (S) em termos das equações de estado

$$\langle p \rangle = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}, \quad \langle \mu \rangle = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} \quad \text{e} \quad \langle S \rangle = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}. \quad (2.12)$$

Então, usando a equação (2.9), as médias acima tornam-se

$$\langle P \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z, \quad \langle \mu \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial N} \ln Z \quad \text{e} \quad \langle S \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial T} \ln Z. \quad (2.13)$$

Ainda algumas derivadas termodinâmicas [17] podem ser facilmente obtidas partindo de suas definições. São elas o calor específico a volume constante $C_V = (\partial E / \partial T)_V$, os coeficientes de pressão térmica $\gamma_V = -(\partial P / \partial T)_V$ e expansão térmica $\alpha_p = \frac{1}{V} (\partial V / \partial T)_p$, a compressibilidade isotérmica $k_T = -\frac{1}{V} (\partial V / \partial p)_T$ e calor específico à pressão constante $C_p = C_V + VTk_T\gamma_V^2$.

2.2 Ensemble das Isobárico-Isotérmico

Quanto ao ensemble isobárico-isotérmico é uma alternativa para obter a função de partição em termos da probabilidade [15] P_j , que indica a probabilidade de encontrar o sistema e um estado microscópico específico. Ou seja,

$$P_j = c\Omega(E, V). \quad (2.14)$$

Aqui c é uma constante e $\Omega(E, V)$ representa o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema, com energia \mathcal{H} e volume V . Expandindo $\ln P_j$ em uma série de potências e usando a definição de entropia dada pelo segundo postulado da mecânica estatística [18], não é difícil chegar à

$$P_j = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H}_j + pV_j)}}{Y} \quad (2.15)$$

onde

$$Y(N, p, T) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N e^{-\beta(\mathcal{H}_j + pV_j)}. \quad (2.16)$$

Aqui $Y(N, p, T)$ representa a função de partição do ensemble das pressões e pode ser reescrita como

$$Y = \frac{e^{-\beta pV}}{N! h^{3N}} \int \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N e^{-\beta \mathcal{H}}.$$

Em termos da função de partição canônica $Z(N, V, T)$ dada pela equação (2.9), tem-se que

$$Y = e^{-\beta pV} Z = e^{-\beta(pV - \frac{1}{\beta} \ln Z)}. \quad (2.17)$$

Contudo, reescrevendo a equação anterior em termos da energia livre de Helmholtz, obtém-se

$$Y(N, p, T) = e^{-\beta(pV + F)}. \quad (2.18)$$

Ou ainda

$$F + pV = -\frac{1}{\beta} \ln Y. \quad (2.19)$$

Por meio das energias livres de Helmholtz $F(N, V, T) = U - TS$ e Gibbs $G(N, p, T) = U - TS + pV$, a última expressão (conexão com a termodinâmica) toma a forma

$$G(N, p, T) = -\frac{1}{\beta} \ln Y. \quad (2.20)$$

Também em termos da função de partição $Y(N, p, T)$ pode-se determinar

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y + \frac{p}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \ln Y. \quad (2.21)$$

Na representação da energia livre de Gibbs, os valores médios do volume, potencial químico e entropia são respectivamente dados pelas equações de estado

$$\langle V \rangle = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{N, T}, \quad \langle \mu \rangle = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p, T} \quad \text{e} \quad \langle S \rangle = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N, p}. \quad (2.22)$$

Contudo, no ensemble das pressões, a energia livre de Gibbs é escrita em termos da função de partição $Y(N, p, T)$. Com isso, inserindo (2.20), as médias acima tornam-se

$$\langle V \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial p} \ln Y, \quad \langle \mu \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial N} \ln Y \quad \text{e} \quad \langle S \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial T} \ln Y. \quad (2.23)$$

Quanto às propriedades termodinâmicas, tem-se a entalpia (H)

$$\langle H \rangle = \frac{3 + \nu}{2} N k_B T + \langle U \rangle + p \langle V \rangle \quad (2.24)$$

onde ν representa os graus de liberdade do sistema. Havendo ainda derivadas de interesse físico, como o calor específico à pressão constante $C_p = (\partial H / \partial T)_p$, compressibilidade isotérmica $k_T = -\frac{1}{\langle V \rangle} (\partial \langle V \rangle / \partial p)_T$, os coeficiente de expansão térmica $\alpha_p = \frac{1}{\langle V \rangle} (\partial \langle V \rangle / \partial T)_T$ e pressão térmica $\gamma_V = \alpha_p k_T^{-1}$, ainda o calor específico a volume constante $C_V = C_p - \langle V \rangle T \alpha_p^2 k_T^{-1}$.

Neste trabalho é empregada a metodologia S-MC/QM que é uma proposta híbrida baseada na QM/MM e que trata sistemas de modo seqüencial. Serão discutidas com maiores rigores nos capítulos seguintes, todas as etapas envolvidas na metodologia S-MC/QM, partindo da simulação clássica e culminando nas aproximações quânticas empregadas neste trabalho.

Capítulo 3

Método de Simulação Monte Carlo

3.1 Método Monte Carlo Metropolis

Em todas as simulações de Monte Carlo administradas neste trabalho, uma configuração inicial é gerada distribuindo aleatoriamente todas as moléculas do sistema em uma caixa não necessariamente cúbica. Uma nova configuração é gerada quando todas as moléculas do sistema são transladadas em um dos eixos cartesianos sorteados aleatoriamente e em seguida rotacionadas por um ângulo $\delta\Theta$ entre -15° e $+15^\circ$. Assim, se define um passo MC como o número de moléculas \times número de translações e, a evolução da simulação acontece por meio da aplicação sucessiva de passos MC. Através do método das réplicas, pode-se evitar os efeitos de borda causados pela interação entre as paredes da caixa e as moléculas mais afastadas do seu centro. Este método consiste em reproduzir em torno da caixa central suas réplicas, isso exclui os efeitos de borda, fazendo com que as moléculas interajam também com as réplicas da caixa matriz. Com isso, todos os corpos ficam submetidos às mesmas condições. É importante perceber que se uma molécula sair da caixa original, uma de suas imagens imediatamente emergirá pela face oposta, mantendo assim o número de partículas inalterado. Para limitar as interações, se pode definir um raio de corte r_c com magnitude igual a meio comprimento da caixa, isso garante que uma molécula não possa interagir com sua própria imagem. Todos os sistemas foram tratados à temperatura constante e as dimensões da caixa foram mantidas fixas em simulações executadas no ensemble NVT e, livres para variar quando o ensemble NpT foi usado.

As simulações descritas neste trabalho podem ser divididas em duas etapas. A primeira corresponde a um estágio de termalização ou não equilíbrio. Neste, partindo de uma configuração gerada aleatoriamente e que por isso possui uma energia de ligação $U_{inicial} \gg \langle U \rangle$, passos MC e um teste de aceitação é aplicado sucessivamente até que sejam obtidas apenas configurações cuja energia oscile em torno da média $\langle U \rangle$. Uma vez alcançado o equilíbrio, tem início o segundo estágio, conhecido como

estágio de equilíbrio ou das médias. Neste, muitos passos MC são executados a fim de se obter médias estatísticas.

Como nem todos os movimentos moleculares podem ser aceitos, pois existem aqueles com pouca probabilidade de serem gerados em uma situação real, optamos pela técnica de amostragem de Metropolis a fim de limitar a escolha das configurações. O valor médio de um observável medido sobre um ensemble é obtido pela resolução da integral

$$\langle A \rangle_{ens} = \frac{1}{Z} \int_{\{\Gamma\}} A(\Gamma) \varrho_{ens} d\Gamma, \quad (3.1)$$

onde $\{\Gamma\}$ delimita um espaço configuracional, ϱ_{ens} representa a distribuição estatística referente ao ensemble genérico e Z é a função de partição da energia. Como foi mostrado no capítulo precedente, para um ensemble genérico Z é definida como

$$Z = \int_{\{\Gamma\}} \varrho_{ens}(\Gamma) d\Gamma. \quad (3.2)$$

Essas duas integrais envolvem explicitamente todo o espaço de configurações, incluindo aquelas com baixa probabilidade de ocorrerem em sistemas líquidos. Como exemplo, pode-se citar o caso em que duas ou mais moléculas são levadas a ficarem muito próximas, gerando assim uma energia de ligação muito alta. A fim de evitar essas dificuldades, buscou-se obter as propriedades médias em termos das configurações mais significativas. Uma dessas maneiras foi proposta por Metropolis.

Levando em conta o número muito grande de configurações, está claro que o interesse fundamental repousa na obtenção de propriedades médias do tipo

$$\langle A \rangle_{ens} = \lim_{l \rightarrow \infty} \frac{\sum_l A_i e^{-\beta U_i}}{\sum_l e^{-\beta U_i}}. \quad (3.3)$$

A idéia é selecionar configurações com uma dada probabilidade específica ϱ_{ens} , com isso

$$\langle A \rangle_{ens} = \lim_{l \rightarrow \infty} \frac{\varrho_{ens} \sum_l A_i e^{-\beta U_i}}{\frac{1}{\varrho_{ens}} \sum_l e^{-\beta U_i}}. \quad (3.4)$$

A função ϱ_{ens} pode ser qualquer uma, desde que gere a dada distribuição. Entretanto, em MCM escolhe-se as configurações levando em conta o peso de Boltzmann. Assim, a substituição $\varrho_{ens} = e^{-\beta U_i}$ acarreta em

$$\langle A \rangle_{esn} = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l A_i. \quad (3.5)$$

O fato dos estados serem gerados com uma probabilidade dada pelo peso de Boltzmann conduz a duas importantes conseqüências. Os estados que não são estatisticamente representativos são filtrados pela amostragem de Metropolis. Ou seja, o espaço de configurações antes infinito reduz-se a um número limitado de configurações representadas apenas por aquelas com maior probabilidade de ocorrer. Uma

segunda implicação é que $\langle A \rangle$ torna-se uma média simples das grandezas $A_i = A(\Gamma_i)$. Está claro que neste caso existe um erro estatístico σ , gerado pelo número finito de configurações e dado por

$$\sigma = \sqrt{\frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{l}}, \quad (3.6)$$

onde $\langle \delta A^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ é a flutuação do observável A_i .

3.2 Cadeia de Markov

A dificuldade agora é gerar uma cadeia de configurações, sendo que cada uma se encontra com peso probabilístico adequado. Uma cadeia de configurações com essas características é conhecida como, cadeia de Markov. Para gerá-la precisa-se definir uma matriz de transição estocástica π_{ij} , que é a probabilidade [72] de transição de configuração Γ_i à Γ_j , sendo dada por

$$\pi_{ij} \geq 0, \quad \sum_i \pi_{ij} = \mathbf{1} \text{ para todo } j \text{ e } \varrho_i \pi_{ij} = \varrho_j \pi_{ji}. \quad (3.7)$$

Ou seja, a probabilidade de transição de uma configuração Γ_i à Γ_j é sempre não nula, a soma de todas as probabilidades de transições é igual à unidade para estados normalizados e, os processos de transição são reversíveis. Metropolis propôs a matriz de transição π dada por

$$\begin{aligned} \pi_{ij} &= \mathbf{1} && \text{se } \varrho_j \geq \varrho_i \quad \text{para } i \neq j \\ \pi_{ij} &= \frac{\varrho_j}{\varrho_i} && \text{se } \varrho_j < \varrho_i \quad \text{para } i \neq j \\ \pi_{ij} &= \mathbf{1} - \sum_{i \neq j} \pi_{ij} && \text{para } i = j \end{aligned} \quad (3.8)$$

É evidente que a matriz de transição depende apenas da forma da distribuição ϱ_{ens} que por sua vez, é escolhida de acordo com o ensemble em que o sistema está sendo simulado. No caso do ensemble NVT tem-se que

$$\begin{aligned} \pi_{ij} &= \mathbf{1} && \text{se } U_j \geq U_i \quad \text{para } i \neq j \\ \pi_{ij} &= e^{-\beta \Delta U} && \text{se } U_j < U_i \quad \text{para } i \neq j \\ \pi_{ij} &= \mathbf{1} - \sum_{i \neq j} e^{-\beta \Delta U} && \text{para } i = j \end{aligned} \quad (3.9)$$

No caso do ensemble NpT a probabilidade de transição será dada por

$$\pi_{ij} = e^{-\beta[\Delta U + p\Delta V + N \ln(V_j/V_i)]}. \quad (3.10)$$

O termo $N \ln(V_j/V_i)$ é resultado do reescalonamento de todas as posições moleculares promovido pelas variações de volume. Este termo surge na simulação a fim de

evitar que algumas moléculas fiquem fora da caixa, ou que existam espaços vazios quando o volume aumentar ou diminuir.

De forma resumida, o processo Markoviano para gerar configurações com respectivos pesos estatísticos associados, pode ser descrito partindo de uma configuração inicial Γ_i seguindo as etapas:

- 1- Gera-se aleatoriamente uma nova configuração Γ_j .
- 2- Calcula-se a variação de energia $\Delta U = U_j - U_i$.
- 3- Se $\Delta U < 0$ a nova configuração Γ_j é imediatamente aceita e, retorna-se ao passo 2, gerando uma nova configuração Γ_n .
- 4- Se $\Delta U > 0$, então calcula-se o peso de Boltzmann π_{ij} .
- 5- Paralelamente gera-se um número aleatório $\xi \in [0, 1]$.
- 6- Se $\xi < \pi_{ij}$, aceita-se a nova configuração retornando ao passo 1.
- 7- Se $\xi \geq \pi_{ij}$, a nova configuração será a anterior e retorna-se ao passo 1.

3.3 Eficiência e Correlação Estatística

Uma simulação é dita eficiente se existe pouca correlação estatística entre duas configurações consecutivas. A eficiência de uma simulação é avaliada segundo duas quantidades distintas mas, que relacionam-se através da equação

$$s \approx 2\tau. \quad (3.11)$$

Calculando τ e em seguida obtendo s , pode-se avaliar o quanto correlacionadas estão as configurações e então definir um intervalo para obter configurações decorrelacionadas. O intervalo de correlação τ , pode ser obtido pela integral da função de autocorrelação $C(i)$:

$$\tau = \int_0^\infty C(i) di \quad (3.12)$$

sendo i o intervalo de passos MC.

$$C(i) = \frac{\langle \delta E_n \delta E_{n+i} \rangle}{\langle \delta E^2 \rangle} = \frac{\sum_n (E_n - \langle E \rangle) (E_{n+i} - \langle E \rangle)}{\sum_n (E_n - \langle E \rangle)^2}, \quad (3.13)$$

onde i é o número de passos MC, E_n é a energia da n -ésima configuração, E_{n+i} é a energia da configuração gerada n passos MC depois. As formas de obter funções de autocorrelação não são na prática fáceis de se executar. Então usualmente calcula-se o intervalo de correlação τ integrando analiticamente funções que melhor se ajustem à $C(i)$. No caso de processos markovianos, as funções $C(i)$ apresentam um decaimento exponencial [32] do tipo :

$$C(i) = \sum_i^n c_i e^{-i/\tau_i}. \quad (3.14)$$

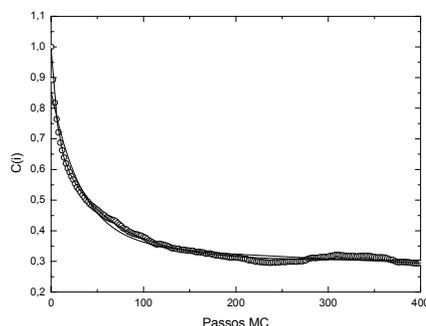


Figura 3.1: Função de autocorrelação de energia obtida para o sistema 9-oxa-2,3-4'-methoxy benzo bicyclo [4,3,0] non-1(6)-ene-7,8-dione (MBBD) e 600 acetonitrilas. $C(i)$ com os parâmetros a_i e τ_i ajustados para esta curva é: $C(i) = 0.50e^{-i/33.42} + 0.35e^{-i/2213.56}$

S. Canuto e K. Coutinho em vários trabalhos teóricos [19, 24, 27] propõem um decaimento exponencial de segunda ordem para o funcional $C(i)$. Assim

$$C(i) = c_1e^{-i/\tau_1} + c_2e^{-i/\tau_2}. \quad (3.15)$$

Note a Figura 3.1. O gráfico da função de correlação de energia obtida para o sistema 9-oxa-2,3-4'-methoxy benzo bicyclo [4,3,0] non-1(6)-ene-7,8-dione (MBBD) diluído em acetonitrila. A curva da dupla exponencial dada pela linha contínua, mostra que essa escolha para $C(i)$ ajusta-se muito bem aos dados.

Com isso tem-se que o intervalo de separação é dado por

$$\tau = c_1\tau_1 + c_2\tau_2. \quad (3.16)$$

Em geral, configurações separadas por intervalos de correlação $i > 2\tau$ tem uma correlação estatística menor que 15% [32]. A importância em submeter a cálculos quânticos configurações estatisticamente pouco correlacionadas, reside no fato de que configurações com alto índice de correlação, não contribuem significativamente para as médias.

3.4 Função de Distribuição Radial

As estruturas de sistemas líquidos são melhor estudadas por meio do conceito de funções de distribuições radiais esféricas (RDF), introduzida¹ em 1915 por Frits Zernike[39]. Com relevante importância nas interações soluto-solvente, são usadas

¹Por ocasião de seu doutoramento defendido na Universidade de Amsterdam intitulado *L'opalescence critique, théorie et expériences*.

para definir as camadas ou camadas de solvatação em torno do solvente, ou seja, como as moléculas do solvente distribuem-se ao redor da molécula do soluto. Estas funções dão a probabilidade de encontrar um par de átomos a uma distância r , relacionada com a probabilidade de um sistema real de mesma densidade. Em uma simulação, a $G_{ij}(r)$ é encontrada pelo acúmulo e normalização de histogramas com o número total de pares atômicos (ij) encontrados em uma distância $r - \delta r/2$ e $r + \delta r/2$, como mostra a equação abaixo.

$$G_{ij}(r) = \frac{\text{Histograma} \left[r - \frac{\delta r}{2}, r + \frac{\delta r}{2} \right]}{l N_i n_i n_j l \left(\frac{4\pi \rho_j}{3} \right) \left[\left(r + \frac{\delta r}{2} \right)^3 - \left(r - \frac{\delta r}{2} \right)^3 \right]}. \quad (3.17)$$

Onde l é o número de configurações obtidas na simulação, n_i e n_j são respectivamente as quantidades átomos tipo i do soluto e j do solvente, N_i é o número de moléculas do soluto, assim como N_j é o número de moléculas do solvente, $\rho_b = N_b/V$ representa a densidade de átomos tipo j e finalmente, δr é a largura do histograma. Adicionalmente é bom citar que as RDF's representam também flutuações na densidade local devido a estrutura do líquido, em particular, podem fornecer a densidade média $\rho_{i,j} = \rho_j G_{ij}(r)$ dos átomos do tipo j ao redor do átomo tipo i do soluto. É instrutivo escrever uma RDF explicitamente em termos da integração da função de distribuição configuracional. Nesse caso pode-se ver mais claramente que a integração é tomada sobre todos os átomos, exceto o par que está sendo usado para definir a distância $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$.

$$G_{ij}(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z} \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_n)} d^3 \mathbf{r}_n. \quad (3.18)$$

Pela integração de uma $G_{ij}(r)$ em uma calota esférica centrada em torno de uma molécula previamente escolhida, pode-se determinar o número $N_s(r)$ de moléculas e como elas se distribuem em torno da molécula central.

$$N_s(r) = \frac{1}{V} \int_V G_{ij}(r) r^2 dr d\Omega. \quad (3.19)$$

Define-se o número de moléculas que resultam da integração do primeiro pico, como a primeira camada de solvatação. A quantidade de moléculas presentes nas demais camadas de solvatação, são dadas pela integração dos demais picos.

3.5 Potencial Interatômico

Comumente descreve-se os potenciais intermoleculares por meio de potenciais atômicos ou de sítios. Assim, a interação entre duas moléculas pode ser representada por

$$U_{ab} = \sum_i^{\text{em } a} \sum_j^{\text{em } b} U(r_{ij}), \quad (3.20)$$

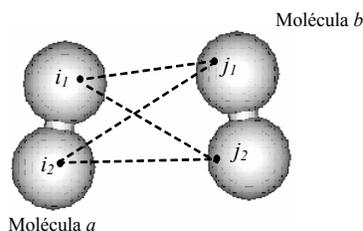


Figura 3.2: Como exemplo simples do potencial de interação entre duas moléculas, pode-se situar a interação entre duas moléculas diatômicas como o H_2 . O potencial entre a e b será composto pela interação dos quatro sítios atômicos i_1j_1 , i_1j_2 , i_2j_1 , e i_2j_2 .

sendo que i e j são respectivamente os sítios das moléculas a e b , já $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ representa a separação entre dois sítios. A Figura 3.2, mostra o esquema simples para a interação entre duas moléculas de H_2 . Para grandes distâncias a superposição entre as funções de onda eletrônica tornam-se irrelevantes. Nesse limite, as interações entre os momentos de dipolo de átomos neutros tornam-se as interações mais relevantes. Em casos de aglomerados gasosos, uma parte das ligações é feita pelas forças de van der Waals, enquanto que no centro dos aglomerados encontram-se ligações dadas por forças de outras naturezas. No caso de cristais moleculares, as ligações também são do tipo força de van der Waals, sendo favorecidos os átomos neutros com camadas eletrônicas completas. Nesse caso, o centro das cargas negativas compostas pelos elétrons coincide com o das cargas positivas compostas pelos núcleos. Com isso o valor médio $\langle \mathbf{p} \rangle$ do momento de dipolo total é nulo. O fato é que pode haver um momento de dipolo instantâneo devido às flutuações nas distribuições de cargas. Esse dipolo efetivo \mathbf{p}_1 gera um campo elétrico a uma distância \mathbf{r} que é proporcional à \mathbf{p}_1/r^3 polarizando outro átomo eletricamente neutro. A energia de interação eletrostática acumulada no sistema é

$$U = -\frac{\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_1}{r^3} = -\frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{r^6}. \quad (3.21)$$

Ou seja a energia de interação depende do quadrado do momento de dipolo e decai com r^{-6} . Assim, se $\langle \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 \rangle \neq 0$ a ligação pode ser formada. É fácil agora entender a importância das forças de van der Waals na descrição de sistemas moleculares, mesmo os eletricamente neutros e com $\langle \mathbf{p} \rangle$ nulo, como é o caso do *trans* β -caroteno.

Na descrição de sistemas em fase líquida, costuma-se empregar o potencial de Lennard-Jones (LJ) [26, 53, 54] acrescido do potencial de Coulomb.

$$U_{ij} = \sum_i^{\text{em } a} \sum_j^{\text{em } b} \left\{ 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\}. \quad (3.22)$$

Onde $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$, $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$, $e^2/4\pi\epsilon_0 = 331.9684 \text{ \AA kcal/mol}$ e q_i representa

cargaem cada sítio. As grandezas σ_i e ϵ_i correspondem à distância e à energia entre os sítios quando o potencial interatômico é nulo e mínimo, respectivamente, podendo ser determinados empiricamente e por métodos computacionais [23]. Existem alguns conjuntos de parâmetros que já obtiveram notoriedade como é o caso da OPLS (*Optimized Parameters for Liquid Simulation*) [23].

Esses conjuntos normalmente definem os sítios ativos i , como os átomos que constituem as moléculas, mas recentemente Jorgensen e colaboradores [37], desenvolveram um potencial para a água conhecido como TIP5P que usa cinco sítios, mostrando que nem sempre um sítio corresponde a um átomo da molécula.

No potencial de LJ, o termo atrativo responsável pelas interações dipolares tem origem física nas forças de van der Waals. O primeiro termo é repulsivo e, embora sua inclusão tenha uma justificativa física, sua forma funcional não o tem. A dependência em r^{-12} é adotada apenas porque é a que melhor descreve situações físicas, quando combinado ao termo de van der Waals. A adição do potencial de Coulomb se justifica, para descrever as interações eletrostáticas.

Capítulo 4

Métodos Teóricos em Química Quântica

4.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger até mesmo para um sistema com mais de duas partículas simples como é o caso do H_2^+ , não tem uma solução analítica. Para contornar essa dificuldade adota-se a aproximação de Born-Oppenheimer que leva em consideração a grande distinção entre as massa nucleares e eletrônicas.

Para efeito de praticidade será tratado aqui o exemplo simples da molécula H_2^+ . Neste caso particular pode-se considerar todo o sistema sobre o mesmo eixo, tornando o problema unidimensional. Nesse caso, o hamiltoniano completo é

$$\mathcal{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{d^2}{dX_j^2} + V(x, X_1, X_2) \quad (4.1)$$

onde x é a localização do elétron e X_j é a localização dos dois núcleos. A equação de schrödinger é

$$\mathcal{H}\Psi(x, X_1, X_2) = \mathcal{E}\Psi(x, X_1, X_2). \quad (4.2)$$

Propondo uma solução na forma

$$\Psi(x, X_1, X_2) = \psi(x; X_1, X_2) \chi(X_1, X_2). \quad (4.3)$$

Onde a notação $\psi(x; X_1, X_2)$ é uma forma de descrever que a função de onda para o elétron depende parametricamente das coordenadas dos dois núcleos, de modo que será adquirida uma função de onda para cada diferente arranjo de núcleos. A substituição de (4.3) em (4.2) leva à

$$\mathcal{H}\psi\chi = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} \chi - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\partial^2 \chi}{\partial X_j^2} \psi$$

$$-\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial X_j} \frac{\partial \chi}{\partial X_j} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_j^2} \chi \right) + V(x, X_1, X_2). \quad (4.4)$$

A qual pode-se escrever como

$$\mathcal{H}\psi\chi = \mathcal{E}'\psi\chi - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \left(2 \frac{\partial \psi}{\partial X_j} \frac{\partial \chi}{\partial X_j} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_j^2} \chi \right) \quad (4.5)$$

Onde \mathcal{E}' é o autovalor da equação

$$-\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\partial^2 \chi}{\partial X_j^2} + E(X_1, X_2) \chi = \mathcal{E}' \chi \quad (4.6)$$

e E é obtido resolvendo a equação de autovalores

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x, X_1, X_2) \psi = E(X_1, X_2) \psi. \quad (4.7)$$

A Equação (4.5) reduz-se à equação de Schrödinger se o termo na somatória tender à zero. Embora não seja nulo, entretanto, devido as massa nucleares m_j ($m_j \gg m_e$) sua contribuição é irrelevante. A essência da aproximação de Born-Oppenheimer consiste em desprezar este conjunto de termos admitindo que o movimento dos núcleos é desprezível quando comparado às contribuições eletrônicas. Assim, somente a Equações (4.6) e (4.7) são consideradas como as soluções formais do problema.

A Equação (4.7) é a equação de Schrödinger para o elétron submetido ao potencial $V(x, X_1, X_2)$ que depende das coordenadas nucleares fixas. Sua solução é a função de onda eletrônica ψ com $E(X_1, X_2)$ seu respectivo autovalor representando a contribuição eletrônica para a energia total da molécula adicionada a energia potencial de repulsão nuclear. A Equação (4.6) é a equação de Schrödinger para a função de onda χ . Seus autovalores são a energia total da molécula para a aproximação de Born-Oppenheimer.

4.2 Aproximação Orbital

Em unidades atômicas, o Hamiltoniano para um único elétron, que sofra apenas atração coulombiana devida ao núcleo atômico é dado por

$$h_\mu = -\frac{\nabla_\mu^2}{2} - \frac{Z}{r_\mu}. \quad (4.8)$$

Está claro que o primeiro termo de h_μ refere-se a energia cinética do elétron μ , o segundo se deve à atração coulombiana gerada pelo núcleo. Em um átomo com N

elétrons, o Hamiltoniano, desde que não dependa explicitamente do spin eletrônico¹, tem a forma mais geral

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^N h_{\mu} + \sum_{\mu<\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}}. \quad (4.9)$$

Aqui a soma é executada sobre todas as coordenadas eletrônicas do sistema, e cada elétron representado pelos índices gregos, tem portanto um conjunto de três coordenadas espaciais $(x_{\mu}, y_{\mu}, z_{\mu})$ e um spin $\omega(\mu)$ associado. O segundo termo desta equação descreve a repulsão eletrônica entre os elétrons μ e ν , sendo que $r_{\mu\nu}$ expressa a distância entre eles. Este termo surge quando o sistema a ser considerado tem mais que um elétron, tornando impossível a solução exata da equação de Schrödinger.

Em mecânica quântica, um dos modelos mais simples usados na descrição de sistemas com muitos elétrons é conhecido como aproximação do orbital atômico. Nesta aproximação, o Hamiltoniano é tido como independente do spin eletrônico. Já a função de onda é considerada como um produto determinantal de orbitais chamado, determinante de Slater [56]. Explicitamente

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} S_1(1) & S_2(1) & \dots & S_N(1) \\ S_1(2) & S_2(2) & \dots & S_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_1(N) & S_2(N) & \dots & S_N(N) \end{vmatrix}. \quad (4.10)$$

O fator $(N!)^{-1/2}$ é uma constante de normalização. A grandeza $S_I(\mu)$ é chamada de spin orbital, onde o índice inferior descreve o estado quântico do elétron μ . Na verdade $S_I(\mu)$ é uma distribuição eletrônica dependente das coordenadas de um único elétron (três coordenadas espaciais e uma de spin). Um spin orbital pode ser explicitamente representado pelo produto de uma função espacial $\phi_i(\mu)$ por uma função de spin. Assim, cada orbital espacial admite duas formas, uma com spin α (spin up) e outra com spin β (spin down)

$$S_I(\mu) = \begin{cases} \phi_i(\mu) \alpha(\mu), & \text{para spin } \uparrow \\ \phi_i(\mu) \beta(\mu), & \text{para spin } \downarrow \end{cases}. \quad (4.11)$$

Além de ser a forma mais simples de representar o estado quântico de N elétrons (e portanto um sistema fermiônico por natureza), o determinante de Slater está em pleno acordo com o princípio da exclusão de Pauli. Sabe-se que férmions (elétrons e outras partículas de spin não inteiro) são conhecidas por não poderem ocupar simultaneamente o mesmo estado quântico I . Essa característica na função de onda de Slater, repousa na propriedade de que será nulo o determinante de uma matriz com duas linhas (estado quântico) ou colunas iguais.

¹Caso haja dependência explícita do spin eletrônico s , a relação de comutação $[\hat{s}_i, \hat{s}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{s}_k$, imediatamente implicaria que $[\hat{s}_z, \hat{H}] \neq 0$ e $[\hat{s}^2, \hat{H}] \neq 0$. Ou seja, os operadores \hat{H} , \hat{s}_z e \hat{s}^2 não terão auto-funções simultâneas.

A manipulação de funções de onda determinantis² é facilitada por meio de um simples produto de funções orbitais conhecido por, produto de Hartree. Assim

$$\Phi = \prod_{i,\mu}^N S_i(\mu) = S_1(1) S_2(2) \dots S_N(N). \quad (4.12)$$

É fácil perceber que o produto de Hartree, na verdade envolve somente os termos da diagonal principal do determinante de Slater. Partindo da Equação (4.12), a função de onda de Slater [Equação (4.10)] é obtida usando o operador anti-simetrizador \hat{A} , definido como [59]

$$\hat{A} = (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^p \hat{P} \quad (4.13)$$

sendo \hat{P} o operador permutação. Em termos de \hat{A} , a função de onda é descrita como

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\Phi \quad (4.14)$$

O papel desempenhado pelo operador \hat{A} é permutar as coordenadas de todos os elétrons entre todos os spin-orbitais. São então necessárias, $N!$ permutações para alcançar a indistinguibilidade de N elétrons. Portanto no determinante de Slater, $N!$ é o fator de normalização devido à presença de N elétrons [44].

O operador permutação \hat{P} que aparece em \hat{A} executa todas as permutações possíveis para um, dois, três, ..., até N elétrons. Com isso, o somatório em \hat{A} pode ser escrito como

$$\sum_P (-1)^p \hat{P} = 1 - \sum_{ij} P_{ij} + \sum_{ijk} P_{ijk} - \dots \quad (4.15)$$

onde, por exemplo, P_{ijk} executa todas as permutações possíveis entre três elétrons. A quantidade $(-1)^p$ que aparece na somatória é a chamada paridade da permutação, sendo p o número de permutações necessárias para que o sistema retorne à forma do produto de Hartree [42].

Ainda sobre os operadores permutação \hat{P} e paridade \hat{A} cabem agora algumas considerações. \hat{P} tem como principal propriedade o fato de ser um operador unitário, ou seja

$$\hat{P}^\dagger \hat{P} = \mathbf{1} \quad (4.16)$$

Sobre \hat{A} a principal propriedade reside no fato de ser um operador auto-adjunto, ou

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A} \quad (4.17)$$

Adicionalmente, \hat{A} possui a característica de comutar com qualquer operador \hat{G} que seja simétrico em relação ao seu sistema de coordenadas. A razão disso é que se \hat{G} comuta com qualquer uma das permutações de $\psi(1, 2, \dots, N)$, então comutará com

²Na verdade, funções de onda simétricas (para bósons - partículas de spin inteiro) não podem ser escritas em termos de um determinante.

sua soma. Para esse dito operador \hat{G} , os elementos de matriz podem ser escritos como

$$G_{pq} = \langle \psi_p | \hat{G} | \psi_q \rangle = \sum_P (-1)^m \langle \Phi_p | \hat{G} | \hat{P} \Phi_q \rangle \quad (4.18)$$

Embora as propriedades descritas para esses dois operadores (\hat{A} e \hat{P}) sejam relevantes, não serão demonstradas neste texto, pois tratam-se de um exercício puramente matemáticos. Contudo, tal tratamento se encontra detalhado em bons textos de química quântica [42, 43, 44].

4.3 O Funcional Energia Eletrônica

Na aproximação orbital, a forma mais geral da função de onda para N elétrons é uma combinação linear de determinantes de Slater. Ou seja

$$\xi(1, 2, \dots, N) = \sum_k^m \psi_k c_{ki} \quad (4.19)$$

sendo os coeficientes $\{c_{ki}\}$ determinados segundo o método variacional. Em princípio, se os spin-orbitais $S_I(\mu)$ usados para compor os determinantes $\psi(1, 2, \dots, N)$, constituem um conjunto de funções ortogonais, então a última equação pode conduzir à exata solução da equação de Schrödinger. Em teoria, apenas um número limitado de funções de Slater são usadas na expansão de $\xi(1, 2, \dots, N)$, sendo o limite para a exata energia

$$\langle \xi_i | \hat{H} | \xi_i \rangle \quad (4.20)$$

Em mecânica quântica, devido à ortogonalidade e linearidade das funções de onda, se costuma tratar o problema variacional de forma matricial, definindo uma base de determinantes

$$\boldsymbol{\psi} = [\psi_1 \ \psi_2 \ \dots \ \psi_m] \quad (4.21)$$

Nesta base, a representação matricial do Hamiltoniano pode ser expressa como

$$\mathbf{H} = \boldsymbol{\psi}^\dagger \hat{H} \boldsymbol{\psi} \quad (4.22)$$

Se a base $\{S_I\}$ é ortogonal, então $\boldsymbol{\psi}^\dagger \boldsymbol{\psi} = \mathbf{1}$.

Os coeficientes variacionais, os quais são auto-funções da nova matriz \mathbf{H} , escrita em termos da base $\boldsymbol{\psi}$ são dados por

$$\mathbf{c} = [c_1 \ c_2 \ \dots \ c_m] \text{ e } \mathbf{c}_i = \begin{bmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{bmatrix} \quad (4.23)$$

Torna-se cada vez mais claro que a equação a ser resolvida é

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{Ec} \quad (4.24)$$

sendo \mathbf{E} , uma matriz diagonal com os m auto-valores de \mathbf{H} . Como de costume, esses auto-valores são determinados resolvendo a equação secular $|\mathbf{H} - \lambda_m \mathbf{1}| = 0$ e, correspondem às aproximações para os exatos auto-valores de \mathbf{H} .

O ponto chave da aproximação é determinar a forma matricial de \mathbf{H} , bem como seus auto-valores numéricos. Para tanto, deve-se considerar o Hamiltoniano para um sistema de N elétrons discutido na seção anterior

$$\hat{H} = \sum_{\mu}^N h_{\mu} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (4.25)$$

sua representação³ matricial na base ψ pode ser dada por

$$\mathbf{H} = \mathbf{h} + \mathbf{G} \quad (4.26)$$

onde são definidos os operadores

$$\mathbf{h} = \psi^{\dagger} \left(\sum_{\mu}^N h_{\mu} \right) \psi \text{ e } \mathbf{G} = \psi^{\dagger} \left(\sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \psi. \quad (4.27)$$

É importante notar que o auto-valor de \mathbf{h} representará a soma das energias dos N elétrons, apenas sub ação do núcleo. Do mesmo modo, os auto-valores da matriz \mathbf{G} representam as interações repulsivas entre os N elétrons. Nestes termos, os respectivos elementos de matriz serão dados por

$$H_{pq} = h_{pq} + G_{pq} \quad (4.28)$$

onde

$$h_{pq} = \left\langle \psi_p \left| \sum_{\mu}^N h_{\mu} \right| \psi_q \right\rangle \text{ e } G_{pq} = \left\langle \psi_p \left| \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \psi_q \right\rangle \quad (4.29)$$

A base $\{\psi\}$ é escrita em termos dos spin-orbitais $S_I(\mu)$. Contudo, essa base inclui estados em que todos os spin-orbitais estão ocupados, bem como estados onde um ou mais spin-orbitais ocupados são substituídos por um ou mais spin-orbitais desocupados. Assim, são possíveis várias combinações entre os pares de determinantes ψ_p e ψ_q usados para construir os elementos de matriz H_{pq} , h_{pq} e G_{pq} . Dentre elas, destacam-se:

Tipo 1: Quando $\psi_p = \psi_q$. Isso significa que os dois determinantes tem o mesmo número de orbitais em suas correspondentes colunas.

Tipo 2: Quando $\psi_p \neq \psi_q$ apenas por um spin orbital. Nesse caso ψ_p tem S_I e ψ_q tem S_J .

Tipo 3: Quando $\psi_p \neq \psi_q$ apenas por dois spin-orbitais. Nesse caso ψ_p tem S_I e S_J , enquanto ψ_q tem S_L e S_M .

³Importante lembrar que $h_{\mu} = -\nabla_{\mu}^2/2 - Z/r$ é o operador de Hamilton para um elétron.

Tipo 4: Quando $\psi_p \neq \psi_q$ por três ou mais spin-orbitais .

Como aqui são tratados apenas sistemas de camadas fechadas, ou seja, todos os orbitais são duplamente ocupados, apenas serão considerados os casos particulares em os pares de determinantes de Slater tem mesmo número de spin-orbitais . Isso porque os demais casos, conduzem à sistemas de camadas abertas. Convém também chamar atenção à nomenclatura usada até o momento. Aqui, índices inferiores I, J, K, \dots (letras maiúsculas) são usados para indicar os spin-orbitais , enquanto índices inferiores i, j, k, \dots (letras minúsculas) indicam apenas as componentes espaciais do spin orbital. Assim, a integral $\langle IJ | \hat{B} | KL \rangle$ representa uma quantidade obtida pela integração de todos os spin-orbitais. Já $\langle ij | \hat{B} | kl \rangle$ indica uma grandeza obtida integrando apenas suas componentes espaciais. É relevante mencionar que, sendo os spin-orbitais ortogonais, ou seja $\langle S_I | S_J \rangle = \delta_{IJ}$, então em consequência $\langle \psi_p | \psi_q \rangle = \delta_{pq}$.

Foi mostrado na seção anterior, que um operador \hat{B} que comute com o operador anti-simetrizador \hat{A} , pode ter seus elementos de matriz escritos como

$$B_{pq} = \langle \psi_p | \hat{B} | \psi_q \rangle = \sum_P (-1)^m \langle \Phi_p | \hat{B} | \hat{P}\Phi_q \rangle \quad (4.30)$$

onde \hat{P} é o operador de permutação e $\psi(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\Phi$, sendo Φ o produto de Hartree. Se o operador Hamiltoniano do sistema é escrito como uma soma de duas matrizes [Equação (4.28)] e ainda \hat{H} comuta com \hat{A} , então a Equação (4.30) é válida tanto para h_{pq} quanto para G_{pq} . Contudo, \mathbf{h} é um operador de apenas um elétron, assim somente permutações idênticas ($m = 0, 2, 4, \dots$) levam o elemento h_{pq} à integrais não nulas. Contrariamente, devido à repulsão eletrônica, \mathbf{G} é um operador de dois elétrons. Nesse caso, também conduzem à integrais não nulas permutações ímpares ($m = 1, 3, 5, \dots$). Assim, para H_{pq} a Equação (4.30) fica

$$H_{pq} = 2 \sum_{\mu}^N \langle S_I | h_{\mu} | S_I \rangle + \sum_{I < J}^N \left(\left\langle IJ \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| IJ \right\rangle - \left\langle IJ \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| JI \right\rangle \right) \quad (4.31)$$

onde o índice μ foi removido apenas para simplificar o tratamento.

Pode-se ainda eliminar todas as componentes de spin. Com isso

$$H_{pq} = 2 \sum_{\mu}^N \langle \phi_i | h_{\mu} | \phi_i \rangle + \sum_{i,j}^N \left(\left\langle ij \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| ij \right\rangle - \left\langle ij \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| ji \right\rangle \right). \quad (4.32)$$

A primeira somatória é interpretada como o termo equivalente à aproximação de ordem zero, ou seja, a energia do sistema atômico sem as perturbações causadas

pelas interações elétron-elétron. Resumidamente, a equação acima toma finalmente a forma

$$E = 2 \sum_i^N \epsilon_i^0 + \sum_{i,j}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.33)$$

onde J_{ij} e K_{ij} são as integrais de Coulomb e Troca [56]

$$J_{ij} = \left\langle \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) \right\rangle \quad (4.34)$$

e

$$K_{ij} = \left\langle \phi_i(\mu) \phi_j(\nu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \phi_j(\mu) \phi_i(\nu) \right\rangle. \quad (4.35)$$

O segundo termo claramente representa a energia oriunda das repulsões eletrônicas. Adicionalmente, J_{ij} e K_{ij} são as integrais de Coulomb e Troca. O operador de Coulomb⁴ $J_i(\mu)$, descreve a energia potencial originária entre as distribuições de cargas espaciais $|\phi_i|^2$ e $|\phi_j|^2$. Em especial, o operador de troca $K_i(\mu)$ permuta os elétrons μ e ν , entre os dois orbitais espaciais ϕ_i e ϕ_j , sendo que este último operador não possui análogo clássico [44].

É importante perceber que até o momento foram discutidos somente os fatores introdutórios relativos às aproximações quânticas. Iniciando pela apresentação geral da problema quântico, antecedendo à aproximação orbital. Por fim, critérios qualitativos que possibilitaram determinar a forma do funcional da energia eletrônica foram abordados. Nas próximas seções serão tratadas aproximações quânticas destinadas ao tratamento de sistemas moleculares.

4.4 Método SCF de HF para Sistemas de Camadas Fechadas e no Estado Fundamental

O método do campo auto-consistente de Hartree-Fock busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um átomo, sólido ou um sistema molecular, partindo de um único determinante de Slater. Usando o método variacional como

⁴Os operadores de Coulomb e Troca são definidos respectivamente por

$$J_i(\mu) \phi_j(\mu) = \left\langle \phi_i(\mu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \phi_i(\mu) \right\rangle \phi_j(\mu) \quad \text{e} \quad K_i(\mu) \phi_j(\mu) = \left\langle \phi_i(\mu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \phi_j(\mu) \right\rangle \phi_j(\mu)$$

Em termos desses operadores são definidas as integrais de Coulomb e Troca como

$$J_{ij}(\mu) = \langle \phi_i(\mu) | J_j(\mu) | \phi_i(\mu) \rangle = \langle \phi_i(\mu) | J_j(\mu) | \phi_i(\mu) \rangle$$

e

$$K_{ij}(\mu) = \langle \phi_i(\mu) | K_j(\mu) | \phi_i(\mu) \rangle = \langle \phi_i(\mu) | K_j(\mu) | \phi_i(\mu) \rangle.$$

critério de escolha é possível obter spin-orbitais como funções de estado para compor o determinante de Slater. Como restrição, se exige que a integral $\langle \xi_i | \hat{H} | \xi_j \rangle$ seja um mínimo de energia. Nessa seção será abordado o método de Hartree-Fock aplicado à sistemas de camada fechadas.

Foi mostrado nas seções anteriores que funções de onda que representam um sistema de N elétrons podem ser expressas como um produto anti-simetrizado de spin-orbitais $S_I(\mu)$, as quais são dadas por um produto direto entre uma função de onda espacial $\phi_i(\mu)$ e uma função spinorial $\omega(\mu)$, representando o spin eletrônico. Uma maneira simples de escrever uma função com essas características é usando um determinante de Slater $\xi(1, 2, \dots, N)$. Sendo N o número de elétrons, em consequência, também o número de spin-orbitais. Como $S_I(\mu)$ representam o produto de uma função espacial por uma função de spin, cada orbital espacial pode estar duplamente ocupado, admitindo dois spin-orbitais, um com spin α e outro com spin β (α para spins \uparrow ou β para spins \downarrow). Desta maneira, estaremos restritos à sistemas com número par de elétrons (camada fechada). Assim, uma dupla ocupação pode ser escrita como

$$S_{2I-1}(\mu) = \phi_i(\mu) \alpha(\mu) \quad S_{2I}(\nu) = \phi_i(\nu) \beta(\nu). \quad (4.36)$$

Então se $S_1(\mu) = \phi_1(\mu) \alpha(\mu)$, automaticamente $S_2(\nu) = \phi_1(\nu) \beta(\nu)$. Isso nos permite escrever o determinante da função de onda como

$$\xi(1, 2, \dots, N) = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_N \bar{\phi}_N|. \quad (4.37)$$

De modo a excluir integrais de sobreposição (overlap), estabelecendo um vínculo ao sistema, deve-se escolher as funções espaciais de modo a serem ortogonais. Ou seja

$$\delta_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle. \quad (4.38)$$

A energia total E de um sistema representado por uma função de onda como $\xi(1, 2, \dots, N)$ e tendo N níveis duplamente ocupados pode ser expressa por

$$E = 2 \sum_{i=1}^N \epsilon_i^0 + \sum_{i,j}^N (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (4.39)$$

Estamos interessados em encontrar os orbitais que decrevem os estados de mais baixa energia. Isso pode ser feito por meio do cálculo variacional intruduzindo um funcional $F[E]$ na forma

$$F[E] = 2 \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{(0)} + \sum_{i,j}^N (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (4.40)$$

onde $\{\lambda_{ij}\}$ são os multiplicadores de Lagrange⁵. Impondo que $\delta F[E] = 0$ para um valor $\delta\phi$ arbitrariamente pequeno, condições em que $\{\phi_i\}$ que satisfaçam $F[E]$ para um mínimo serão encontradas.

⁵O fator 2 que surge fora da somatória é inserido apenas para tornar os cálculos mais simples.

Assim, a primeira ordem de variação para $F[E]$ é dada por

$$\begin{aligned}
\delta F[E] &= 2 \sum_{i=1}^N (\langle \delta \phi_i | h_\mu | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | h_\mu | \delta \phi_i \rangle) \\
&+ \sum_{i,j}^N (\langle \delta \phi_i | 2J_i - K_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | 2J_i - K_i | \delta \phi_i \rangle) \\
&+ \sum_{i,j}^N (\langle \delta \phi_j | 2J_j - K_j | \phi_j \rangle + \langle \phi_j | 2J_j - K_j | \delta \phi_j \rangle) \\
&- 2 \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} (\langle \delta \phi_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle)
\end{aligned} \tag{4.41}$$

onde h_μ é a parte monoelétrica do operador Hamiltoniano. Como as duas primeiras duplas somatórias são simétricas com relação a seus índices, elas podem ser postas em uma única soma. Desse modo

$$\begin{aligned}
\delta F[E] &= 2 \sum_i^N \left[\langle \delta \phi_i | h_\mu + \sum_j^N (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle \right] \\
&+ 2 \sum_i^N \left[\langle \phi_i | h_\mu + \sum_j^N (2J_j - K_j) | \delta \phi_i \rangle \right] \\
&- 2 \sum_{i,j}^N \lambda_{ij} [\langle \delta \phi_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle].
\end{aligned} \tag{4.42}$$

Como h_μ , J_j e K_j são operadores hermitianos e lembrando que

$$\sum_{i,j}^N \lambda_{ij} \langle \phi_j | \delta \phi_i \rangle = \sum_{i,j}^N \lambda_{ji} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle^* \tag{4.43}$$

podemos escrever $\delta F[E]$ como

$$\begin{aligned}
\delta F[E] &= 2 \sum_i^N \left[\langle \delta \phi_i | h_\mu + \sum_j^N (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle - \sum_j^N \lambda_{ij} \langle \delta \phi_j | \phi_i \rangle \right] \\
&+ 2 \sum_i^N \left[\langle \phi_i | h_\mu + \sum_j^N (2J_j - K_j) | \delta \phi_i \rangle^* - \sum_j^N \lambda_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle^* \right].
\end{aligned} \tag{4.44}$$

É imediato notar que $\delta F[E]$ será nulo para um valor arbitrário de $\delta \phi$, apenas se forem satisfeitas as condições

$$\begin{cases} \left[h_\mu + \sum_j^N (2J_j - K_j) - \sum_j^N \lambda_{ij} \right] \phi_j = 0 \\ \left[h_\mu + \sum_j^N (2J_j - K_j) - \sum_j^N \lambda_{ij} \right] \phi_j^* = 0 \end{cases} \tag{4.45}$$

Tomando o complexo conjugado da última equação e subtraindo-a de sua anterior, as relações

$$\sum_j^N \phi_j (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*) = 0 \quad \text{ou} \quad \lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*, \quad (4.46)$$

são obtidas. Estas duas últimas expressões mostram que

a) Os orbitais $\{\phi_i\}$ são linearmente independentes. Com isso a condição de vínculo $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ é imediatamente satisfeita;

b) Os multiplicadores de Lagrange são elementos de uma matriz hermitiana. Uma consequência imediata é que, as Equações (4.45) são equivalentes.

As expressões deduzidas aqui são conhecidas como equações de Hartree-Fock. Foram propostas simultaneamente e independentemente por Fock e Slater. Anteriormente um conjunto de equações similares foi proposto por Hartree, mas sem a necessidade de uma função de onda anti-simetrizada.

Definindo o operador de Fock como

$$\hat{\mathbf{F}} = h_\mu + \sum_j^N (2J_j - K_j) \quad (4.47)$$

as equações de Hartree-Fock podem ser escritas como

$$\hat{\mathbf{F}}\Phi = \lambda\Phi \quad (4.48)$$

onde

$$\lambda = \begin{vmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \lambda_{1N} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \lambda_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \lambda_{N1} & \lambda_{N2} & \dots & \lambda_{NN} \end{vmatrix} \quad \text{e} \quad \Phi = [\phi_1\phi_2\dots\phi_N]. \quad (4.49)$$

De modo geral os orbitais gerados pelas equações de Hartree-Fock não são únicos. Para um particular conjunto de orbitais, outros conjuntos podem ser obtidos mediante várias transformações unitárias as quais conduzem a uma função de onda invariante mais geral. Dentre tantas transformações unitárias, tem particular relevância aquela que diagonaliza a matriz dos multiplicadores de Lagrange⁶. Com isso a forma matricial da equação de Hartree-Fock pode ser escrita como

$$\hat{\mathbf{F}}|\Phi'\rangle = \epsilon|\Phi'\rangle \quad (4.50)$$

⁶A saber,

$$\mathbf{U}^\dagger \lambda \mathbf{U} = \epsilon$$

onde ϵ é uma matriz diagonal dada por

$$(\epsilon)_{ij} = \epsilon_i \delta_{ij}.$$

onde denota-se $\Phi' = \Phi U$. É relevante mencionar que o operador \hat{F} foi definido até o momento em termos dos orbitais originais $\{\phi_i\}$ de Hartree-Fock, não em termos das funções orbitais transformadas $\{\phi'_i\}$. Contudo, isso não chega a ser um problema pois o operador de Hartree-Fock é invariante mediante uma transformação unitária⁷. A vantagem dessa particular transformação é que torna-se possível escrever as equações de Hartree-Fock na forma de uma equação de pseudo auto-valores

$$\hat{F} |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle. \quad (4.51)$$

O conjunto $\{\epsilon_i\}$ que surge da diagonalização da matriz de multiplicadores de Lagrange são comumente chamados de auto-valores de Hartree-Fock e estão associados com os orbitais de Hartree-Fock. É importante mencionar que ϵ_i não são equivalentes à energia de ordem-zero ϵ_i^0 .

Como os operadores de Coulomb e Troca dependem dos orbitais gerados pelo operador de Hartree-Fock, não é possível resolver as equações de Hartree-Fock da mesma maneira que outras (verdadeiras) equações de auto-valores. Contudo, uma alternativa é resolvê-las usando o método do campo auto-consistente (*Self-Consistent Field-SCF*). A base da metodologia consiste em escolher um conjunto de orbitais $\{\epsilon_i^0\}$ que serão então usados para construir uma aproximação de partida para os operadores de Coulomb e Troca em \hat{F} . Com isso a primeira aproximação para os orbitais é obtida resolvendo

$$\hat{F}^0 |\phi_i^1\rangle = \epsilon_i^1 |\phi_i^1\rangle \quad (4.52)$$

Os novos valores $\{|\phi_i^1\rangle\}$ são então usados para reescrever o operador de Hartree-Fock. Aproximações de n -ésima ordem podem ser usadas para obter o conjunto de orbitais $\{|\phi_i^n\rangle\}$, os quais representam um campo no qual o elétron move-se. Contudo, uma inconsistência reside no fato de que um operador \hat{F}^n tem sempre a capacidade de gerar um campo $\{|\phi_i^{n+1}\rangle\}$. Porém, espera-se que em algum ponto, o campo gerado por uma interação seja igual ao subsequente, quando isso ocorre diz-se que um campo auto-consistente foi encontrado. O conjunto final de orbitais espaciais são os orbitais otimizados usados para calcular a energia dada pela Equação (4.39).

⁷Visto que o operador h_μ não depende dos orbitais de Hartree-Fock é necessário considerar somente os operadores de Troca e de Coulomb. Para o operador de troca

$$K'_j(\mu) \phi_i(\mu) = \left\langle \phi'_j(v) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \phi'_j(v) \right\rangle \phi_i(\mu).$$

Sendo u_{ij} o elemento de matriz da transformação unitária U , temos

$$\begin{aligned} \sum_j K'_j(\mu) \phi_i(\mu) &= \left\langle \phi'_j(v) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \phi'_j(v) \right\rangle \sum_j u_{ij}^* u_{mj} \phi_i(\mu) \\ &= \sum_l K_l(\mu) \phi_i(\mu). \end{aligned}$$

Como um resultado idêntico pode ser obtido para o operador de Coulomb, tem que mediante uma transformação unitária, o operador de Hartree-Fock é invariante.

A energia de Hartree-Fock pode ser obtida indiretamente pela Equação (4.51) projetando-a no estado $|\phi_i\rangle$, então

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle. \quad (4.53)$$

Explicitando operador de Fock dado pela equação (4.47), esta última pode ser reescrita como

$$\epsilon_i = \langle \phi_i | h_\mu | \phi_i \rangle + \sum_j^N \langle \phi_i | (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle. \quad (4.54)$$

Como o auto-valor de h_μ é ϵ_i^0 , então

$$\epsilon_i = \epsilon_i^0 + \sum_j^N \langle \phi_i | (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle. \quad (4.55)$$

Adicionando ϵ_i^0 aos dois lados da equação e, levando em conta as contribuições de todos os orbitais espaciais

$$\sum_i^N (\epsilon_i + \epsilon_i^0) = 2 \sum_i^N \epsilon_i^0 + \sum_{i,j}^N \langle \phi_i | (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle. \quad (4.56)$$

O lado direito dessa equação é justamente o funcional da energia eletrônica encontrado na seção precedente. Ou seja

$$E = \sum_i^N (\epsilon_i + \epsilon_i^0). \quad (4.57)$$

Então, a energia de Hartree-Fock é dada pela soma dos auto valores ϵ_i obtidos pelo método SCF com as energia de interação dos elétrons com o núcleo.

A idéia fundamental que apóia a aproximação de Hartree-Fock é o modelo de elétrons independentes. Neste, a função de onda é escrita em termos de um produto anti-simetrizado de spin-orbitais. O modelo descreve a posição de um elétron independentemente da de outros. Na verdade, as interações geradas pelas demais partículas são representadas em termos de um campo médio. Ou seja, se admite que o movimento eletrônico não é correlacionado. Contudo, em sistemas reais está claro que o movimento eletrônico depende da posição instantânea dos demais. Assim, a energia encontrada pelo método Hartree-Fock possui um erro intrínseco, chamado de erro de correlação. A energia de correlação é definida como a diferença entre a energia exata E_{exata} não relativística do sistema e a energia obtida pelo método Hartree-Fock restrito E_{SCF}

$$E_{cor} = E_{exata} - E_{SCF} \quad (4.58)$$

Entre os métodos existentes para determinar a energia de correlação eletrônica se destaca o método de Interação de Configurações (*Configuration Interaction*-CI) [45] e a Teoria de Perturbações de Muitos Corpos (MBPT-*Many Body Perturbation Theory*) [44]. Os métodos CI e MBPT, este último na separação de Møller-Plesset (MPPT- *Møller-Plesset Perturbation Theory*) serão discutidos nas seções seguintes.

4.5 Aproximação LCAO para Sistemas de Cama das Fechadas e no Estado Fundamental

4.5.1 Considerações Iniciais

Para um sistema atômico, as equações Hartree-Fock podem ser resolvidas sem maiores problemas devido à simetria central. Contudo, sistemas moleculares são sem dúvida mais complexos de tratar via o método SCF, justamente pela pouca simetria espacial. Uma aproximação que tem tido bastante sucesso na descrição quântica de sistemas moleculares é a Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO-*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Neste tratamento, cada elétron de valência é escrito em termos de um orbital atômico (AO-*Atomic Orbital*), como descrito nas seções precedentes. A função molecular de onda completa, então é escrita em termos de uma combinação linear dos AO's sendo então chamada de Orbital Molecular (MO-*Molecular Orbital*). Essa aproximação pode matematicamente ser escrita como

$$\Phi = \sum_p \psi_p C_{pi} \quad (4.59)$$

onde ψ_p são os orbitais atômicos, sendo aqui, válida a relação de ortogonalidade

$$\langle \psi_p | \psi_p \rangle = 1. \quad (4.60)$$

Neste ponto é interessante introduzir a notação matricial

$$\boldsymbol{\psi} = [\psi_1 \quad \psi_2 \quad \dots \quad \psi_m] \quad (4.61)$$

$$\mathbf{c}_i = \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{mi} \end{pmatrix} \text{ e } \mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{m1} & C_{m2} & \dots & C_{mn} \end{pmatrix} \quad (4.62)$$

Na base $\{\psi_p\}$, o operador Hamiltoniano \hat{H} pode ser matricialmente escrito como

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{m1} & H_{m2} & \dots & H_{mn} \end{pmatrix} \quad (4.63)$$

onde os H_{pq} são seus elementos de matriz, sendo estes escritos em termos da base $\{\psi_p\}$ como

$$H_{pq} = \langle \psi_p | \hat{A} | \psi_q \rangle. \quad (4.64)$$

A Equação (4.60) é por vezes conhecida como integral de overlap. É unitária e fisicamente garante que não haverá sobreposição entre os MO's. Seus elementos de matriz são dados por

$$S_{pq} = \langle \psi_p | \psi_q \rangle. \quad (4.65)$$

Em termos das Equações (4.59) e (4.62) é possível escrever os elementos de matriz H_{pq} e S_{pq} em termos dos MO's. Ou seja

$$H_{pq} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_i \rangle = \sum_{i,j} c_i^* \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle c_j^* = \mathbf{c}_i^* \mathbf{H} \mathbf{c}_i \quad (4.66)$$

e

$$\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \sum_{i,j} c_i^* \langle \psi_p | \psi_q \rangle c_j^* = \mathbf{c}_i^* \mathbf{S} \mathbf{c}_j = \delta_{ij}. \quad (4.67)$$

Para o tratamento que será ministrado adiante é importante estender esse procedimento aos operadores de Coulomb J_{ij} e de Troca K_{ij} . Assim

$$\begin{cases} J_{ij} = \mathbf{c}_i^* \mathbf{J}_j \mathbf{c}_i = \mathbf{c}_j^* \mathbf{J}_i \mathbf{c}_j \\ K_{ij} = \mathbf{c}_i^* \mathbf{K}_j \mathbf{c}_i = \mathbf{c}_j^* \mathbf{K}_i \mathbf{c}_j \end{cases} \quad (4.68)$$

4.5.2 As Equações de Hartree-Fock-Roothaan

Definida a base matemática necessária na forma das matrizes e seus elementos é possível agora, minimizar a energia do sistema. Para um MO, o funcional da energia é edêntico à Equação (4.33)

$$E = 2 \sum_{\mu} H_{\mu} + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.69)$$

Escrevendo a última equação em termos das formas para a Hamiltoniano e dos operadores de Coulomb e Troca deduzidos na seção anterior, tem-se que

$$E = 2 \sum_{\mu} \mathbf{c}_i^* \mathbf{H} \mathbf{c}_i + \sum_{i,j} (2\mathbf{c}_j^* \mathbf{J}_i \mathbf{c}_j - \mathbf{c}_j^* \mathbf{K}_i \mathbf{c}_j) + \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\mathbf{c}_i^* \mathbf{S} \mathbf{c}_j - \delta_{ij}) = 0 \quad (4.70)$$

onde $\mathbf{c}_i^* \mathbf{S} \mathbf{c}_j - \delta_{ij}$ é apenas o vínculo que garante que não haja sobreposição de MO's. Pelo mesmo procedimento usado para minimizar a energia no método do SCF é possível chegar às expressões equivalentes

$$\mathbf{F} \mathbf{c}_i = \sum_j \mathbf{S} \mathbf{c}_j \epsilon_{ji} \text{ e } \mathbf{F}^\dagger \mathbf{c}_i^\dagger = \sum_j \mathbf{S}^\dagger \mathbf{c}_j^\dagger \epsilon_{ij} \quad (4.71)$$

onde \mathbf{F} é o operador de Hartree-Fock-Roothaan⁸ (HFR) [Equação (4.47)]. As duas expressões ao alto podem ser escritas resumidamente como

$$\mathbf{F} \mathbf{c} = \epsilon \mathbf{S} \mathbf{c} \text{ ou ainda } (\mathbf{F} - \epsilon \mathbf{S}) \mathbf{c} = 0. \quad (4.72)$$

⁸O método LCAO é por vezes chamado de método de Hartree-Fock-Roothaan (HFR), por isso, a equação de HF passa a chamar-se equação de HFR e o operador de Hartree-Fock $\hat{\mathbf{F}}$, como operador de HFR.

Deste ponto é fácil perceber que as energias de HFR podem ser agora determinadas resolvendo a equação secular

$$|\mathbf{F} - \epsilon\mathbf{S}| = 0$$

Assim os auto-vetores \mathbf{c} podem imediatamente determinados.

4.6 Método de Interação de Configurações

O método de interação das configurações (CI) baseia-se em executar um cálculo de campo autoconsistente (SCF) para determinar os orbitais moleculares (MO) ocupados e virtuais, que correspondem ao estado fundamental ($|\xi\rangle$) da molécula. Outras configurações ($|\psi_{ij\dots}^{ab\dots}\rangle$) podem ser obtidas através de excitações eletrônicas. Então, a função de onda CI para um dado estado eletrônico i é dada pela equação

$$|\psi\rangle = C_i |\xi\rangle + \sum_{i,a} C_i^a |\psi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab} |\psi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad (4.73)$$

Aqui $|\xi\rangle$ representa o determinante de referência (Slater) que contém todos os spin-orbitais S_i ocupados. Por outro lado, $|\psi_i^a\rangle$ é obtido substituindo o spin-orbital ocupado S_i pelo spin-orbital desocupado S_a . Da mesma forma, substituindo os spin-orbitais ocupados S_i e S_j pelos desocupados S_a e S_b , geram o determinante $|\psi_{ij}^{ab}\rangle$. Os demais determinantes são gerados da mesma maneira.

Os coeficientes C_i são encontrados através do método variacional, onde a energia E_i de um estado excitado não pode ser menor que a energia do estado fundamental E_0 . Matematicamente tem-se

$$E_0 \leq E_i = \frac{\langle \psi_e^i | \hat{H} | \psi_e^j \rangle}{\langle \psi_e^i | \psi_e^j \rangle}. \quad (4.74)$$

A adoção da notação matricial em que, $H_{ij} = \langle \Phi_i | \mathcal{H} | \Phi_j \rangle$, $S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$ e a substituição de ψ_e^i na equação anterior, conduzem à

$$E_i = \frac{\sum_i \sum_j C_i^* C_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j C_i^* C_j S_{ij}}. \quad (4.75)$$

As energias e as diferentes funções de onda que minimizam o estado eletrônico, podem ser encontradas aplicando então a condição de mínimo à equação anterior, com relação aos coeficientes C_i . Assim,

$$\left(\frac{\partial E_i}{\partial C_i^n} \right)_{i \neq j} = 0 \quad (4.76)$$

resultando no conjunto de equações acopladas pelo índice j

$$\sum_i [(H_{ij} - S_{ij}E_i) C_i] = 0. \quad (4.77)$$

As soluções não nulas para este conjunto de sentenças são obtidas pela equação secular

$$|H_{ij} - S_{ij}E_i| = 0. \quad (4.78)$$

Os autovalores E_i representam as energias dos estados eletrônicos. A menor delas designa a energia do estado fundamental, a seguinte fornece a energia do primeiro estado excitado e assim por diante. As energias E_i podem ser utilizadas para determinar os autovetores C_i que definem a função de onda para um dado estado eletrônico i .

O estudo do espectro eletrônico pode ser feito pela determinação das frequências e intensidades das transições eletrônicas

$$\omega_{ij} = \frac{E_j - E_i}{\hbar} \quad (4.79)$$

e

$$f = \frac{8\pi^2 m_e \omega_{ij}}{3\hbar e^2} |\mu_{ij}|^2. \quad (4.80)$$

Sendo f uma grandeza sem dimensão conhecida como força do oscilador e, μ_{ij} é o observável momento de dipolo dado por

$$\mu_{ij} = \langle \psi_i | \mu | \psi_j \rangle \quad (4.81)$$

e definido em termos do operador momento de dipolo elétrico μ .

Pode-se encontrar uma expressão fechada para a energia de correlação exata considerando a função de estado CI

$$|\psi\rangle = |\xi\rangle + \sum_{i,a} C_i^a |\psi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab} |\psi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad (4.82)$$

A equação de Schrödinger

$$\hat{H} |\psi\rangle = E_0 |\psi\rangle \quad (4.83)$$

E_0 representa a energia exata correspondente a base $|\psi\rangle$ de spin-orbitais usada. A projeção desta última equação sobre o estado de referência $|\xi\rangle$ conduz à

$$\langle \xi | \hat{H} |\psi\rangle = \langle \xi | \hat{H} |\xi\rangle + \sum_{i,a} C_i^a \langle \xi | \hat{H} |\psi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab} \langle \xi | \hat{H} |\psi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad (4.84)$$

Contudo, como $\langle \xi | \hat{H} |\xi\rangle$ é justamente a energia E_{SCF} obtida pelo método SCF, então a expressão anterior torna-se

$$E_0 = E_{SCF} + \sum_{i,a} C_i^a \langle \xi | \hat{H} |\psi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab} \langle \xi | \hat{H} |\psi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad (4.85)$$

Onde a relação de normalização $\langle \xi | \psi \rangle = 1$ foi empregada. Porém, pelo teorema de Brillouin, $\langle \xi | \hat{H} | \psi_i^a \rangle$ é nula. Adicionalmente, sabe-se pela Equação (4.25), que \hat{H} é um operador de no máximo duas partículas⁹, com isso $\langle \xi | \hat{H} | \psi_{ij\dots}^{ab\dots} \rangle$ também será nula. Implicando que interações sobre estados de tripla troca, ou de ordem superior entre spin-orbitais ocupados $S_{ij\dots}$, para spin-orbitais desocupados $S_{ab\dots}$, não darão qualquer contribuição à correlação eletrônica. Não serão nulas somente as interações $\langle \xi | \hat{H} | \psi_{ij}^{ab} \rangle$ de dupla troca entre spin-orbitais. Dessa forma, a energia de correlação torna-se

$$E_{cor} = E_0 - E_{SCF} = \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} C_{ij}^{ab} \langle \xi | \hat{H} | \psi_{ij}^{ab} \rangle \quad (4.86)$$

4.7 Teoria de Perturbação Møller-Plesset

4.7.1 Considerações Iniciais

Métodos perturbativos encontram-se entre os métodos de aproximação mais comuns usados em problemas de física matemática e mecânica quântica. Frequentemente, por exemplo, a estrutura do hamiltoniano não permite resolver exatamente a equação de Schrödinger. Neste caso, costuma-se recorrer à métodos aproximativos, como o método Wentzel - Kramers - Brillouin (WKB) [50] e a teoria das perturbações, mais comumente conhecida como teoria das perturbações Rayleigh-Schrödinger [55]. Contudo, a única restrição é que a energia gerada pela perturbação seja muito fraca, quando comparada ao sistema livre de perturbações. Por exemplo, em um átomo com N elétrons, livre da influencia de campos (elétricos e ou magnéticos), a perturbação pode ser representada pela interação Coulombiana entre elétrons. Está claro que a energia eletrostática, representada pela interação núcleo-elétron (sistema não perturbado) é muito maior que a energia proveniente das interações elétron-elétrons (perturbado). Essa idéia é válida, mesmo na presença de campos, contudo, desde que estes sejam pouco intensos. A idéia central por trás das teorias perturbativas, consiste em usar a solução não perturbada já existente, encontrar uma correção e com isso melhorar a aproximação [49, 51].

O problema estacionário não perturbado, o qual pode ser completamente resolvido é

$$\hat{H}_0 | \psi^0 \rangle = E_n^0 | \psi^0 \rangle \quad (4.87)$$

onde E_n^0 e $| \psi^0 \rangle$ representam respectivamente os auto-valores e os auto-estados do sistema não perturbado. Então a equação mais geral a ser resolvida é

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \right) | \psi \rangle = E_n | \psi \rangle \quad (4.88)$$

⁹Essa propriedade é garantida pelo operador $\sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}}$, que representa a interação de Coulomb entre dois elétrons.

Para contruir as correções geradas por \hat{V} nos auto-estados e nas auto-energias do sistema, se deve propor soluções em séries de potências da constante λ^m , onde m indica apenas a ordem da correção [46]. Desse modo

$$|\psi\rangle = \sum_m \lambda_n^m |\psi_n^m\rangle \quad \text{e} \quad E_n = \sum_m \lambda_n^m E_n^m. \quad (4.89)$$

Aqui E_n^m representa a m -ésima correção de energia para o n -ésimo auto-valor. Da mesma forma, $|\psi_n^m\rangle$ discrimina a m -ésima correção para o n -ésimo auto-estado. Em particular, correções de primeira e segunda ordem para a energia são dadas por [47]

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | \hat{V} | \psi_n^0 \rangle \quad \text{e} \quad E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_n^0 | \hat{V} | \psi_m^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (4.90)$$

4.7.2 Separação de Møller-Plesset

Quanto à sistemas de muitos corpos, como é o caso de sistemas eletrônicos, normalmente é utilizada a MPPT [43] que se baseia na aproximação de Rayleigh-Schrödinger. Contudo, no tratamento MPPT o Hamiltoniano não perturbado é considerado como a soma dos operadores de Fock $\hat{F}(\mu)$

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu} \hat{F}(\mu) \quad (4.91)$$

onde a soma é executada sobre todos os μ elétrons. Se explicitarmos a equação (88), a expressão anterior torna-se

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu} h(\mu) + \sum_{\mu} \sum_j [2J_j(\mu) - K_j(\mu)]. \quad (4.92)$$

Com isso, a perturbação \hat{V} é escrita como

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_{\mu} h(\mu) + \sum_{\mu} \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} - \sum_{\mu} \hat{F}(\mu) = \sum_{\mu} \left[\sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} - V^{HF}(\mu) \right] \quad (4.93)$$

onde

$$V^{HF}(\mu) = \sum_j [2J_j(\mu) - K_j(\mu)]. \quad (4.94)$$

A escolha da soma de operadores de Fock como o Hamiltoniano não perturbado foi feita pela primeira vez por C. Møller e M. S. Plesset [48]. Sendo \hat{H}_0 o operador de Fock, então $|\psi^0\rangle$ é o auto-estado de Hartree-Fock $|\xi\rangle$ e também, E_n^0 é a soma das

energias dos orbitais encontrados com o método SCF. Para garantir a unicidade da solução da equação de Schrödinger com Hamiltoniano perturbado [Equação (4.88)], utiliza-se a relação de normalização $\langle \xi | \psi \rangle = 1$.

Então, o caso particular da correção de primeira ordem para a energia E_0^1 , no estado fundamental tem-se pela Equação (4.80)m

$$E_0^1 = \langle \xi | \hat{V} | \xi \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\mu} \langle \xi | V^{HF}(\mu) | \xi \rangle. \quad (4.95)$$

Então, até a primeira ordem, a aproximação perturbativa para a energia fica

$$E_0 = E_0^0 + E_0^1 = \sum_1 \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\mu} \langle \xi | V^{HF}(\mu) | \xi \rangle = E_{SCF}. \quad (4.96)$$

Isso mostra que até a primeira ordem, o método SCF fornece a solução exata. Assim, a correlação eletrônica deve ser considerada a partir da segunda ordem. Ou seja,

$$E_{cor} = E_0^2 + E_0^3 + \dots \quad (4.97)$$

Adicionalmente, convém lembrar que $|\psi\rangle$ é uma função de onda para N elétrons, sendo escrita em termos de seus spin-orbitais. Ou seja,

$$|\psi\rangle = |\xi\rangle + \sum_{i,a} C_i^a |\psi_i^a\rangle + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab} |\psi_{ij}^{ab}\rangle + \dots \quad (4.98)$$

Contudo, o teorema de Brillouin diz que configurações mono-excitadas $|\psi_i^a\rangle$ não interagem com o estado de referência $|\xi\rangle$. Ou seja,

$$\langle \psi_i^a | \hat{H}_0 | \xi \rangle = 0. \quad (4.99)$$

Ou seja, se forem utilizadas apenas excitações simples

$$|\psi\rangle = |\xi\rangle + \sum_{i,a} C_i^a |\psi_i^a\rangle \quad (4.100)$$

a matriz Hamiltoniana será

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \langle \xi | \hat{H} | \xi \rangle & 0 \\ 0 & \langle \psi_i^a | \hat{H} | \psi_j^b \rangle \end{pmatrix} \quad (4.101)$$

sendo sua menor raiz dada por

$$E_{HF} = \langle \xi | \hat{H} | \xi \rangle. \quad (4.102)$$

Com isso, excitações simples não alteram a energia obtida com o método SCF para o estado de referência. Correções serão incluídas apenas a partir de excitações duplas $|\psi_{ij}^{ab}\rangle$.

Por outro lado, \hat{H} e V^{HF} também são operadores de duas partículas, então substituições triplas e de ordem mais alta, não contribuem à energia de correlação. Todos os cálculos ab initio envolvendo MPPT foram realizados com correções de energia até segunda ordem, no caso MP2. Nesse caso particular

$$E_{cor} = E_0^2. \quad (4.103)$$

Então, usando a correção de segunda ordem E_0^2 para energia dada por 4.80, tem-se finalmente

$$E_{cor} = \sum_{\substack{i \neq a \\ a \neq b}} \frac{|\langle \psi_{ij}^0 | \hat{V} | \psi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a + \epsilon_b}. \quad (4.104)$$

Parte II

Sistemas Estudados

Capítulo 5

2,3-dimetil tieno[3,4-b]pirazina

As propriedades eletrônicas e ópticas inerentes a polímeros conjugados (CPs - *Conjugated Polimers*) são consideradas de fundamental importância na modelagem de dispositivos com aplicabilidade tecnológica. Entre tais aplicações pode-se citar o uso de CPs na construção de baterias, sensores, dispositivos eletrônicos, LEDs e FETs. Outro fator que confere aos CPs grande uso na ciência de materiais, corresponde ao fato de suas propriedades eletrônicas poderem ser diretamente alteradas via síntese molecular.

O 2,3-di(R) tieno[3,4-b]pirazina (THP) mostrado na Fig. 5.1a é um particular sistema usado na produção de polímeros de baixo gap [13]. Partindo deste outros sistemas moleculares usados na produção de redes poliméricas podem então ser obtidos apenas substituindo o radical R por outros grupos funcionais, como por exemplo o metil ($-\text{CH}_3$). A Fig. 5.1c mostra uma rede polimérica obtida simplesmente agregando um dos derivados do THP.

Neste capítulo são mostrados resultados teóricos obtidos em acetonitrila para um dos derivados do THP, no caso o 2,3-dimetil tieno[3,4-b]pirazina (DTP) cuja estrutura pode ser avaliada na Fig. 5.1b. Relevantes propriedades eletrônicas de dispositivos moleculares como momento de dipolo e polarizabilidade são obtidas usando um procedimento novo e sistemático conhecido como Configuração Eletrostática Estatisticamente Convergente (ASEC - *Average Statistically Electrostatic Configuration*) [14] acoplado a métodos *ab initio*. Contudo, a principal motivação para este trabalho reside no esclarecimento da natureza das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ localizadas na banda de mais baixas energias do espectro de absorção[13]. Quanto às transições eletrônicas, estas foram investigadas considerando tanto métodos semi-empíricos quanto a teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*).

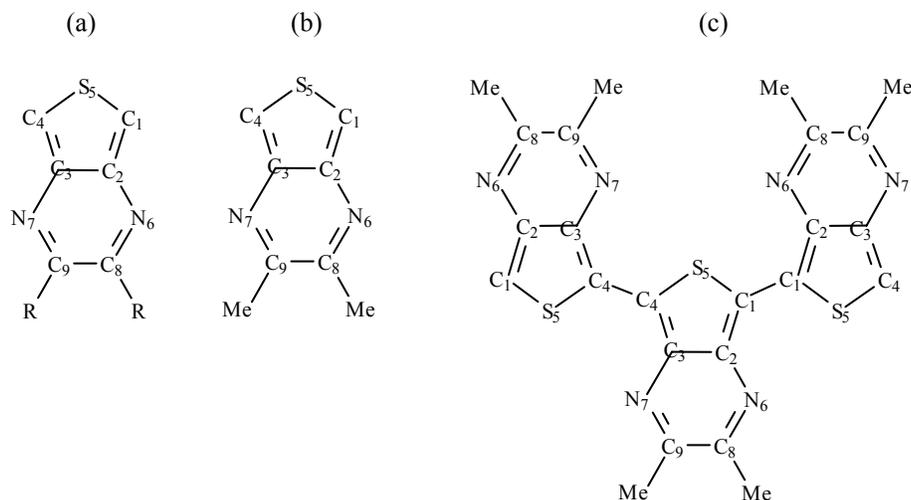


Figura 5.1: (a) 2,3-di(R) tieno[3,4-b]pirazina (THP), (b) 2,3-dimetil tieno[3,4-b]pirazina (DTP) e (c) corresponde a uma rede polimérica conjugada obtida agregando moléculas de DTP.

5.1 Configuração Eletrostática Média do Solvente (ASEC)

O sistema líquido composto por uma molécula de DTP diluída em 600 acetonitrilas foi construído através de simulações clássicas de Monte Carlo no ensemble NpT, à condições normais de temperatura e pressão (298.15 K e 1 atm). O sistema é então confinado em uma caixa cúbica, cuja as dimensões são livres para flutuar de modo a obter uma densidade média $\langle \rho \rangle$. As interações intermoleculares foram descritas associando os potenciais de Lennard-Jones e Coulomb, sendo ainda tais interações limitadas por um raio de corte dado por metade do comprimento da caixa. Para a acetonitrila, os parâmetros potenciais σ_i , ε_i e q_i , bem como a geometria molecular foram extraídos de modelos já estabelecidos [63, 64]. Quanto ao DTP, sua geometria foi obtida usando o funcional densidade B3LYP, sendo o sistema descrito pelo conjunto de funções base cc-pVTZ [65]. Quanto aos parâmetros potenciais, somente σ_i e ε_i foram obtidos da OPLS (Optimized Parameters for Liquid Simulations), este proposto por Jorgensen e colaboradores [23]. Já o conjunto de cargas atômicas foi obtido considerando teoria das perturbações MP2 e, o conjunto de funções base aug-cc-pVDZ [65], onde as cargas foram ajustadas de acordo com o procedimento Merz-Singh-Kollman [66, 67]. Tanto as geometrias do DTP e acetonitrila, quanto seus parâmetros potenciais podem ser avaliados na Tabela 6.1.

Em processos de amostragem, como o método Monte Carlo, todas as propriedades eletrônicas são obtidas através de médias tomadas sobre configurações estatisticamente decorrelacionadas de um dado ensemble. Tal média, como já foi citado, pode

Tabela 5.1: Parâmetros de energia e distância adotados na descrição de interações intermoleculares para o DTP e o modelo usado para acetonitrila [64]. Geometria do DTP obtida usando teoria do funcional da densidade (B3LYP/cc-pVTZ).

Ligações	r (Å)	Ângulos	θ ($^\circ$)	Sítios	ε (kcal/mol)	σ (Å)	q ($ e $)
DTP							
S ₅ -C ₁	1.710	C ₄ -S ₅ -C ₁	90.0	S	0.2500	3.550	-
C ₁ -C ₂	1.380	S ₅ -C ₁ -C ₂	110.3	C ₁	0.0760	3.550	-
C ₂ -C ₃	1.440	C ₁ -C ₂ -C ₃	112.7	H, HC	0.0300	2.420	-
C ₂ -N ₆	1.370	C ₂ -C ₃ -N ₆	126.2	C ₂	0.0660	3.500	-
N ₆ -C ₈	1.300	C ₃ -N ₆ -C ₈	116.6	N	0.1700	3.250	-
C ₈ -C ₉	1.460	N ₆ -C ₈ -C ₉	122.2	C ₈	0.0660	3.500	-
C ₈ -Me	1.500	N ₆ -C ₈ -Me	117.6	C, RMe	0.0660	3.500	-
-	-	-	-	H, RMe	0.0300	2.500	-
NC-CH ₃							
C-H	1.087	H-C-C	109.8	C, RMe	0.0998	3.00	-0.577
C-C	1.460	-	-	C, CN	0.0998	3.40	0.488
C-N	1.170	-	-	N	0.0998	3.30	-0.514
H-H	1.771	-	-	H, RMe	0.0200	2.20	0.201

ser obtida tomando

$$\langle A \rangle_{esn} = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l A_i. \quad (5.1)$$

Onde A_i corresponde a um dado observável e l , ao tamanho da cadeia de configurações. Para a obtenção de médias convergidas, configurações correlacionadas em aproximadamente 15% foram usadas. A convergência para cada observável é obtida, na maioria dos casos, submetendo configurações pouco correlacionadas a cálculos de mecânica quântica. Em alguns casos, as propriedades médias são obtidas com um número da ordem de 100 configurações. Contudo, trata-se de um número relativamente pequeno se for levado em conta que o espaço configuracional é infinito.

Recentemente S. Canuto e colaboradores vem obtendo excelentes resultados propondo uma metodologia alternativa para a obtenção das propriedades ópticas e eletrônicas de sistemas líquidos [63], considerando um número ainda menor de configurações. O processo pode ser entendido se for considerado que ao fim de cada simulação clássica, várias configurações estatisticamente descorrelacionadas são obtidas. Contudo, em cada estrutura, as moléculas do solvente são então tratadas como um arranjo de cargas pontuais. A idéia principal reside em investigar como esse arranjo de cargas polariza o soluto. Normalmente para se obter essa informação, o próximo passo seria submeter cada configuração a tratamento quântico. Contudo, uma única configuração representativa pode ser obtida [14]. Tal arranjo pode ser

gerado sobrepondo todas as configurações, adicionando-as coordenada à coordenada e, por meio da equação acima gerar uma coordenada média. O efeito das cargas pontuais sobre o soluto é então calculado considerando apenas uma única estrutura.

Por fim, após obtido o novo rearranjo de cargas para o soluto, uma nova simulação é então executada. Finalmente, o processo é repetido até que para um dado observável, as medidas efetuadas ao fim de cada simulação converjam para um dado valor. Essa metodologia é conhecida como ASEC (Average Statistically Electrostatic Configuration) [14]. É importante perceber que, embora o ASEC permita reduzir drasticamente o custo computacional, qualquer informação inerente à propriedades estatísticas, como desvio padrão e o erro estatístico, agora não podem mais ser consideradas.

5.2 Cálculos Quânticos

5.2.1 Momento de Dipolo e Polarizabilidade

O momento de dipolo para uma molécula de DTP isolada (0.818 D) foi obtido usando teoria de perturbação MP2, sendo aug-cc-pVDZ o conjunto de funções bases. A escolha de método *ab initio* para descrição das propriedades elétricas tem fundamento no fato de que em ambiente líquido, o momento de dipolo de um dado sistema tende a aumentar pelo menos 25%, devido claro, à polarização exercida pelo meio. Assim é conveniente ajustar as cargas para o potencial coulombiano, usando uma aproximação quântica que forneça um valor próximo do esperado em fase líquida.

Terminada a primeira simulação clássica, onde foram usadas cargas ajustadas considerando o DTP isolado, um novo ajuste no potencial eletrostático com o solvente descrito em termos de cargas pontuais é então feito. Em particular, para o sistema DTP diluído em acetonitrila, considerando uma distância radial $R_c = 12 \text{ \AA}$, 190 moléculas de solvente foram encluídas como cargas pontuais.

O processo é então repetido até que a convergência para momento de dipolo seja alcançada, como pode ser visto na Fig. 5.2. Foram necessários somente três ajustes para obter o valor convergido de 1.164 D para o momento de dipolo. Note que o acréscimo no momento de dipolo causado pela polarização exercida pelo solvente representa aproximadamente 42.2% de seu valor isolado.

Também a polarizabilidade, outra importante propriedade elétrica dada por

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}), \quad (5.2)$$

pode ser facilmente obtida usando o procedimento ASEC. Para esse sistema, utilizando o mesmo nível de cálculos de mecânica quântica (MP2/aug-cc-pVDZ) aplicado à descrição do momento de dipolo, as componentes $\alpha_{xx} = 196.2$, $\alpha_{yy} = 124.4$ e $\alpha_{zz} = 77.5$ do tensor de polarizabilidade foram então obtidas. Usando então a

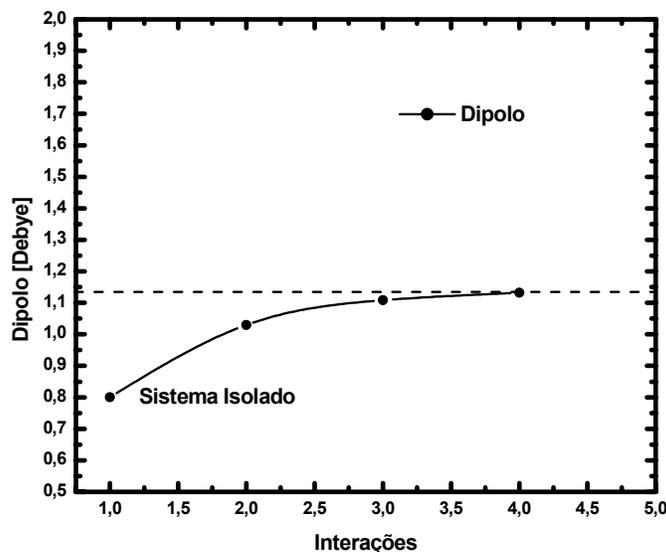


Figura 5.2: O momento de dipolo médio (1.16 D) foi obtido com apenas três cálculos de mecânica quântica (MP2/aug-cc-pVDZ) sendo as cargas ajustadas usando o processo proposto Merz-Singh-Kollman. Note que a polarização do solvente em relação ao soluto representa um aumento de 42.2 % no momento de dipolo em relação ao sistema isolado (0.82 D).

Eq.(5.2), a polarizabilidade média é então dada por $\langle\alpha\rangle = 132.7 a_0^3$. Os resultados referentes às propriedades eletrônicas podem ser melhor analisados na Tabela 6.2.

5.2.2 Estrutura do Sistema Líquido

As funções de distribuição radial (RDF - *Radial Distribution Functions*) são um modo seguro de obter informações sobre a estrutura de sistemas líquidos, ou seja, como as moléculas do solvente se distribuem em torno do soluto. RDFs podem ser obtidas empiricamente, usando técnicas de espalhamento de neutrons ou difração de raios x, ou mesmo teoricamente, através do potencial de interação.

A Fig. 5.4 mostra duas diferentes RDFs. A linha tracejada representa a RDF tomada do centro de massa do soluto ao centro de massa do solvente (G_{CM}). É fácil notar a existência de duas bem definidas camadas de solvatação, sendo a primeira camada inicia à 3.09, tem um máximo em 5.21, terminando em 6.05 Å. Integrando esfericamente $G_{CM}(r)$ até seus limites, 9 acetonitrilas foram encontradas. Já a segunda camada de solvatação tem um máximo à 7.33 Å terminando em 8.54 Å, onde 30 acetonitrilas são encerradas. Ao contrário da água, a acetonitrila é um

Tabela 5.2: Momento de dipolo obtido para o DTP isolado e para cada interação usando o procedimento ASEC. Polarizabilidade média, suas componentes e as cargas eletrônicas obtidas após a convergência do momento de dipolo.

Momento de Dipolo (D)	Polarizabilidade (a_0^3)	Átomo	$q_i(e)$
Isolado	0,8002	S	0.157528
1º Interação	1,0295	N	-0.636071
2º Interação	1,1086	C ₂	0.365268
3º Interação	1,1318	C ₈	0.426703
		C, CH3	-0.414567
		H, CH3	0.114185
		C, CH	-0.458290
		H, CH	0.270953

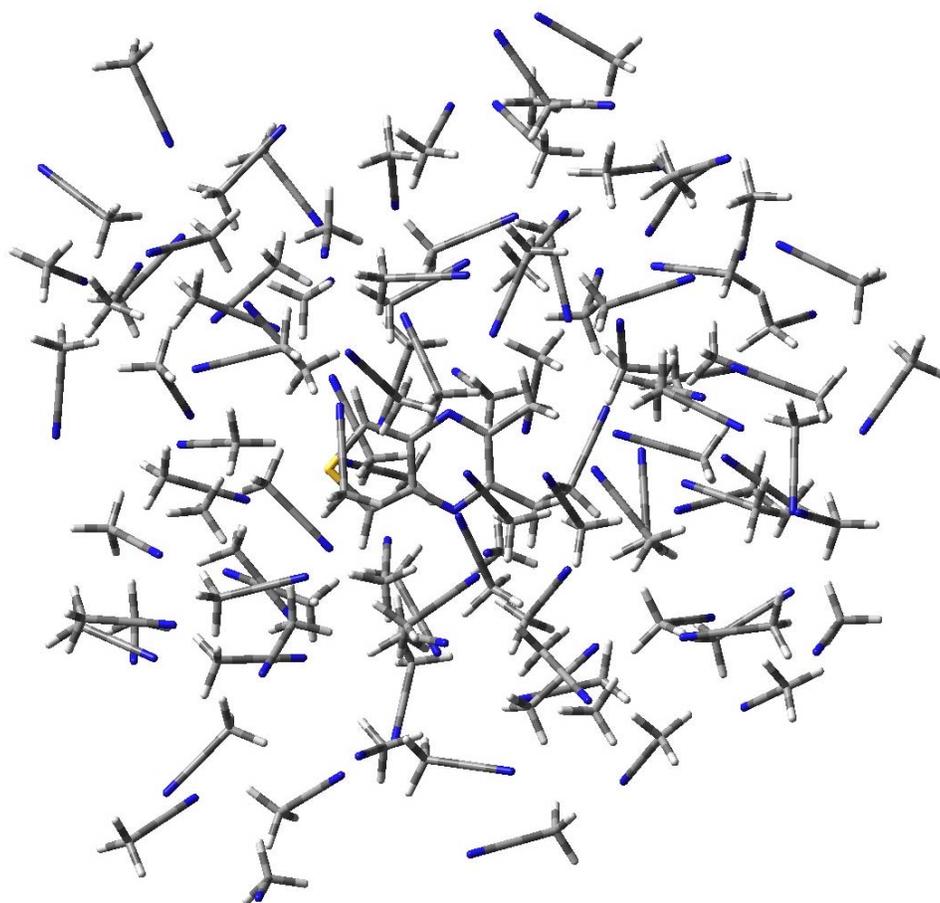


Figura 5.3: Típica configuração Monte Carlo gerada para o DTP envolto pelas 74 acetonitrilas, obtidas integrando a função de distribuição radial de primeiros vizinhos de 4.29 Å à 7.80 Å .

solvente conhecido justamente por não formar aglomerados fortemente ligados. Na RDF essa característica se reflete diretamente no fato de micro camadas contendo poucas moléculas de acetonitrila não terem sido observadas. A presença dessas micro camadas de solvatação, sugere a formação de ligações mais fortes, como pontes de hidrogênio.

As mesmas características com relação à estrutura líquida são observadas usando a RDF de todos os primeiros vizinhos $G_{viz}(r)$, Fig. 5.4. Novamente duas camadas bem definidas podem ser observadas. Contudo, para primeira camada de solvatação inicia à 1.73 Å, com máximo em 2.64 Å e finda à aproximadamente 4.29 Å. Para a segunda camada tem um máximo em 6.33 Å e termina próximo à 7.80 Å. Integrando esfericamente nos limites de ambas as camadas, 22 e 74 acetonitrilas são observadas compondo a primeira e segunda camadas de solvatação, respectivamente. A Tabela 6.3 resume todas as informações inerentes à RDFs e suas camadas de solvatação. A Fig.5.3 mostra uma típica configuração Monte Carlo ferada para uma molécula de DTP envolta por todas as acetonitrilas contidas na segunda camada de solvatação, esta obtida considerando a RDF de primeiros vizinhos.

5.2.3 Transições Eletrônicas

Em 2004, Rasmussen e colaboradores investigaram a influência de diversos solventes orgânicos sobre os espectros de absorção e emissão de derivados do THP [13]. Para tais componentes, uma larga banda com baixa força do oscilador (OS - *Oscillator Strength*) e, aproximadamente centrada à 350 nm foi detectada no espectro de absorção. Contudo, a natureza dessa transição não pôde ser satisfatoriamente identificada. Considerando apenas que $n \rightarrow \pi^*$ não foram identificadas em derivados de tiofeno [68], Rasmussen então supôs que esta transição só poderia corresponder a uma fraca transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ou a uma intensa transição $n \rightarrow \pi^*$.

Para esclarecer e entender a natureza das transições eletrônicas, os espectros de absorção do DTP isolado e em ambiente líquido foram investigados. Curiosamente, na região de baixas energias de absorção, duas diferentes transições foram encontradas sobrepondo-se.

Para o DTP isolado, o método semi-empírico INDO/S-CI mostrou uma fraca transição $n \rightarrow \pi^*$ localizada aproximadamente à 400.5 nm, sobrepondo-se a uma intensa transição $\pi \rightarrow \pi^*$ localizada à 410.1 nm. Em ambiente líquido as mesmas

Tabela 5.3: Limites e número coordenado N de moléculas de acetonitrila encontrados para a primeira e segunda camadas de solvatação, considerando ambas as funções de distribuição radiais de centro de massa e primeiros vizinhos.

RDF	1 ^a Camada				2 ^a Camada			
	Início	Máximo	Fim	N	Início	Máximo	Fim	N
Centro de Massa	3.09	5.21	6.05	9	6.05	7.33	8.54	30
Primeiros vizinhos	1.73	2.64	4.29	22	4.29	6.33	7.80	74

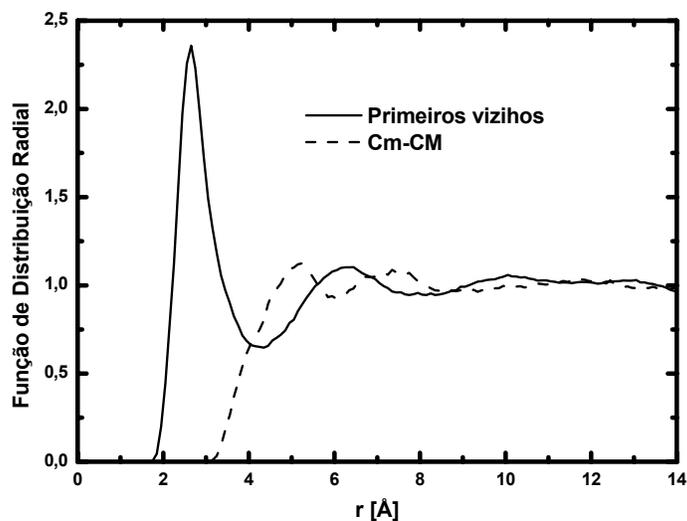


Figura 5.4: A linha contínua mostra a RDF considerando uma molécula de DTP e todos os seus primeiros vizinhos. Compondo a 1^a e 2^a camadas de solvatação, respectivamente 22 e 74 acetonitrilas foram encontradas. A linha tracejada mostra a RDF tomada do centro de massa do soluto ao centro de massa do solvente. Nesta, 9 e 30 acetonitrilas foram encontradas na 1^a e 2^a camadas de solvatação

transições foram novamente encontradas a 396.6 nm e 414.1 nm, respectivamente. Sendo que como esperado para as transições $n \rightarrow \pi^*$, um desvio para o azul é verificado e, um desvio para o vermelho é indentificado para a excitação $\pi \rightarrow \pi^*$.

Embora os resultados obtidos com a parametrização INDO/S-CI tenham fornecido uma idéia quantitativa das transições nessa faixa do espectro, os valores encontrados diferem consideravelmente das predições experimentais. Assim, a absorção também foi estudada segundo a teoria do funcional da densidade, usando os funcionais PBE, B3LYP e B3P86 e o conjunto de funções bases aug-cc-pVDZ.

Os resultados obtidos usando esse nível de cálculos foram bastante similares. Para o sistema isolado, considerando os resultados obtidos pelo funcional B3LYP, a energia de transição $n \rightarrow \pi^*$ corresponde à 367.1 nm. Em acetonitrila, essa transição corresponde a 360.6 nm. Em concordância com o método INDO/S-CI, um shift para azul é então verificado. Quanto à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, os valores obtidos para os sistemas isolado e em ambiente líquido, correspondem à 351.9 nm e 351.1 nm, respectivamente.

Os resultados obtidos para as transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ usando tanto a parametrização semi-empírica, quanto a teoria do funcional da densidade podem ser melhor observados nas tabelas 5.4 e 5.5. Sendo também possível notar que as

Tabela 5.4: Valores obtidos para a transição eletrônica $n - \pi^*$ encontrada na banda de mais baixas energias do espectro de absorção. O conjunto de funções aug-cc-pVDZ foi usado junto à teoria do funcional da densidade.

	Isolado		ASEC		Shift
	$n \rightarrow \pi^*$	OS	$n \rightarrow \pi^*$	OS	
PBE	360.84	0.0016	354.75	0.0017	-6.09
B3LYP	367.07	0.0015	360.63	0.0016	-6.44
B3P86	369.71	0.0015	363.24	0.0016	-6.17
INDO/S-CI	400.50	0.0110	396.60	-	-3.90

transições $n \rightarrow \pi^*$ são mais sensíveis à influência do meio, sofrendo assim maior desvio quando comparadas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$. A Fig. 5.5 mostra os orbitais n , π e π^* envolvidos nas transições estudadas, estes obtidos usando o funcional B3LYP.

Tabela 5.5: Valores obtidos para a transição eletrônica $\pi - \pi^*$, também localizada na banda de mais baixas energias do espectro de absorção. São apresentados resultados obtidos através da parametrização semi-empírica INDO/S-CI, assim como pela teoria do funcional da densidade, usando o conjunto de funções bases aug-cc-pVDZ..

	Isolado		ASEC		Shift
	$\pi \rightarrow \pi^*$	O.S.	$\pi \rightarrow \pi^*$	O.S.	
PBE	342.78	0.0261	341.82	0.0253	-0.96
B3LYP	351.96	0.0245	351.15	0.0238	-0.81
B3P86	350.21	0.0242	349.41	0.0234	-0.80
INDO/S-CI	410.10	0.1480	414.10	-	4.00

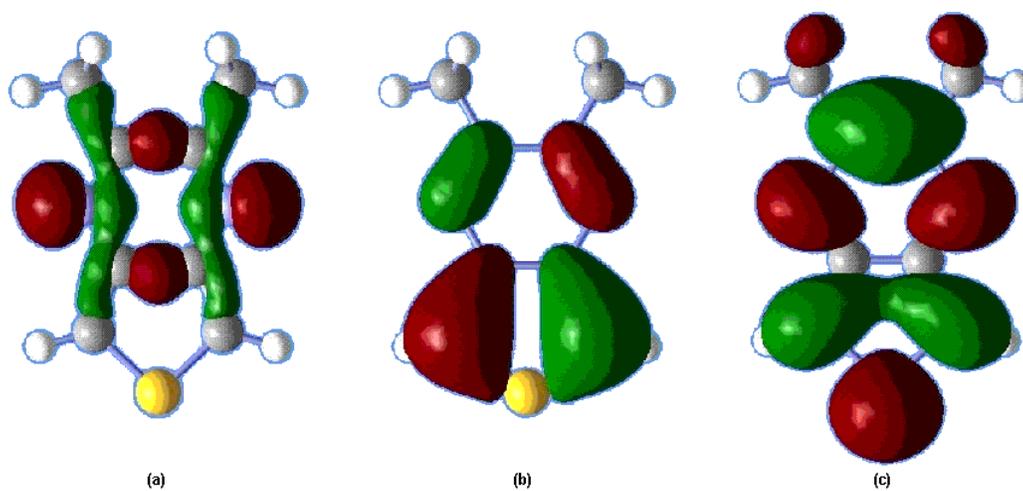


Figura 5.5: Orbitais moleculares de fronteira n (a), π (b) e π^* (c) obtidos para o DTP.

Capítulo 6

Alaranjado de Metila

6.1 Simulação Monte Carlo

Geometrias de mínima energia para as formas moleculares zwitteriônicas e catiônicas mostradas na Fig.6.1 foram otimizadas segundo a teoria do funcional densidade por meio do funcional B3LYP [40, 41], sendo o sistemas moleculares descritos pelo conjunto de funções bases polarizadas 6-31G*. Nesta etapa, usando o procedimento CHELPG [62], também foram determinadas as cargas correspondentes às nuvens eletrônicas em torno de cada sítio atômico.

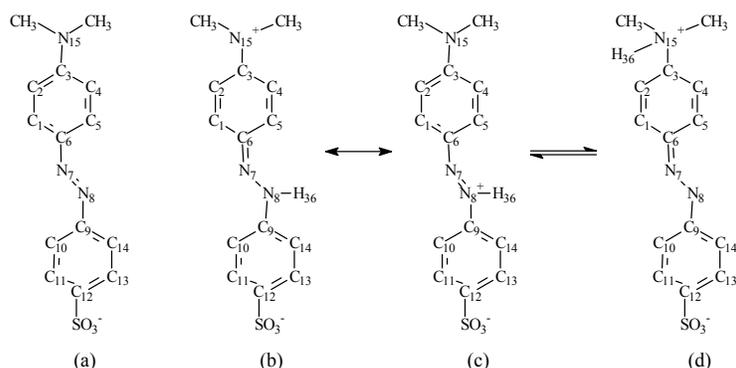


Figura 6.1: Formas investigadas do Alaranjado de Metila: (a) forma alcalina e, suas estruturas zwitteriônicas, (b) quinina diimina, (c) ozônica e (d) tautômérica.

A Tabela 5.1 mostra as geometrias obtidas para as quatro formas investigadas do alaranjado de metila. Sobre as estruturas ácidas, quinina e ozônica, figuras 6.1b e 6.1c, respectivamente, convém notar que as geometrias obtidas são essencialmente as mesmas. A explicação é simples se for considerado que essas formas são ressonantes em ambiente líquido. Ou seja, estas são geradas dependendo das interações elétricas soluto-solvente. Dependendo da orientação do solvente, a formação de uma ou outra

estrutura geométrica do soluto poder ser favorecida, por isso não há como obter essas geometrias isoladamente.

Canuto e colaboradores vem propondo um método para obter essas geometrias [70], por meio de otimizações sucessivas mediante a presença de uma carga pontual positiva, como por exemplo um próton, localizado próximo ao sítio mais negativo da molécula, no caso, o sítio RSO_3 . Nesse caso, a mudança de uma geometria para outra é medida considerando a variação nos comprimentos de ligação (BLA - *Bond Length Alternation*), nesse caso específico, os comprimentos as serem considerados seriam:

$$\text{BLA} = r(\text{C}_6\text{-N}_7) - r(\text{N}_7\text{-N}_8). \quad (6.1)$$

Começando pela estrutura 6.1b, nota-se facilmente que o parâmetro BLA representa um número negativo. Otimizando o sistema e diminuindo sistematicamente a distância D entre o próton e o grupo RSO_3 , o parâmetro BLA torna-se positivo e, desse modo, tem-se a geometria 6.1b. Obtida essa estrutura, os efeitos de solvente podem então ser inferidos mediante simulações computacionais.

Contudo, observando a Tabela 5.1 é possível notar comparando os comprimentos $\text{-N}_7\text{-N}_8\text{-}$ nas estruturas 6.1b, 6.1c e 6.1d. Note que para a estrutura (c), esse comprimento de ligação tem de ser maior o mesmo comprimento na estrutura (d), enquanto que para a geometria (b), esse mesmo comprimento de ligação tem de ser pelo menos da mesma ordem de (d). Observando a Tabela 5.1, se nota que a ligação $\text{-N}_7\text{-N}_8\text{-}$ em (c) é maior quando comparado com seu valor em (d). Isso nos leva a concluir que as otimizações das formas quimina e ozônicas em fase gasosa conduzem ambas à estrutura ozônica. Assim, o procedimento s-MC/QM foi aplicado somente às formas alcalina, ozônica e tautomérica do alaranjado de metila.

As interações inter-moleculares foram descritas pelos potenciais de Lennard-Jones e Coulomb, com três parâmetros potenciais (ε_i , σ_i e q_i) para descrever cada átomo i . Na descrição da molécula de água foi usado o potencial SPC (*Simple Point Charge*) desenvolvido por van Gunsteren e colaboradores [38]. Para o MO, os parâmetros potenciais foram extraídos da OPLS All Atom Force Field (*Optimized Parameters for Liquid Simulation*) desenvolvida por Jorgensen e colaboradores [23]. A Tabela 5.2 mostra os parâmetros usados nas simulações.

Todas as estruturas foram geradas pelo programa DICE [27] à temperatura 298.15 K e 1 atm. Devido à forma alongada do MO, optou-se por uma caixa de dimensões 65, 25 e 25 Å, sendo as interações intermoleculares limitadas pelo raio de corte $r_c = 12.5$ Å. A Fig. 6.2 mostra uma típica caixa usada nas simulações da forma alcalina do MO.

As densidades médias foram obtidas termalizando os sistemas no ensemble NpT , onde 7×10^{10} passos MC foram executados. Configurações geradas no equilíbrio foram obtidas após a execução de mais 8×10^9 passos MC no ensemble NVT . Ao fim das simulações, obtivemos 800 configurações para cada sistema. Entretanto, configurações sucessivas guardam muita informação das anteriores. Contudo a média convergida pode ser obtida por um número menor de configurações, desde que estas estejam suficientemente decorrelacionadas. Configurações com essas características

Tabela 6.1: Geometrias para as formas do Alaranjado de Metila obtidas através do funcional densidade B3LYP e bases de Pople (6-31G), incluindo uma função de polarização explícita.

Ligações	Alcalina	Quimina	Ozônica	Tautomérica
C ₁ -C ₂	1.3897	1.3761	1.3761	1.3881
C ₂ -C ₃	1.4132	1.4237	1.4237	1.3960
C ₃ -C ₄	1.4177	1.4284	1.4284	1.3970
C ₃ -N ₁₅	1.3892	1.3633	1.3633	1.4912
N ₁₅ -C ₁₆	1.4484	1.4604	1.4604	1.5091
N ₁₅ -C ₁₇	1.4488	1.4602	1.4602	1.5091
C ₄ -C ₅	1.3859	1.4602	1.3762	1.3857
C ₅ -C ₆	1.4060	1.4200	1.4200	1.4140
C ₁ -C ₆	1.4007	1.4169	1.4169	1.4107
C ₆ -N ₇	1.4125	1.3680	1.3680	1.3965
N ₇ -N ₈	1.2676	1.2830	1.2830	1.2850
N ₈ -C ₉	1.4074	1.3921	1.3921	1.3753
C ₉ -C ₁₀	1.4104	1.4096	1.4096	1.4213
C ₉ -C ₁₄	1.4052	1.4098	1.4098	1.4163
C ₁₃ -C ₁₄	1.3912	1.3830	1.383	1.3830
C ₁₂ -C ₁₃	1.3977	1.4037	1.4037	1.4033
C ₁₁ -C ₁₂	1.4049	1.4098	1.4098	1.4126
C ₁₀ -C ₁₁	1.3865	1.0873	1.3811	1.3777
S-C ₁₂	1.8230	1.8142	1.8142	1.8160
S-O ₁₉	1.4867	1.4810	1.4810	1.4826
S-O ₂₀	1.4872	1.4875	1.4875	1.4811
S-O ₂₁	1.4866	1.4796	1.4796	1.4869
Ângulo Diedral				
C ₂ -C ₃ -N ₁₅ -C ₁₆	-0.0948	0.0119	0.0117	64.1540

Tabela 6.2: Parâmetros de energia e distância usados nas simulações Monte Carlo das diferentes formas do alaranjado de metila e o potencial SPC de três sítios atômicos para água.

Sítio	Alcalina		Quimina		Tautomérica		Sítio	Água		
	ϵ	σ	ϵ	σ	ϵ	σ		ϵ	σ	q
N ₇	0.170	3.250	0.170	3.250	0.170	3.250	O	0.155	3.165	-0.82
N ₈	0.170	3.250	0.170	3.250	0.170	3.250	H	0.000	0.000	0.41
N ₁₅	0.170	3.250	0.170	3.250	0.170	3.250				
S	0.250	3.550	0.250	3.550	0.250	3.550				
O	0.210	2.960	0.210	2.960	0.210	2.960				
C, Me	0.066	3.500	0.066	3.500	0.066	3.500				
H, Me	0.030	2.500	0.030	2.500	0.030	2.500				
H, CH	0.030	2.420	0.030	2.420	0.030	2.420				
C, HC	0.070	3.550	0.070	3.550	0.070	3.550				
H ₃₆	—	—	0.030	2.500	0.000	0.000				

podem ser obtidas através da função de auto-correlação de energia $C(i)$. Analisando $C(i)$ para cada sistema foi possível reduzir esse número para apenas 200 estruturas correlacionadas em apenas 15%.

6.2 Cálculos Quânticos

Como o apropriado peso de Boltzmann está incluído na técnica de amostragem de Metropolis, o valor médio de um observável pode ser obtido mediante uma média simples tomada sobre todas as configurações que descrevem o ensemble. Ou seja,

$$\langle A \rangle = \frac{1}{l} \sum_i^l A_i. \quad (6.2)$$

As transições eletrônicas e os momentos de dipolo para os sistemas simulados foram obtidos usando a parametrização semi-empírica INDO/S-CI (*Intermediate Neglect of Differential Overlap / Spectroscopic - Configuration Interaction*) e espaço ativo constituído de 10 orbitais moleculares ocupados e 10 orbitais moleculares desocupados. Contudo, como l na última equação representa um número finito de configurações, existe um erro estatístico associado à média $\langle A \rangle$, dado por

$$\sigma = \sqrt{\frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{l}}. \quad (6.3)$$

Por outro lado, não precisam ser incluídas nos cálculos quânticos todas as partículas do ensemble. Na verdade, apenas um número reduzido de moléculas pertencentes

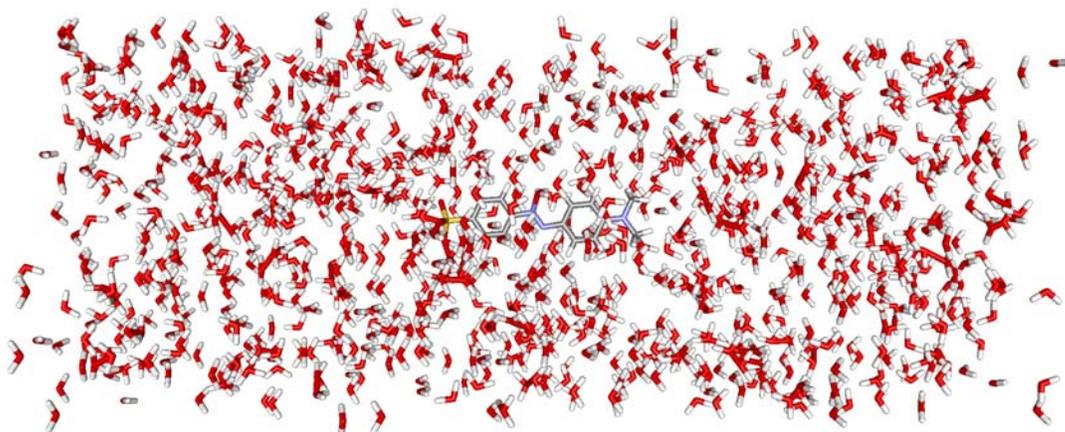


Figura 6.2: Caixa de dimensões 65, 25 e 25 Å gerada por simulação Monte Carlo para a forma alcalina do alaranjado de metila diluída por 1000 águas.

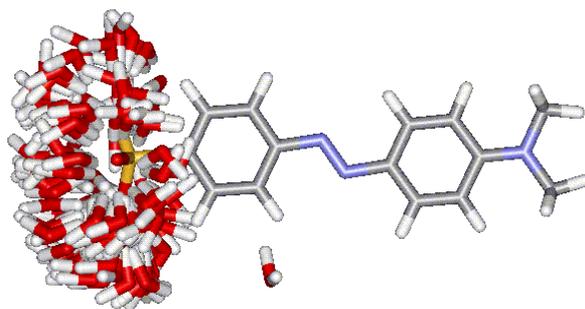


Figura 6.3: Sobreposição de todas as micro-camadas de solvatação compostas por uma forma alcalina rodeada por duas águas geradas pela simulação MC.

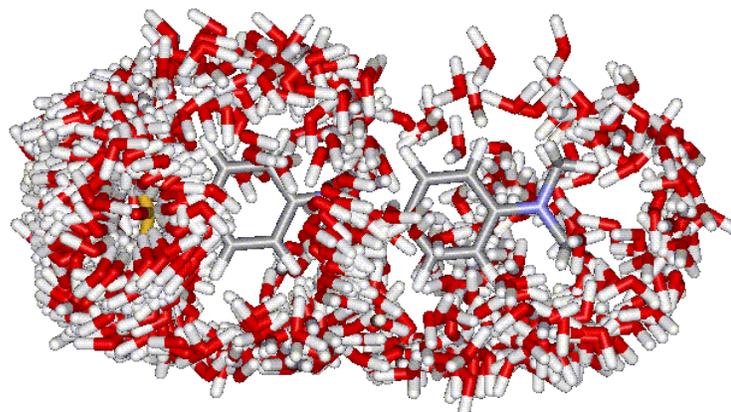


Figura 6.4: Sobreposição de todas as 1^a camadas de solvatação compostas por uma forma alcalina rodeada por quinze águas geradas pela simulação MC.

Tabela 6.3: Estrutura dos sistemas líquidos. As densidades obtidas por simulações no ensemble NPT e, em Å são mostradas os limites para camadas de solvatação dos sistemas estudados. Aqui, a quantidade N representa o número de moléculas presentes em cada camada de hidratação.

Estrutura	Densidade (g/cm ³)	Caixa (x, y, z)	micro-camada			1 ^a camada		
			Início	Fim	N	Início	Fim	N
Alcalina	1.2673	(60, 25, 25)	2.7	3.9	2	3.8	5.8	15
Ozônica	1.2489	(60, 25, 25)	2.7	3.9	4	3.9	5.1	10
Tautomérica	1.2459	(60, 25, 25)	3.0	3.5	2	3.5	4.8	8

às primeiras camadas de solvatação são suficientes à descrição das propriedades médias. Assim, após análise das RDF's, relacionando os centros de massa soluto-solvente obtivemos as camadas de solvatação. O MO é uma molécula bem conhecida tanto por suas propriedades de indicador ácido-bases, bem como por seu grande momento de dipolo, tanto em fase gasosa quanto líquida. Devido à última característica, relatada tanto em trabalhos teóricos quanto experimentais, esperávamos então que uma grande polarização se refletisse na estrutura líquida através de considerável ocupação das primeiras camadas de solvatação. Provavelmente por essa característica, como pode ser visto nas Figuras 6.5, 6.6 e 6.7, em todos os sistemas investigados foram observadas o que chamamos de micro-camadas de solvatação.

Assim foram tratadas a micro-camada e primeira camada de solvatação, onde executamos cálculos de mecânica quântica em sistemas supermoleculares compostos por um MO e o número N de moléculas presentes em cada camada. As figuras 6.3 e 6.4 mostram a superposição de todas as configurações Monte Carlo geradas para a forma alcalina do alaranjado de metila, considerando a micro e primeira camadas de solvatação, respectivamente.

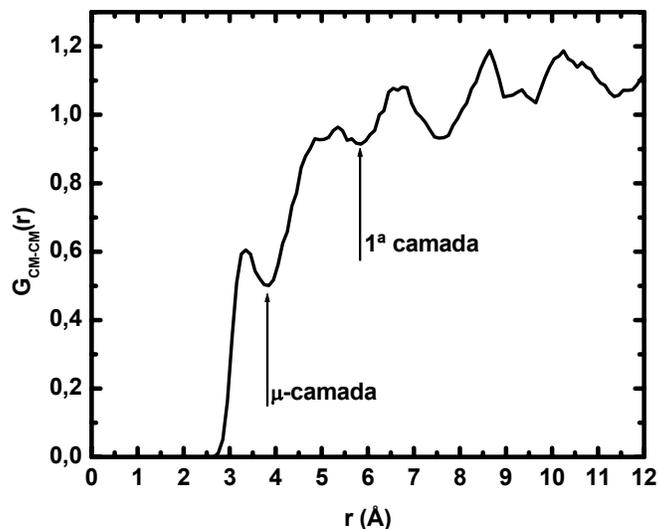


Figura 6.5: Função de distribuição radial para o MO sob condições básicas diluído em água.

A Tabela 6.2 dá informações sobre a estrutura dos líquidos, reportando as densidades obtidas pelas simulações clássicas, os limites para as camadas de solvatação bem como a quantidade de moléculas de água encerrada em cada camada.

6.2.1 Espectro de Absorção

O espectro de absorção eletrônico do MO é caracterizado por uma larga e bem definida banda localizada na região de baixas energias. Investigações experimentais reportam que essa banda está compreendida, para sua forma básica (pH \sim 6.6), entre 350 nm e 500 nm [6], com um máximo de absorção correspondendo a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ localizado à 416 nm em acetona e à 460 nm observado em água. Considerando as constantes dielétricas da acetona ($\epsilon = 20.7$) e da água ($\epsilon = 78.5$), é possível notar que para a forma alcalina, um aumento da polaridade do solvente, como esperado implica invariavelmente em um desvio para a região de baixas energias de transição.

Sob condições ácidas, (pH \sim 2.9) essa banda se desloca para a região do vermelho, localizando-se entre 450 nm e 600 nm, com máximos de absorção observados à 536 nm (acetona) e 510 nm (água), sendo este atribuído à forma ozônica do MO [69].

A Tabela 6.4 mostra um resumo construído usando dados teóricos, considerando os sistemas isolado ou em fase líquida, bem como dados experimentais para o espectro de absorção do MO.

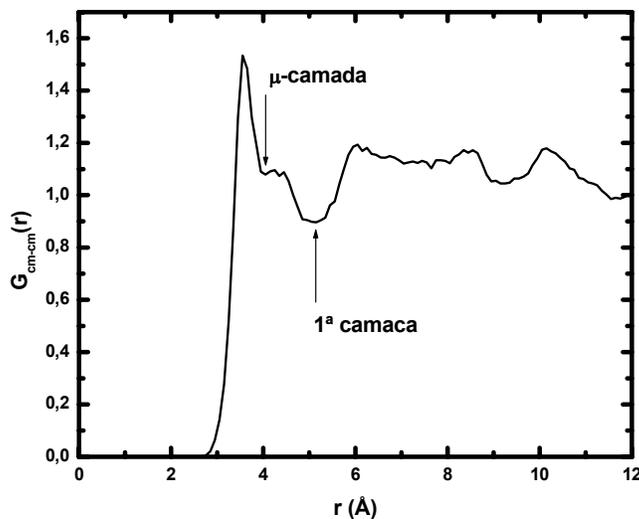


Figura 6.6: Função de distribuição radial para a forma ressonante ozônica do MO em água.

Nossos resultados teóricos para o espectro de absorção na região do visível mostraram excelente concordância com as previsões experimentais citadas acima. Para a forma alcalina, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ localizada na região de mais baixas energias, valores médios correspondendo à micro e primeira camadas de solvatação foram observados em 435.5 ± 0.03 nm e 432.5 ± 0.03 nm, respectivamente. A convergência para essas transições pode ser diretamente avaliada considerando a Fig.6.8.

Sob condições ácidas, especificamente para o forma ozônica do MO, a Fig.6.9 mostra valores convergidos em 505.1 ± 0.59 nm e 496.4 ± 0.28 nm para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ localizada na região de mais baixas energias, isso considerando a micro e primeira camadas de solvatação. Usando o método INDO/S-CI, essa transição foi observada à 438.2 nm, mostrando assim um considerável desvio para o vermelho.

Tabela 6.4: Valores convergidos em nm para as energias de transição $\pi - \pi^*$ localizadas na banda principal.

Estrutura	INDO/S	Experimental		micro-camada	1ª camada
		Água	Acetona		
Alcalina	438.2	460	416	435.9 ± 0.03	432.5 ± 0.03
Ozônica	509.3	510	536	505.1 ± 0.59	496.4 ± 0.28
Tautomérica	518.2	—	—	552.0 ± 0.07	545.3 ± 0.10

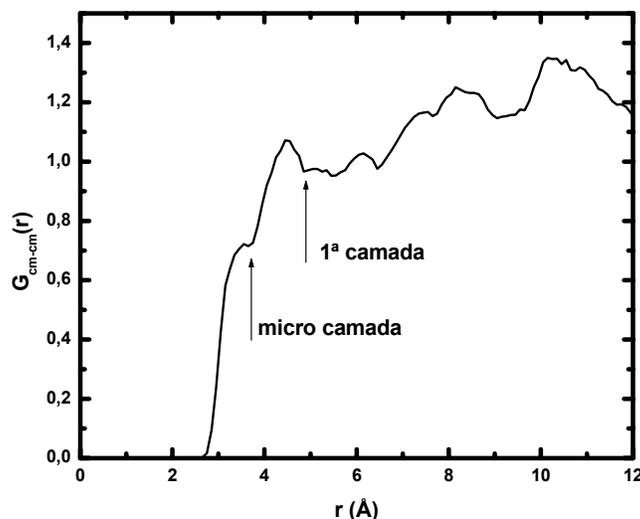


Figura 6.7: Função de distribuição radial para a forma tautomérica do MO.

Já para a estrutura tautomérica, essa transição foi observada à aproximadamente 552.0 ± 0.07 nm e 545.3 ± 0.10 nm, para a micro e primeira camadas de hidratação. A convergência obtida para a forma tautomérica pode ser avaliada na Fig.6.10.

6.2.2 Momento de Dipolo

A Tabela 6.5 mostra os valores obtidos usando teoria do funcional da densidade, bem como o tratamento s-QM/QM. O MO é um sistema molecular também caracterizado por seu grande momento de dipolo. Usando cálculos semi-empíricos PM3 (*Parametric Method 3*), o momento de dipolo para as formas isoladas, alcalina, ozônica e tautomérica, tem sido reportado [7]. O menor momento dipolo computado, 18.3 D, corresponde à forma tautomérica. Para as demais estruturas, ozônica e alcalina, foram reportados os valores 24.5 D e 25.7 D, respectivamente.

Tabela 6.5: Valores obtidos para o momento de dipolo [Debye] para os sistemas isolados e em ambiente líquido.

Estrutura	Isolado		micro-camada	1ª camada
	PM3 (Ref.[7])	B3LYP/6-31G*		
Alcalina	25.7	27.98	29.37 ± 0.02	25.01 ± 0.09
Ozônica	24.5	31.12	43.84 ± 0.02	43.77 ± 0.07
Tautomérica	18.3	44.92	57.84 ± 0.02	58.10 ± 0.05

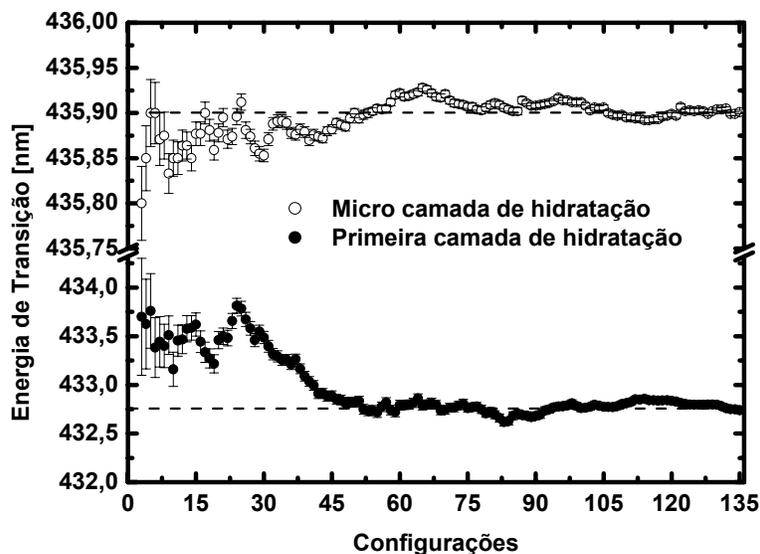


Figura 6.8: Médias para a principal transição eletrônica para a forma básica do MO rodeada pelas micro (MO + 3 águas) e primeira (MO + 10 águas) camadas de solvatação. Em ambos os casos, médias convergidas foram obtidas com aproximadamente 135 cálculos quânticos INDO/S-CI.

Cálculos de mecânica quântica considerando a teoria do funcional da densidade revelam um aumento no momento dipole elétrico para os sistemas isolados. Usando o funcional B3LYP em conjunto com as bases 6-31G*, o menor momento dipolo, 27.98 D, para a forma alcalina. O maior momento de dipolo, 44.92 D, foi atribuído à estrutura tautomérica. Para a forma ozônica do MO, o valor 31.12 D foi computado.

Usando o tratamento s-MC/QM foi possível avaliar a influência do solvente sobre o momento de dipolo μ para cada forma do MO. Para a estrutura alcalina, considerando a micro-camada de hidratação, o valor 29.37 ± 0.02 D foi obtido. Ainda para o mesmo sistema, considerando a primeira camada de solvatação, um momento de dipolo ligeiramente menor, 25.01 ± 0.09 D foi obtido. Sobre sua forma ozônica, uma considerável concordância entre os valores obtidos considerando ambas, micro (43.84 ± 0.02 D) e primeira (43.77 ± 0.07 D) camadas, foi calculado. Finalmente, para a forma tautomérica, obtivemos os valores 57.84 ± 0.02 D e 58.10 ± 0.05 D, considerando a micro e primeira camadas, respectivamente.

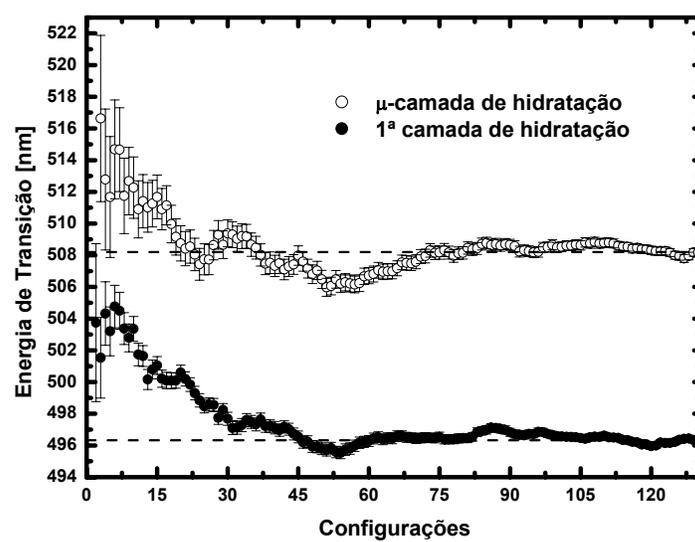


Figura 6.9: Médias para a principal transição eletrônica para a forma ressonante ozônica do MO rodeada pelas micro (MO + 4 águas) e primeira (MO + 10 águas) camadas de solvatação.

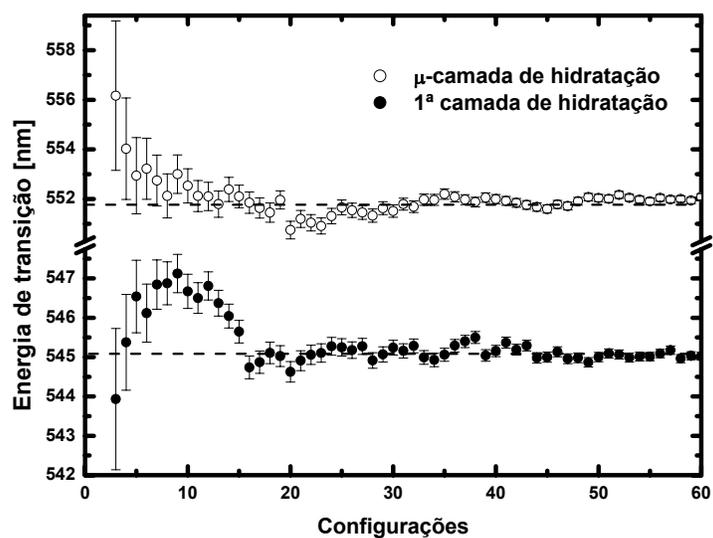


Figura 6.10: Médias para a principal transição eletrônica para a forma tautomérica do MO rodeada pelas micro (MO + 2 águas) e primeira (MO + 8 águas) camadas de solvatação.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, foram investigados os efeitos de solvatação sobre as propriedades ópticas e eletrônicas do 2,3-dimetil tieno[3,4-b]pirazina (DTP) e alaranjado de metila (MO). O ambiente líquido pôde ser inferido mediante simulações clássicas de Monte Carlo e posteriormente, as propriedades eletrônicas obtidas por meio de aproximações quânticas.

Sobre o DTP, um conhecido sistema molecular usado na produção de polímeros de baixo gap, realizamos um estudo completo em acetonitrila. Foram investigadas importantes propriedades elétricas para dispositivos moleculares como, momento de dipolo e polarizabilidade, bem a natureza das transições eletrônicas localizadas na região de mais baixas energias do espectro de absorção. Justamente quanto ao espectro reside uma das mais importantes peculiaridades desse sistema. Experimentalmente, uma larga banda com intensa força de oscilação, aproximadamente centrada em 350 nm foi detectada. Considerando que $n \rightarrow \pi^*$ não foram identificadas em derivados do tiofeno, supõem-se então que esta excitação deveria corresponder a uma fraca transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ou a uma intensa transição $n \rightarrow \pi^*$. Nossos resultados mostram que o máximo observado experimentalmente em 350 nm é composto pela superposição de duas transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.

Quanto ao MO, normalmente usado como indicador de pH, investigamos a região de baixas energias do espectro de absorção na região do visível. Seu espectro UV-vis é conhecido por apresentar uma intensa banda compreendida entre 400 nm e 600 nm. Realizamos simulações clássicas de Monte Carlo para as formas alcalinas e zwitteriônicas do MO em água e, as transições eletrônicas foram obtidas usando a parametrização espectroscópica do método semi-empírico INDO. Nossos resultados teóricos para a forma básica mostram uma intensa transição $\pi \rightarrow \pi^*$ aproximadamente em 432.4 ± 0.03 nm e, sob condições ácidas, dependendo da estrutura, esta transição ocorre aproximadamente em 496.4 ± 0.28 nm (ozônica) ou 545.3 ± 0.10 nm (tautomérica).

Tem-se como perspectiva, o estudo das propriedades elétricas do MO, como momento de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidades. Através do procedimento Statistically Converged Average Configuration (ASEC) o solvente é tratado em

termos de cargas pontuais e a ação das mesmas sobre as cargas do soluto podem ser facilmente inferidas, determinado assim todas as propriedades ópticas e eletrônicas do soluto.

Referências Bibliográficas

- [1] K. Maruszewska, P. Derefi, E. Lukowiak, B. Nissen-Sobocirisk, W. Strek and I. Trabjerg, *Journal of Molecular Structure* **404** (1997) 137.
- [2] Won-Taek Han, *Journal of Non-Crystalline Solids* **259** (1999) 107.
- [3] K. Maruszewski, W. Strek, M. Jasiorski, P. Deren', Z. Ziembik, I. Czerniak, E. Czernia, W. Waclawek, *Journal of Molecular Structure*. **519** (2000) 125.
- [4] J. Zhao, N. Ma, B. Liu a, Y. Zhou, C. Xu, J. Kong, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **152** (2002) 53.
- [5] M.R. Pereira, J.A. Ferreira, G. Hungerford, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **172** (2005) 7.
- [6] A. Galembeck, S. B. C. Silva, J. A. P. Silva, J. Del Nero, *Optical Materials*, **24** (2004) 637.
- [7] J. Del Nero, A.S.L. Gomes and C.P. de Melo, *Journal of Chemical Physics* **122** (2005) 104506.
- [8] J. Fan, X. Shen, J. Wang, *Analytica Chimica Acta* **364** (1998) 275.
- [9] L. Qi and J. Ma, *Journal of Colloid and Interface Science* **197** (1998) 36.
- [10] K.K. Karukstis, D.A. Savin, C.T. Loftus, and N.D. D'Angelo, *Journal of Colloid and Interface Science* **203** (1998) 157.
- [11] J. Del Nero e B. Laks, *Journal of Molecular Modelling* **7** (2001) 354.
- [12] B. Laks e J. Del Nero, *Synthetic Methals* **101** (1999) 379.
- [13] S.C. Rasmussen, D.J. Sattler, K.A. Mitchell, J. Maxwell, *Journal of Luminescence* **109** (2004) 111.
- [14] K. Coutinho, T.L. Fonseca, V. Ludwing e S. Canuto, *Chemical Physics Letters*, **437** (2007) 148
- [15] S.R.A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*. São Paulo, EDUSP,1999.

- [16] H.B. Callen, *Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics*, second edition, John Willey and Sons, 1985.
- [17] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. New York, Mcgrall-Hill Book Company, 1965.
- [18] K. Huang, *Statistical Mechanics*. New York, John Wiley and Sons, 1963.
- [19] S. Urahata and S. Canuto, *International Journal of Quantum Chemistry* **80** (2000) 1062.
- [20] T. Malaspina, K. Coutinho and S. Canuto, *Journal of Chemical Physics* **117** (2002) 9606.
- [21] W. R. Rocha, V. M. Martins, K. Coutinho and S. Canuto, *Theoretical Chemistry Accounts* **108** (2002) 10007.
- [22] M. L. S. Albuquerque, I. Guedes, P. Alcantara Jr. and S. G. C. Moreira, *Vibrational Spectroscopy* **33** (2003) 127.
- [23] W. L. Jorgensen, D. S. M. and J. Tirado-Rives, *Journal of American Chemistry Society* **118** (1996) 11225.
- [24] E. E. Fileti, K. Coutinho and S. Canuto, *Advances in Quantum Chemistry* **47** (2004) 101026.
- [25] E. E. Fileti, R. Rivelino and S. Canuto, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **36** (2003) 399.
- [26] I.S. Oliveira e V.L.B. de Jesus, *Intrudução à Física do Estado Sólido*, 1^a ed, SP - Editora da Livraria da Física, 2005.
- [27] K. Coutinho and S. Canuto, DICE (Version 2.9) (University of São Paulo, São Paulo, 2003).
- [28] D. C. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, John Wiley & Sons, Inc (2001).
- [29] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second Edition, Wiley-VCH (2001).
- [30] P. Chaudhuri and S. Canuto, *Journal of Molecular Structure* **577** (2002) 267.
- [31] S. Canuto, K. Coutinho and M. C. Zerner, *Journal of Chemical Physics* **112**, 17, (2000).
- [32] S. Canuto, K. Coutinho and M. C. Zerner, *Journal of Chemical Physics* **112**, 22, (2000).

- [33] V. Ludwig, K. Coutinho and S. Canuto, *Physical Review B*, **70**, 214110 (2004).
- [34] K. Coutinho, *Método Monte Carlo Aplicado à simulação de Líquidos*, VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Goiânia (2000).
- [35] K. Coutinho, R.C. Guedes, B.J. Costa Cabral and S. Canuto, *Chemical Physics Letters* **369**, (2003) 345.
- [36] H.F. dos Santos, G.M.A. Junqueira, W. B. de Almeida and W. R. Rcha, *Estrutura e Espectroscopia Eletrônica de Moléculas*, VIII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Juíz de Fora (2002).
- [37] M.W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *Journal of Chemical Physics* **112**, (2000) 8910.
- [38] H.J.C. Berenden, J.P.M. Postma, W.F. van Gusteren, J. Hermans, in: B. Pullman (Ed.), *Intermolecular Forces*, Reidel, Dordrecht, 1981, p. 331.
- [39] J.M.F. Bassalo, *Nascimentos da Física (1951-1970)*, 1ª edição, EDUFPA, Pará, 2005.
- [40] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Physical Review B* **37** (1988) 785.
- [41] A.D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 5648.
- [42] L.F. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, New York, Dover 2001.
- [43] J.D.M. Viana, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. São Paulo, Editora Livraria da Física, 2004.
- [44] A. Szabo e N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGrall-Hill, NY, USA, 1992.
- [45] I. Shavitt, *Mol Phys.* 94 (1998) 3.
- [46] David J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, USA, second edition, Prentice Hall 2004.
- [47] J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, USA, Addison Willey Longman 1994.
- [48] C. Møller e M.S. Plesset, *Physical Review*, **46** (1934) 618.
- [49] J.M. Cassels, *Basic Quantum Mechanics*, Macmillian Press LTD 1982.
- [50] Luis De La Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, México, Ediciones Científicas Universitárias 1991.

- [51] Y. Peleg, R. Pnini e E. Zaarur, *Schaum's Outline of Theory of Quantum Mechanics*, USA, McGraw-Hill 1998.
- [52] H.J. Weber e G.B. Arfken, *Essential Mathematical Methods for Physicists*, USA, Elsevier Science 2004.
- [53] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Eighth Edition, USA, Wiley & Sons 2005.
- [54] N.W. Ashcroft e I. Mermin, *Solid State Physics*, USA, Thomson Learning 1976.
- [55] E. Butkov, *Física Matemática*, Rio de Janeiro, LTC 1988.
- [56] J.C. Slater, *Physical Review*, **34** (1929) 1293-1322.
- [57] C.C.J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics*, **23** (1951) 69.
- [58] C.C.J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics*, **32** (1960) 179.
- [59] E.U. Condon, *Physical Review*, **36** (1930) 1121.
- [60] J. Del Nero, R.E. de Araújo, A.S.L. Gomes, C.P. de Melo, *Journal of Chemical Physics*, **122** (2005) 104506.
- [61] A. Galembeck, S.B.C. Silva, J.A.P. Silva and J. Del Nero, *Optical Materials*, **24** (2004) 637.
- [62] C.M. Breneman e K. B. Wiberg, *Journal of Computational Chemistry*, **11** (1990) 361.
- [63] R. Rivelino, B.J.C. Cabral, K. Coutinho e S. Canuto, *Chemical Physics Letters* **407** (2005) 13.
- [64] H. Böhm, I.R. McDonald, P.A. Madden, *Molecular Physics*, **49** (1983) 347.
- [65] E.R. Davidson, *Chemical Physics Letters* **220** (1996) 514.
- [66] U.C. Singh e P.A. Kollman, *Journal of Computational Chemistry* **5** (1984) 129.
- [67] B.H. Besler, K.M. Merz, Jr. e P.A. Kollman, *Journal of Computational Chemistry* **11** (1990) 431.
- [68] A.R. Katritzky, A.F. Pozharskii, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 2nd Ed., Pergamon, New York, 2000, pp. 35, 68.
- [69] A.M. Sanchez, M.Barra, e R.H. de Rossi, *Journal of Organic Chemistry*, **64** (1999) 1604
- [70] A. Serrano e S. Canuto, *International Journal of Quantum Chemistry*, **87** (2002) 275.

- [71] A.D. Quintão, K. Coutinho e S. Canuto, *International Journal of Quantum Chemistry*, **90** (2002) 634.
- [72] Allen, M. P. e D. J. Tildesley; *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press (1987).

Apêndice A

Trabalhos em eventos

A.1 Resumos Publicados em Anais de Congressos

[1] GESTER, Rodrigo M. ; FERREIRA, Rudson ; MARTINS, Hardiney S. ; FILHO, Tarciso S. A. ; ATHAYDE, Tomires. L. ; NERO, Jordan Del ; B.C., Sidicleia ; GALEMBECK, André ; COUTINHO, Kaline ; CANUTO, Sylvio . Aplicação do Método de Monte Carlo em Simulação Computacional de Interação Molecular: Harmana e Água.. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço. **XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006.**

[2] GESTER, Rodrigo M. ; FILHO, Tarciso S. A. ; MARTINS, Hardiney S. ; FERREIRA, Rudson ; COSTA, Sheila C. S. ; NERO, Jordan Del ; COUTINHO, Kaline ; CANUTO, Sylvio . A Sequential Monte Carlo Quantum Mechanics Calculations of Trans-Resveratrol in aqueous solution.. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço. **XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006.**

[3] GESTER, Rodrigo M. ; FERREIRA, Rudson ; SARAIVA-SOUZA, Aldilene ; NERO, Jordan Del ; COUTINHO, Kaline ; CANUTO, Sylvio . Solvent influence in the ultra-violet visible absorption spectra of Pyrazine derivative: A Monte Carlo/quantum mechanics sequential treatment. . In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço. **XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada.**

[4] GESTER, Rodrigo M. ; FERREIRA, Rudson ; SARAIVA-SOUZA, Aldilene ; NERO, Jordan Del ; COUTINHO, Kaline ; CANUTO, Sylvio . Solvent influence in the ultra-violet visible absorption spectra of Pyrazine derivative: A Monte Carlo/quantum mechanics sequential treatment.. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço. **XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006.**

[5] GESTER, Rodrigo M. ; FERREIRA, Rudson ; SARAIVA-SOUZA, Aldilene

; NERO, Jordan Del ; COUTINHO, Kaline ; CANUTO, Sylvio . Solvent Effects in the UV-Vis Absorption Spectra of Furan-2,3-Dione Derivative: A Monte Carlo / Quantum Mechanics Investigation. . In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço. **XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006.**

[6] GESTER, Rodrigo M. ; NERO, Jordan Del ; SARAIVA-SOUZA, Aldilene ; FERREIRA, Rudson ; COUTINHO, Kaline ; CANUTO, Sylvio . An Efficient sequential Monte Carlo / Quantum Mechanics Investigation of the Absorption spectrum of a Fura. In: XXVIIIth European Congress on Molecular Spectroscopy, 2006, Istambul. **XXVIIIth European Congress on Molecular Spectroscopy, 2006.**

[7] GESTER, Rodrigo M. ; NERO, Jordan Del ; FERREIRA, Rudson ; COSTA, Sheyla C S ; COUTINHO, Kaline ; CANUTO, Sylvio . Spectroscopic Characterization of pH indicators by QM / MM methodology. In: XXVIIIth European Congress on Molecular Spectroscopy, 2006, Istambul. **XXVIIIth European Congress on Molecular Spectroscopy, 2006.**

[8] COSTA, Sheila Cristina Santos ; GESTER, Rodrigo M. ; FERREIRA, Rudson ; NERO, Jordan Del . Induced Changes on the Optical Properties of sol-gel matrices doped with Highly Acidic Methyl Red. In: V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)., 2006, Florianópolis. **V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)., 2006.**

[9] GESTER, Rodrigo M. ; NERO, Jordan Del ; FERREIRA, Rudson ; ALCANTARA, Pétrus ; MOREIRA, Sanclayton ; CANUTO, Sylvio ; SILVA, Rubens ; COUTINHO, Kaline . Interação Beta-Caroteno e ácido Oleico: Investigação Experimental e Monte Carlo/ Simulação Espectroscópica. In: XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005, Santos. **XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005.**

[10] GESTER, Rodrigo M. ; NERO, Jordan Del ; ALCANTARA, P. ; FERREIRA, Rudson ; MOREIRA, Sanclayton . Dinâmica de Monte Carlo Aplicado em Interação Molecular: etileno (anti-congelante) e água. In: XXVIII Encontro Nacional da Matéria Condensada, 2005, Santos. **XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2005.**

[11] GESTER, Rodrigo M. ; COSTA, Sheila C. S. ; NERO, Jordan Del . MC/ QM INVESTIGATION OF TRIPHENYLMETHANE IN AQUEOUS. In: IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005, Recife. **IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005.**

[12] NERO, Jordan Del ; GESTER, Rodrigo M. ; GESTER, Rodrigo M. ; FERREIRA, Rudson ; GEORG, Herbert C ; COUTINHO, Kaline ; CANUTO, Sylvio . Methyl Orange in aqueous environment: A sequential Monte Carlo/quantum mechanics investigation.. In: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2005. **XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2005.**

[13] GESTER, Rodrigo M. ; GESTER, Rodrigo M. ; MARTINS, Hardiney S. ; NERO, Jordan Del ; MOREIRA, Sanclayton ; SILVA, Rubens ; COUTINHO, Kaline

; CANUTO, Sylvio . Investigação Experimental e Simulação Monte Carlo/Mecânica Quântica de Ácidos Graxos e trans Beta-Caroteno. In: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2005. **XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2005.**

A.2 Resumos Expandidos Publicados em Anais de Congressos

[1] GESTER, Rodrigo M. ; GESTER, Rodrigo M. ; FERREIRA, Rudson ; NERO, Jordan Del ; GEORG, Herbert C ; COUTINHO, Kaline ; CANUTO, Sylvio . Simulação Monte Carlo / Mecânica Quântica do Solvatocromismo do Alaranjado de Metila em Solução Aquosa. In: I Encontro Regional das Sociedades: ABE, SBMAC, SBEM, 2005, Belém. **I Encontro Regional das Sociedades: ABE, SBMAC, SBEM, 2005.**

[2] FERREIRA, Rudson ; NERO, Jordan Del ; GESTER, Rodrigo M. ; GESTER, Rodrigo M. . Dinâmica de Monte Carlo Aplicado em Simulação Computacional de Interação Molecular: Anticongelante (ethylene glycol) e Água. In: I Encontro Regional das Sociedades: ABE, SBMAC, SBEM, 2005, Belém. **I Encontro Regional das Sociedades: ABE, SBMAC, SBEM, 2005.**

[3] GESTER, Rodrigo M. ; GESTER, Rodrigo M. ; COSTA, Sheila C. S. ; NERO, Jordan Del . Theoretical Analysis of a Solution of Triphenylmethane + water: A Monte Carlo / Quantum Mechanics Investigation. In: I Encontro Regional das Sociedades: ABE, SBMAC, SBEM, 2005, Belém. **I Encontro Regional das Sociedades: ABE, SBMAC, SBEM, 2005.**

[4] GESTER, Rodrigo M. ; GESTER, Rodrigo M. ; SILVA, Alexandre S. ; NERO, Jordan Del . Cálculo da Estrutura Eletrônica e Propriedades Óticas do Malachite Green. In: I Encontro Regional das Sociedades: ABE, SBMAC, SBEM, 2005, Belém. **I Encontro Regional das Sociedades: ABE, SBMAC, SBEM, 2005.**

[5] MARTINS, Hardiney S. ; NERO, Jordan Del ; GESTER, Rodrigo M. ; COUTINHO, Kaline ; CANUTO, Sylvio . Aplicação do Método Seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica na Simulação Computacional de Interação: Solvente de Ácido Oleico com Solutos de Carotenóide. In: I Encontro Regional das Sociedades: ABE, SBMAC, SBEM, 2005, Belém. **I Encontro Regional das Sociedades: ABE, SBMAC, SBEM, 2005.**