

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTRUTURA ELETRÔNICA E INTERAÇÕES INTERMOLECULARES EM LÍQUIDOS

VALDEMIR ENEIAS LUDWIG

Tese de Doutorado apresentada
ao Instituto de Física para a obtenção
do título de Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto
Co-Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Borin

Banca examinadora:

Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto (IF/USP)
Prof. Dra. Maria Cristina dos Santos (IF/USP)
Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide Freitas (DQ/UFSCar)
Prof. Dr. Gerardo Gerson Bezerra de Souza (IF/UFRJ)
Prof. Dr. Rogério Custodio (IQ/UNICAMP)

São Paulo, 2005

SBI-IFUSP



305M810T4334

Sylvio Canuto



Armando Corbani Ferraz
Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

530.4

L948

D

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Ludwig, Valdemir Eneias

Estrutura Eletrônica e Interações Intermoleculares em
Líquidos. São Paulo - 2005.

(Doutoramento) - Universidade de São Paulo
Orientador: Prof. Dr. Sylvio Roberto Accioly Canuto

Instituto de Física - Departamento de Física dos
Materiais e Mecânica

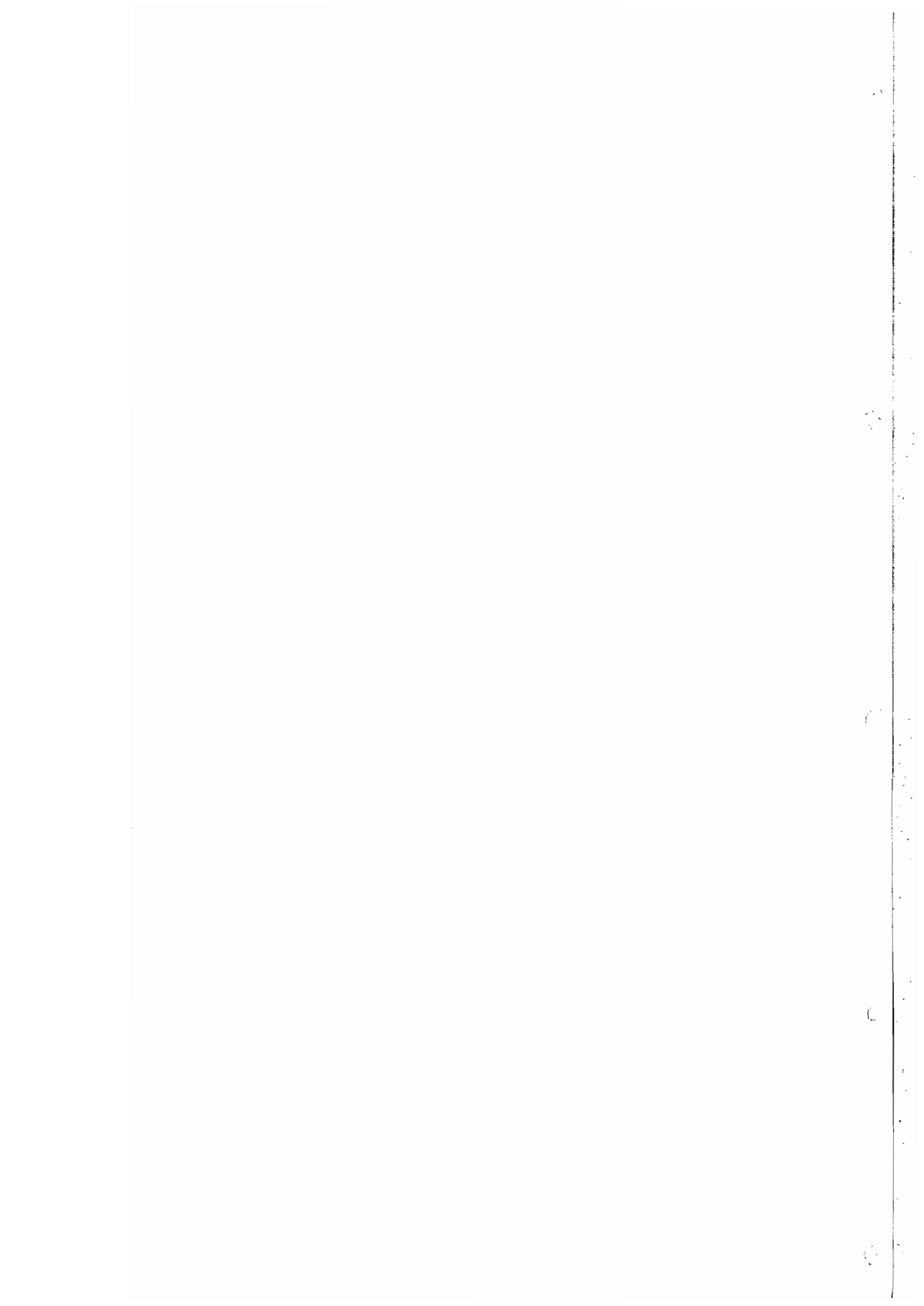
Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Física da Matéria Condensada;
2. Interações Intermoleculares;
3. Estrutura Eletrônica;
4. Físico Química;
5. Física do Estado Sólido.

USP/IF/SBI-044/2005

À Zelia e à Isabella.



Agradecimentos

No decorrer do desenvolvimento deste trabalho, muitas foram as pessoas que participaram diretamente ou indiretamente, portanto quero deixar registrado aqui a minha gratidão a todos. Quero agradecer de modo especial à minha esposa Zelia pela compreensão, valiosa contribuição na edição e correção da tese e principalmente por estar ao meu lado em mais esta etapa. Agradeço também à Isabella, grande incentivadora da realização deste trabalho.

Agradeço muito a meus pais e irmãos, Paulo, Maria Ely, Sandra, Sidinei e Aline pelo incentivo e apoio em todos os momentos da vida. Sou grato também a minha nova família, Marcus, Maria e Célia pela valiosa ajuda na correção e no cuidado com Isabella. Esta tese contém muito da ajuda de cada um de vocês.

Quero agradecer ao professor Sylvio Canuto pela confiança em mim depositada, pelo incentivo e sobre tudo pela amizade ao longo desse anos. Sou grato também à professora Kaline, pela colaboração e incansável desejo de melhorar os programas de simulação usados no grupo. Agradecimentos também ao professor Antonio Carlos Borin pela co-orientação e pelas valiosas contribuições ao longo de todo período do doutorado. Agradeço também ao professor Prasanta Kumar Mukherjee pela colaboração e amizade. Sem estes mestres em simulação e teoria em estrutura eletrônica, nada disso seria possível.

Agradecimento aos colegas de grupo Herbert, Rivelino, Eudes, Thaciana, Anne, Rafael, Eduardo, Moises, Reinaldo pela amizade, incentivo e aprendizado ao longo dos últimos anos. Aos colegas de sala Renato, Gustavo, Edwin, Mariana, Marcos meus agradecimentos pela amizade e boa convivência.

Agradecimentos às agências financiadoras CNPq e Fapesp.

À todos, Muito Obrigado.

Valdemir

Resumo

As interações intermoleculares em meio líquido foram estudadas através do uso de uma metodologia seqüencial que combina simulações clássicas com cálculos de mecânica quântica. Estudamos, em ordem crescente de complexidade, os efeitos de uma carga em meio líquido, o sódio em hélio líquido e moléculas complexas (benzotriazol e aminonopurina) em meio aquoso. As estruturas do líquido foram geradas usando simulações clássicas de Monte Carlo. Os efeitos das interações soluto-solvente foram obtidos através do cálculo de propriedades eletrônicas em meio líquido. Valores médios para a energia de ligação, energia de transição eletrônica e momento de dipolo de estados eletrônicos fundamental e excitados foram calculados para estruturas descorrelacionadas obtidas na simulação. A variação das propriedades dos níveis eletrônicos pode ser correlacionada com o deslocamento solvatocrômico medido diretamente para a molécula em meio líquido e em fase gasosa. Esta metodologia vem sendo usada com a combinação do método de Monte Carlo com cálculos semiempíricos. Um passo adicional dado nesta tese é a combinação do método Monte Carlo com métodos quânticos de primeiros princípios, multiconfiguracionais e baseados em teoria do funcional da densidade. Dentre as interações intermoleculares foram consideradas também as ligações de hidrogênio formadas na interação soluto-solvente. O caso específico estudado foi a hidratação do par de bases guanina-citosina.

Abstract

Molecular interactions in liquid environment were studied by a sequential methodology combining classical simulations with quantum mechanical calculations. We studied, in increase of difficulty, the effects of a charge in aqueous environment, the sodium atom in liquid helium and complex molecules like benzotriazole and aminopurine in aqueous environment. The structures of the liquid were generated with classical Monte Carlo simulations. The effects of the solute-solvent interactions were obtained by electronic properties in liquid environment. Averaged values for interaction energies, electronic transition energies and dipole moments in fundamental and excited states were calculated with uncorrelated configurations obtained during the simulations. The change of the properties can be correlated with the solvatochromic shift which can be directly measured for molecules in liquid and in gas phase. This methodology was used in combination of Monte Carlo method with semi-empirical calculations. An additional step implemented in this thesis is the combination of Monte Carlo simulation with first principle calculations like multiconfigurational and density functional theory based calculations. Among the intermolecular interactions, the hydrogen bond interactions formed in the solute-solvent interaction. An specific case studied was the hydration of the guanine-cytosine base pair.

Esta tese é baseada nos seguintes trabalhos:

- V. Ludwig, P. K. Mukherjee, K. Coutinho e S. Canuto, *The Spectral Shift of Sodium in Liquid Helium Environment. A Sequential Monte Carlo/Time-Dependent DFT Study* - em preparação.
- A. C. Borin, L. Serrano-Andres, V. Ludwig, K. Coutinho, S. Canuto, *The UV Absorption and Emission Spectra of 2-Aminopurine Tautomers Revised* - em preparação.
- V. Ludwig, K. Coutinho, S. Canuto, *A Sequential Classical-Quantum Description of the Absorption Spectrum of the Hydrated Electron* Physical Review B, 70, 214110, (2004).
- K. Coutinho, V. Ludwig, S. Canuto, *Combined Monte Carlo and Quantum Mechanics Study of the Hydration of the Guanine-Cytosine base pair*, Physical Review E, 69, 061902 (2004).
- V. Ludwig, K. Coutinho, A. C. Borin, S. Canuto, *Electronic Polarization of 1H-Benzotriazole in Water: Ground and First Excited-State Dipole Moments*, International Journal of Quantum Chemistry, 95, 572 (2003).
- A. C. Borin, L. Serrano-Andres, V. Ludwig, S. Canuto, *Theoretical Absorption and Emission Spectra of 1H- and 2H-benzotriazole*, Physical Chemistry Chemical Physics, 5, 5001 (2003).
- R. Rivelino, V. Ludwig, E. Rissi, S. Canuto, *Theoretical Studies of Hydrogen Bonding in Water-Cyanides and in the Base Pair Gu-Cy*, Journal of Molecular Structure. 615, 257 (2002).

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia Teórica para o Estudo das Interações em Meio Líquido	3
2.1	Considerações Iniciais	3
2.2	Método Monte Carlo Aplicado ao Estudo de Líquidos	3
2.2.1	Seleção das Estruturas do Líquido	5
2.3	Métodos Teóricos para o Cálculo das Propriedades Quânticas	6
2.3.1	Teoria de Perturbação Multiconfiguracional	9
2.4	Método de Propagadores e Teoria do Funcional da Densidade para Estados Excitados	10
2.5	Considerações Finais	10
3	O Elétron Hidratado	13
3.1	Introdução	13
3.2	Simulação MC e Estruturas Moleculares	15
3.3	Cálculos de Mecânica Quântica e o Espectro de Absorção	19
3.4	Resultados para o Espectro de Absorção	19
4	O Sódio no Ambiente do Hélio Líquido	25
4.1	Introdução	25
4.2	Simulação MC e as Estruturas do Líquido	27
4.3	Cálculos de Mecânica Quântica	29
4.4	Resultado para o Espectro de Absorção e Largura a Meia Altura	31

5	Propriedades Eletrônicas do Benzotriazol	35
5.1	Introdução	35
5.2	Modelo Usado no Cálculo das Propriedades Eletrônicas na Fase Gasosa	37
5.3	Geometria do Estado Fundamental e Estabilidade Relativa de 1H e 2H-benzotriazol	38
5.4	Espectro Eletrônico na Fase Gasosa	42
5.5	Estudo Teórico do Tautômero 1H-benzotriazol em Meio Aquoso . . .	49
5.5.1	Simulação do Benzotriazol em Água	49
5.5.2	Cálculo do Momento de Dipolo	51
5.5.3	Solvatocromismo	54
6	Aminopurina Isolada e em Meio Aquoso	57
6.1	Introdução	57
6.2	Metodologia Teórica	58
6.2.1	Simulação e Descrição das Propriedades do Líquido	58
6.3	Resultados	60
6.3.1	Geometrias do Estado Fundamental	60
6.3.2	Espectro de Absorção dos Tautômeros Isolados	63
6.3.3	Efeitos do Solvente: Espectro de Absorção	66
6.3.4	Efeitos de Solvente: Espectro de Emissão	68
7	Efeitos do Meio Aquoso na Ligação Guanina-Citosina	72
7.1	Introdução	72
7.2	Metodologia	73
7.3	Resultados	77
8	Conclusões e Perspectivas	87

Lista de Tabelas

3.1	Valores teóricos e experimentais do máximo da distribuição do espectro e largura a meia altura (LMA).	21
4.1	Energia de transição calculada e largura a meia altura (Largura) para o átomo Na em He líquido.	31
5.1	Geometrias experimentais e otimizadas para o estado fundamental e estados excitados para os tautômeros 1H e 2H-Benzotriazol.	41
5.2	Energia total e relativa para 1H-benzotriazol e 2H-benzotriazol obtidas em diferentes níveis de cálculo.	42
5.3	Energias de excitação verticais experimentais (Exp.) e calculadas (CASSCF (CAS) e CASPT2 (PT2))(eV), força de oscilador (f), direção do momento de dipolo(TMD _{dir} , grau), momento de dipolo (μ , D) e extensão espacial ($\langle r^2 \rangle$, au), para os estados de valência do 1H-benzotriazol.	44
5.4	Valores experimentais (Exp) e calculados (CASSCF (CAS) e CASPT2 (PT2)) das energias de excitação vertical (eV), forças de oscilador (f), momentos de dipolo (μ , D) e extensão espacial ($\langle r^2 \rangle$, au) para os estados de valência do 2H-benzotriazol.	45
5.5	Energia experimental e calculada (eV) para os estados de menor energia 1H-benzotriazol e 2H-benzotriazol.	48
5.6	Geometria e parâmetros para o potencial de Lennard-Jones-Coulomb do 1H-Benzotriazol e moléculas de água.	50
5.7	Momento de dipolo do 1H-BTZ na fase gasosa e em água.	56
6.1	Geometrias otimizadas para o estado fundamental da forma N ₉ H. Distância de ligação em Å e ângulos em graus, veja figura 6.1.	61

6.2	Geometrias otimizadas para o estado fundamental do tautômero N ₇ H. Distância de ligação em Å e ângulos em graus.	62
6.3	Energias de excitação vertical calculadas (CASSCF (CAS) e CASPT2 (PT2)) (eV), força de oscilador (<i>f</i>), momento de dipolo (μ , D) e extensão espacial ($\langle r^2 \rangle$, a.u.), para estados de valência da N9H-2-aminopurina.	64
6.4	Valores experimentais e calculados para a energia vertical de excitação (eV), força de oscilador(<i>f</i>), momento de dipolo(μ , D) para os estados de valencia da N9H-2-aminopurina.	65
6.5	Energias de excitação vertical calculadas (CASSCF (CAS) e CASPT2 (PT2)) (eV), força de oscilador (<i>f</i>), momento de dipolo (μ , D) e extensão espacial ($\langle r^2 \rangle$, a.u.), para estados de valência da N7H-2-aminopurina.	66
6.6	Valores calculados para o momento de dipolo ao nível CASSCF/ANO-L C,N[4s3p2d]/H[2s1p] com a geometria do estado fundamental.	67
6.7	Diferenças de energia calculadas e experimentais (eV) para os estados estado eletrônicos excitados dos tautômeros da aminopurina em vacuo e em fase aquosa	69
6.8	Valores calculados para o momento de dipolo ao nível CASSCF/ANO-L C,N[4s3p2d]/H[2s1p] com a geometria do estado excitado.	70
7.1	Geometria e parâmetros do potencial da simulação MC. Coordenadas cartesianas em Å, q em unidade de carga elementar, ϵ em kcal/mol e σ em Å.	75
7.2	Distância media (Å) para o complexo, a simulação na fase gasosa e a simulação em solução aquosa.	77
7.3	Energia de interação (kcal/mol) e momento de dipolo (D) para o par guanina-citosina. Todos os valores foram obtidos no modelo B3LYP/6-31+G(d).	78
7.4	Estatística da ocorrência de ligações de hidrogênio por sítios atômicos entre o par guanina-citosina e o solvente água.	80

Lista de Figuras

3.1	Estrutura sugerida experimentalmente para as moléculas de água em torno do centro comum obtida através da ressonância magnética ENDOR a temperatura de 77 K.	14
3.2	Função de autocorrelação da energia e o ajuste de um exponencial duplo para a determinação do intervalo da correlação estatística.	16
3.3	Função distribuição radial entre o centro da distribuição de carga (e) e o centro de massa das moléculas de água (cm).	17
3.4	Configurações obtidas durante a simulação. a) Uma das estrutura com as moléculas presentes na primeira camada de solvatação. b) Superposição de todas as estruturas selecionadas a partir das moléculas que pertencem a primeira camada de solvatação.	18
3.5	Ilustração dos orbitais HOMO para o estado fundamental. a) e b) são os orbitais de Kohn-Shan e Hartree-Fock considerando a primeira camada de solvatação. c) e d) os mesmos orbitais considerando-se a segunda camada de solvatação.	20
3.6	Comparação dos perfis do espectro teórico e espectro experimental da absorção óptica.	21
3.7	Convergência na média do comprimento de onda da primeira camada de solvatação.	23
3.8	Histograma da distribuição dos momentos de dipolo para a primeira camada de solvatação.	23
4.1	Potencial interatômico (He-He e Na-He) usado na simulação.	27
4.2	Função distribuição radial entre o Na e os átomos de He.	28
4.3	Uma estrutura extraída da simulação composta de 1 átomo de Na central e 42 átomos de He.	30
4.4	Função de autocorrelação da energia para a simulação do Na em He líquido.	30

4.5	Orbitais <i>s</i> e <i>p</i> envolvidos durante a transição.	32
4.6	Espectro de absorção teórico obtido das configurações selecionadas na simulação com os valores da energia de transição obtidos no modelo B3LYP/6-311++G(d,p).	32
4.7	Convergência na média do comprimento de onda da primeira camada de solvatação para os valores de energia de transição obtidos no modelo B3LYP/6-311++G(d,p).	33
5.1	Ilustração da estrutura das moléculas 1H e 2H-benzotriazol.	36
5.2	Ilustração da estrutura das moléculas 1H e 2H-benzotriazol e a representação das coordenadas dos átomos.	39
5.3	Superposição dos estados eletrônicos dos tautômeros 1H e 2H-benzotriazol.	46
5.4	Função distribuição radial calculada entre o centro de massa da molécula 1H-benzotriazol e o centro de massa das moléculas de água.	51
5.5	Ilustração de uma estrutura super-molecular gerada pela simulação e que corresponde ao 1H-benzotriazol e as 36 moléculas de água da primeira camada de solvatação selecionadas através do critério de menor distância.	52
5.6	Convergência do momento de dipolo para os estados fundamental e excitado calculado ao nível CASSCF/6-31G(d,p) para estruturas compostas por 1H-benzotriazol + 247 moléculas de água. As barras de erro representam o erro estatístico da média.	53
5.7	Convergência do momento de dipolo para o estado excitado calculado ao nível CASSCF/6-31G(d,p) para estruturas compostas por 1H-benzotriazol + 247 moléculas de água.	54
5.8	Variação do momento de dipolo em relação ao número de moléculas de água incluídas no cálculo quântico.	55
5.9	Variação do momento de dipolo em relação ao número de moléculas de água incluídas no cálculo quântico.	55
6.1	Adenina (superior) e formas tautoméricas da aminopurina.	59
6.2	Convergência do momento de dipolo para o estado fundamental calculado ao nível CASSCF/ANO-L C,N[4s3p2d]/H[2s1p] em estruturas compostas por uma molécula de N ₉ H em meio aquoso. As barras de erro representam o erro estatístico.	67

6.3	Convergência do momento de dipolo para o estado excitado calculado ao nível CASSCF/ANO-L C,N[4s3p2d]/H[2s1p] em estruturas compostas por uma molécula de N ₉ H em meio aquoso. As barras de erro representam o erro estatístico.. . . .	70
7.1	Par guanina-citosina. Definição do índices (superior). Vista lateral da estrutura do par guanina-citosina e do ângulo interplanar de 7°.	74
7.2	Superposição das 75 configurações do par guanina-citosina obtidas na simulação em fase gasosa.	78
7.3	Valores da energia de ligação da guanina-citosina, convergidos com relação ao número de configurações obtidas na simulação em fase gasosa. A barra de erro representa o erro estatístico.	79
7.4	Superposição de 75 configurações do par guanina-citosina obtidas da simulação em solução.	80
7.5	Histograma do número de ligações de hidrogênio formadas entre o par CG e as moléculas de água.	81
7.6	Ilustração de uma configuração com cinco moléculas de água ligadas ao par CG. .	81
7.7	Valores da energia de ligação da guanina-citosina, convergidos com relação ao número de configurações obtidas na simulação em meio aquoso. A barra de erro representa o erro estatístico.	83
7.8	Histograma dos valores calculados para o momento de dipolo das configurações obtidas da simulação MC do par GC em água.	84

CAPÍTULO 1

Introdução

Com o desenvolvimento da mecânica quântica foi possível entender a origem das forças intermoleculares e derivar expressões para os potenciais intermoleculares [1]. Atualmente é crescente o interesse pelo estudo teórico de sistemas moleculares no meio condensado, desta forma, uma eficiente descrição para interação entre as moléculas é de fundamental importância na definição dos potenciais usados na maioria das simulações.

Entre as interações intermoleculares [1-3] mais importantes estão as dipolares envolvendo os momentos de dipolo permanentes dos sistema, interações induzidas entre os momentos de dipolo fixo e os induzidos e as interações de dispersão. No caso de biomoléculas, interações específicas como as ligações de hidrogênio também desempenham um papel fundamental.

Efeitos da solvatação e da interação intermolecular em meio líquido podem ser estudados sob os mais diferentes enfoques, considerando as propriedades eletrônicas, termodinâmicas e estruturais do líquido [2]. Em particular a espectroscopia de absorção eletrônica é uma técnica largamente empregada na determinação de propriedades eletrônicas de sistemas moleculares orgânicos [4]. O espectro eletrônico medido em solventes com diferentes polaridades resulta na mudança da posição intensidade e o perfil da curva do espectro de absorção. Estas propriedades refletem as interações intermoleculares entre soluto e solvente.

Interações com o meio solvente resultam na polarização do soluto. Sabe-se que a polarização resulta no aumento do momento de dipolo da molécula de referência. Entender esta variação no momento de dipolo é de fundamental importância para a compreensão das propriedades eletrônica em meio líquido.

Este trabalho tem como principal objetivo estudar as interações intermoleculares sob dois aspectos: o deslocamento solvatocrômico que ocorre no espectro UV-vis da molécula em meio líquido com respeito a fase gasosa, por outro lado consideramos

as ligações de hidrogênio formadas entre o soluto e o solvente. Desta forma, os resultados obtidos serão apresentados da seguinte forma: no capítulo 2 será descrita uma breve revisão das metodologias de simulação e métodos de mecânica quântica usados na tese; no capítulo 3, serão descritos os efeitos da hidratação de uma carga, o elétron em meio aquoso; no capítulo 4 será discutido o solvatocromismo do sódio em hélio líquido; nos capítulos 5 e 6 serão apresentados resultados para as propriedades eletrônicas do benzotriazol e da aminopurina em fase gasosa e em meio aquoso; no capítulo 7 serão apresentados resultados para a hidratação do par guanina-citosina em meio aquoso e efeitos de interações específicas. As conclusões serão apresentadas no capítulo 8.

CAPÍTULO 2

Metodologia Teórica para o Estudo das Interações em Meio Líquido

2.1 Considerações Iniciais

Neste capítulo serão descritos os aspectos principais da metodologia teórica empregada no estudo das interações em meio líquido. Foi usada uma metodologia seqüencial que combina métodos de simulação clássica e cálculos quânticos [5]. A grande vantagem desta metodologia consiste no fato de que as informações estatísticas do sistema podem ser obtidas antes dos cálculos quânticos serem feitos. Isso possibilita um estudo sistemático com a inclusão dos efeitos do solvente de forma explícita, além de reduzir o número de cálculos quânticos necessários para a convergência estatística das propriedades quânticas. Os modelos quânticos usados foram escolhidos priorizando as metodologias que incluíssem a correlação eletrônica. Foram usados métodos multiconfiguracionais e métodos baseados na teoria do funcional da densidade. Nos próximos tópicos serão descritos alguns aspectos relacionados à simulação e aos métodos quânticos usados.

2.2 Método Monte Carlo Aplicado ao Estudo de Líquidos

Avanços significativos na metodologia de simulação baseada no método Monte Carlo (MC) foram dados quando Metropolis e colaboradores [6] propuseram um procedimento para gerar uma seqüência de configurações com uma probabilidade dada pelo fator de Boltzmann, $P(r) = e^{-\beta U(r)}$. Desta forma, ao invés de gerar uma seqüência de configurações aleatórias com a mesma probabilidade, foi possível gerar configurações

onde cada uma ocorre com probabilidade adequada.

Uma maneira prática de gerar configurações sucessivas é através do processo de Markov [7], que define que a transição de uma configuração m para uma configuração n seja dada através de um elemento de transformação W_{mn} . Desta forma, seja $P_m = e^{-\beta U_m}$ a probabilidade do sistema de estar na configuração m e $P_n = e^{-\beta U_n}$ a probabilidade de estar na configuração n , a transição da configuração m para n é dada por:

$$P_n = \sum_m W_{mn} P_m \quad \text{com } (m \neq n) \quad (2.1)$$

onde $W_{mn} = \frac{P_n}{P_m}$.

Em princípio qualquer configuração deve ser acessível, o que caracteriza um processo estocástico, dado por:

$$W_{mn} \geq 0 \quad \text{e} \quad \sum_m W_{mn} = 1 \quad \text{para todo } n \quad (2.2)$$

Além disso, esta matriz transformação deve obedecer à condição de reversibilidade, de modo que $W_{mn} P_n = W_{nm} P_m$. Baseado nestas condições, é possível definir um algoritmo que estabelece critérios de aceitação ou rejeição das configurações geradas durante o processo de simulação:

$$\begin{aligned} W_{mn} &= 1 && \text{se } U_n \geq U_m \quad \text{para } m \neq n \\ W_{mn} &= \frac{P_n}{P_m} = e^{-\beta[U_n - U_m]} && \text{se } U_n < U_m \quad \text{para } m \neq n \\ W_{mn} &= 1 - \sum_{m \neq n} e^{-\beta \Delta U} && \text{para } m = n \end{aligned} \quad (2.3)$$

No caso prático esta equação informa que se a energia associada à mudança da configuração m para n diminui, então a nova configuração n é aceita; porém se a energia aumentou, então um número aleatório é gerado e se este for igual ou menor do que a probabilidade de transição dada por $W_{mn} = e^{-\beta[U_n - U_m]}$ então a configuração é aceita, caso contrário a configuração é rejeitada.

O potencial $U(r)$ da probabilidade de Boltzmann define a interação entre os sítios; no caso de líquidos o mais usado é o Lennard-Jones (LJ) acrescido de um termo

adicional coulombiano.

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} = U(r_{ij})_{LJ} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

onde os índices i e j indicam os sítios em que ocorre a interação que além da carga são representados pelos parâmetros (ϵ_i e σ_i) e uma carga q_i . Esses parâmetros são obtidos dos conjuntos de parâmetros existentes na literatura para moléculas usuais. Entre eles estão o OPLS (*Optimized Parameter for Liquid Simulation*) desenvolvidos por Jørgensen e colaboradores [8] e o AMBER desenvolvido por Kollman e colaboradores [9].

2.2.1 Seleção das Estruturas do Líquido

Durante o processo de simulação, é gerado um grande número de configurações altamente correlacionadas estatisticamente. Por outro lado, cálculos quânticos *ab-initio* que incluem alto nível de correlação eletrônica, são factíveis somente para um número reduzido de estruturas. Desta forma, é necessário reduzir o número de estruturas, sem que a estatística da simulação seja afetada, para que uma quantidade de estruturas possam ser submetida aos cálculos quânticos.

Uma forma eficiente de definir os intervalos de passos MC usando o tempo de correlação τ , é dada por:

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (2.5)$$

onde $C(t)$ é a função de autocorrelação, que para uma propriedade qualquer x , é definida por:

$$C(t) = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(x_{i+t} - \bar{x})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.6)$$

na prática a propriedade usada para o estudo da correlação é a energia [10] das configurações tomadas na configuração i e na configuração $i+t$. Neste caso, a variável t significa o número de passos de MC não tendo relação com o tempo real.

Devido à natureza markoviana das configurações, a análise da correlação da energia possui um decaimento exponencial com dois tipos de comportamentos:

$$c(t) = c_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + c_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (2.7)$$

Deste ajuste da função de autocorrelação obtém-se o tempo de correlação dado por:

$$\tau = c_1 \tau_1 + c_2 \tau_2 \quad (2.8)$$

De forma prática, a análise da autocorrelação consiste no cálculo da correlação entre as estruturas em um dado intervalo de tempo. Desta forma, a seleção das estruturas é feita no intervalo estabelecido através da análise da autocorrelação.

Uma descrição mais detalhada do método MC e de suas implementações para o estudo das propriedades do líquido pode ser encontrada na referência [11].

2.3 Métodos Teóricos para o Cálculo das Propriedades Quânticas

Métodos tradicionais baseadas no método Hartree-Fock (HF) tratam o problema eletrônico de forma média, na qual, cada elétron sente o efeito de um campo médio gerado pelos outros. Em termos usuais, isto significa a perda da descrição da correlação eletrônica do sistema. Desta forma na maioria dos casos é preciso ir além do método HF para ter uma boa descrição das propriedades eletrônicas. A seguir será feita uma breve descrição de alguns métodos que visam calcular parte da correlação eletrônica.

No método autoconsistente multiconfiguracional (*Multiconfigurational Self Consistent field* - MCSCF) a função de onda multiconfiguracional é escrita como uma combinação linear de diferentes determinantes:

$$\Psi = \sum_I^M c_I \psi_I \quad (2.9)$$

onde ψ_I são determinantes que representam as diferentes configurações eletrônicas necessárias para descrever o sistema; os c_I são os coeficientes associados a cada um dos ψ_I para diferentes configurações da função eletrônica.

A energia de uma função de onda multiconfiguracional é dada pela seguinte expressão:

$$E = \langle \sum_I c_I \psi_I | H | \sum_j c_j \psi_j \rangle$$

$$= \sum_{tu} \sum_{IJ} c_I c_J d_{tu}^{IJ} h_{tu} + \frac{1}{2} \sum_{tuvw} \sum_{IJ} C_I C_J D_{tuvw}^{IJ} (tu|vw) \quad (2.10)$$

$$= \sum_{tu} d_{tu}^{IJ} h_{tu} + \frac{1}{2} \sum_{tuvw} D_{tuvw} (tu|vw) \quad (2.11)$$

onde H é o operador hamiltoniano eletrônico escrito conforme as regras de segunda quantização, h_{tu} e $(tu|vw)$ são as integrais de um e dois elétrons e d_{tu} e D_{tuvw} são as matrizes densidade de 1 e 2 elétrons analisados em termos dos valores médios de acoplamento d_{tu}^{IJ} e D_{tuvw}^{IJ} . Durante o processo de autoconsistência os coeficientes e as autofunções são otimizados simultaneamente de modo que os vínculos associados a estas variações são:

$$\sum_I C_I^2 = 1 \quad , \quad \langle \psi_t | \psi_u \rangle = \delta_{tu} \quad (2.12)$$

que representam a normalização da função de onda ($\sum_I C_I^2 = 1$) e a ortonormalidade dos orbitais moleculares ($\langle \psi_t | \psi_u \rangle = \delta_{tu}$). Usando o método de multiplicadores de Lagrange, a condição para os coeficientes é satisfeita resolvendo as equações:

$$\sum_J \langle \psi_I | H | \psi_J \rangle c_J - \epsilon c_I = 0 \quad (2.13)$$

Uma etapa importante é a da escolha das configurações que irão compor a combinação linear 2.9. Uma maneira prática de se gerar funções de onda multiconfiguracional é através do método CASSCF (*Complete Active Space Self Consistent Field*). No método CASSCF, os determinantes empregados na função de onda 2.9 são gerados automaticamente, para isso, o conjunto total de orbitais moleculares é dividido em 4 subconjuntos:

1) Orbitais do caroço: São os orbitais com características atômicas e que permanecem inalterados e duplamente ocupados durante o processo de otimização;

2) Orbitais inativos: Conjunto de orbitais duplamente ocupados que serão otimizados;

3) Orbitais ativos: São os orbitais que estão diretamente envolvidos no processo de excitação dos elétrons, portanto com número de ocupação entre 0 e 2. Correspondem, normalmente, aos orbitais moleculares formados a partir dos orbitais atômicos, de valência dos átomos que compõem o sistema que está sendo estudado;

4) Orbitais virtuais: São os orbitais que permanecerão vazios durante o cálculo.

Uma vez divididos os elétrons do sistema nos quatro grupos descritos anteriormente, a atenção se concentra nos orbitais do espaço ativo.

Contribuições importantes no sentido de aprimorar e facilitar a descrição dos orbitais no espaço ativo foram dadas por Roos e colaboradores [12,13] que propuseram a divisão do espaço ativo em três sub-espacos, conhecidos como RAS1, RAS2 e RAS3 (*RAS-Restricted Active Space*):

- RAS1: Neste subespaço o número de elétrons que serão excitados é limitado.
- RAS2: Todas as configurações eletrônicas são consideradas.
- RAS3: O número máximo de elétrons aceitos neste subespaço é limitado.

Esta descrição tem como finalidade principal incluir no espaço ativo os orbitais mais importantes, de modo a reduzir o número de configurações geradas e assim tornar o método aplicável a sistemas moleculares com muitos elétrons. Esta metodologia é popularmente conhecida como RASSCF (*Restricted Active Space - Self Consistent Field*) e foi implementada no programa MOLCAS [14].

Uma forma eficiente de otimizar a função CASSCF é usar um conjunto médio de orbitais de modo que os estados possam ser obtidos simultaneamente. Este método é conhecido como SA-CASSCF (*State Averaged- Complete Active Space Self Consistent Field*) [15,16]. Esta metodologia apresenta algumas vantagens:

- a) a convergência dos estados não é tão problemática;
- b) os estados gerados são ortogonais, facilitando o cálculo das propriedades de transição.

No entanto, se os orbitais dos vários estados forem muito diferentes o método perde eficiência. Contudo, apesar do método CASSCF incluir de modo eficiente parte da correlação eletrônica dinâmica, ele não é capaz de fornecer resultados precisos. Isto se deve ao fato dele não descrever de modo suficiente a correlação eletrônica. A seguir será apresentada uma metodologia que inclui correlação dinâmica na função multiconfiguracional usando a teoria de perturbação.

2.3.1 Teoria de Perturbação Multiconfiguracional

A teoria de perturbação multiconfiguracional visa dar um tratamento perturbativo à função de onda CASSCF, para melhorar a descrição das propriedades eletrônicas através da inclusão da correlação eletrônica dinâmica. Esta metodologia pode ser generalizada a partir da teoria de perturbação Rayleigh-Schrödinger [17, 18] derivada para funções de onda de referência para um único determinante.

Nessa teoria, o hamiltoniano do sistema é descrito através da soma de um operador de ordem zero, H_0 , e um termo associado à perturbação V .

$$H = H_0 + V \quad (2.14)$$

Neste caso H_0 é escolhido em termos dos operadores para uma partícula a fim de que a função de onda de referência seja autofunção de H_0 . Usando a hipótese de que a energia e a função de onda podem ser escritas em termos das expansões:

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + \dots \quad (2.15)$$

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_1 + \dots \quad (2.16)$$

onde Ψ_0 é a função de referência CASSCF e $\Psi_1 = \sum_{j=1}^M C_j \Psi_j$ com Ψ_j pertencendo ao espaço interagente de primeira ordem.

É possível obter as expressões para a correção em primeira e segunda ordem na energia:

$$H_0\Psi_1 + V\Psi_0 = E_1\Psi_0 + E_0\Psi_1 \quad (2.17)$$

$$E_1 = \langle \Psi_0 | V | \Psi_0 \rangle \quad (2.18)$$

$$E_2 = \langle \Psi_0 | V | \Psi_1 \rangle \quad (2.19)$$

Nisto consiste o método CASPT2 (*Complete Active Space Second-Order Perturbation Theory*). O sucesso deste método depende da escolha das funções (CASSCF's) usadas como funções de referência. Os detalhes técnicos podem ser encontrados nas referências [19–21].

2.4 Método de Propagadores e Teoria do Funcional da Densidade para Estados Excitados

O método TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) baseia-se nas ideias originais de Gross e colaboradores [22, 23] no qual a densidade eletrônica ρ está relacionada ao potencial V através de uma função resposta χ .

$$\rho(rt) = \int dt' \int dr'^3 \chi(rt, r't') V(r't') \quad (2.20)$$

A função resposta é escrita como:

$$\chi(rr', w) = \sum_{jk} \frac{M_{jk}(rr')}{w - (E_j - E_k) + i\eta} \quad (2.21)$$

Desta forma as energias de excitação são dadas através dos polos ($E_j - E_k$) da equação 2.21. Os resíduos associados ao termo $M_{jk}(rr')$ apresentam correspondência direta com as forças de oscilador associadas às excitações eletrônicas.

2.5 Considerações Finais

As estruturas do líquido foram geradas usando o método MC implementado no DICE [24]. Um número restrito de configurações descorrelacionadas foram selecionadas usando o critério da autocorrelação da energia. Valores para as propriedades

clássicas e quânticas foram obtidas a partir da média dos valores para um conjunto de L configurações

$$\langle X \rangle = \frac{1}{L} \sum_1^L X_i \quad (2.22)$$

Configurações independentes apresentam uma distribuição com um desvio padrão (s)

$$s = \sqrt{\frac{L}{(L-1)} (\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2)} \quad (2.23)$$

e o erro estatístico (σ) dado por

$$\sigma = \frac{s}{\sqrt{(L-1)}} \quad (2.24)$$

Neste caso vale observar que para um número grande de configurações o desvio padrão converge para um valor constante e o erro estatístico tende para zero. Assim o valor final pode ser escrito como $\langle X \rangle \pm \sigma$ que descreve a distribuição normal e compreende 68% das configurações.

CAPÍTULO 3

O Elétron Hidratado

3.1 Introdução

A primeira experiência relacionada a solvatação de elétrons ocorreu em 1864, onde Weyl [25] reportou sobre a cor azul da mistura de sódio com amônia que mais tarde seria atribuída à solvatação de elétrons. Porém, a existência de elétrons em meio aquoso, ou elétrons hidratados como são conhecidos, foi postulada pela primeira vez por Stein [26] e Platzman [27], mas a descoberta só ocorreu em 1964 por Hart e Boag [28–30] através de medidas de absorção com a incidência da radiação laser.

Os elétrons hidratados orientam as moléculas em torno da distribuição de carga, formando uma cavidade que contém a densidade de carga que corresponde ao elétron. Kevan e colaboradores [31], usando a ressonância magnética nuclear ENDOR (*Electron Nuclear Double Resonance*) a temperatura de 77 K, afirmaram que a estrutura da água em torno dessa distribuição de carga seria composta por 6 moléculas equidistantes de um centro comum com uma das ligações O-H apontadas para esta posição (figura 3.1).

O estudo do elétron hidratado desperta grante interesse devido ao próprio solvente envolvido, pois a solvatação em água é a base da maioria dos processos físico-químicos. A flutuação térmica, neste caso, associada ao solvente é responsável pelo alargamento da banda do espectro de absorção. Assim sendo, a largura a meia altura observada para o elétron hidratado (0,84 eV) está diretamente associada com essa flutuação.

Outro fator característico para um elétron hidratado é o valor máximo da banda de absorção observado em 720 nm (1,725 eV) [32]. A descrição teórica desse espectro de absorção tem sido objeto de grande interesse [32,33,35–49]. Schnitker e colaboradores [38], em seu estudo usando a formulação de integrais de caminho [50] para a descrição das estruturas do líquido, obtiveram os resultados qualitativos como a excitação de

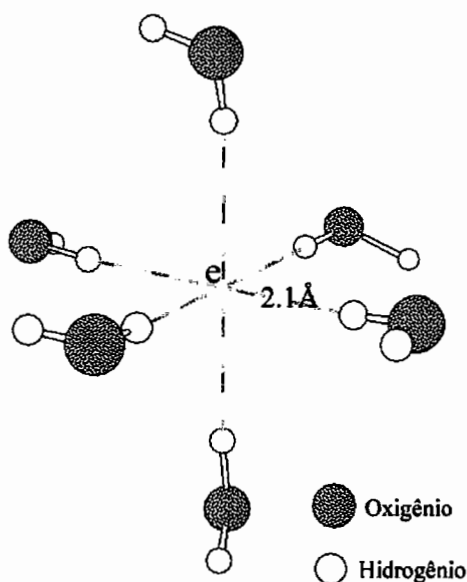


Figura 3.1: Estrutura sugerida experimentalmente para as moléculas de água em torno do centro comum obtida através da ressonância magnética ENDOR a temperatura de 77 K.

orbitais de simetria esférica s para orbitais p , no entanto, com energia de transição de 2.1 eV, bem superior ao valor experimental. Outros trabalhos consideraram a situação em que as moléculas de água estão fixas por estruturas de energia mínima [51–54], desconsiderando a natureza estatística do sistema. Recentemente, Parrinello e colaboradores [49] obtiveram resultados importantes para o elétron hidratado usando a dinâmica molecular de primeiros princípios de um elétron em excesso em um caixa com 32 moléculas de água.

A descrição de um sistema com as características do elétron hidratado requer além de métodos de primeiros princípios, modelos que levam em conta tanto aspectos estatísticos do problema quanto aspectos quânticos. Neste sentido, a escolha natural recai sobre a dinâmica molecular quântica. No entanto, devido ao grande esforço computacional envolvido, apenas um número reduzido de moléculas são usadas e geralmente as simulações são insuficientes para garantir a convergência estatística. Desse modo será apresentado um método alternativo baseado na descrição clássica das estruturas das moléculas de água em torno do potencial do elétron. Estas es-

truturas foram submetidas a cálculos de mecânica quântica baseados na teoria do funcional da densidade para obter o espectro de absorção do elétron hidratado. Este estudo apesar de ser paralelo, difere das idéias propostas por Barker [55] e Chandler [56] que consideraram o uso da discretização da mecânica quântica através das integrais de caminho além de discutirem o isomorfismo entre a teoria quântica e a mecânica estatística clássica [57]. Neste estudo, as estruturas do elétron hidratado foram descritas usando a mecânica estatística clássica. A simulação MC foi usada para gerar as estruturas do líquido e os cálculos de primeiros princípios foram realizados nas estruturas selecionadas para obter o perfil do espectro de absorção do elétron hidratado.

3.2 Simulação MC e Estruturas Moleculares

Na descrição do elétron hidratado foi considerada a existência de um estado transiente localizado. As medidas experimentais [58, 59] da localização do estado indicam que seu tempo de vida varia de 110 a 180 fs, ou seja, maior que tempo de relaxação molecular, porém estudos teóricos [49] indicaram que o tempo de vida da cavidade varia de 50 a 90 fs.

As configurações do elétron hidratado foram geradas em uma simulação NPT (Número de átomos, Pressão e Temperatura fixos). É esperado que as propriedades eletrônicas do elétron hidratado dependam da orientação das moléculas de água que formam a primeira camada de solvatação. Para tanto os parâmetros que descrevem a distribuição de carga foram definidos baseados na estrutura das moléculas de água mais próximas. O elétron em excesso foi representado por uma carga $q = -1$ e por dois parâmetros de Lennard-Jones, $\epsilon = 0,08$ kcal/mol e $\sigma = 4,04$ Å, os quais foram ajustados a fim de reproduzir a distância experimental entre o centro da distribuição de carga e as moléculas de água na primeira camada de solvatação. Para o potencial que define as moléculas de água foram usados os parâmetros SPC (*Simple Point Charge*) [60]. A simulação foi feita em uma caixa cúbica com 500 moléculas de água a temperatura de 298 K.

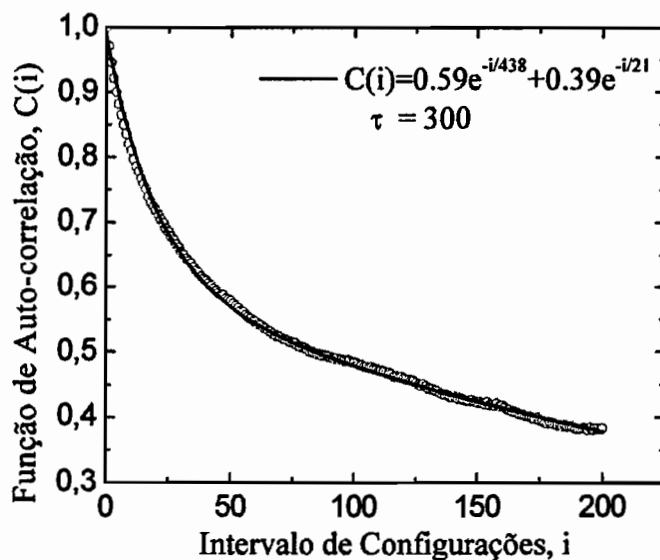


Figura 3.2: Função de autocorrelação da energia e o ajuste de um exponencial duplo para a determinação do intervalo da correlação estatística.

Após o estágio de termalização, um total de 10^7 estruturas foram geradas com o sistema em equilíbrio térmico. Neste ponto, foi importante reduzir o número de configurações submetidas aos cálculos quânticos. Desta forma, usou-se a função de autocorrelação da energia, figura 3.2. O intervalo das configurações foi calculado através do ajuste da curva de autocorrelação da energia por uma exponencial dupla. Nesta simulação foram selecionadas configurações com intervalos de 300 passos de MC que resultaram em um total de 65 estruturas. Neste intervalo as configurações sucessivas apresentaram uma correlação menor que 10%.

Uma forma eficiente para definir o tamanho das estruturas, ou seja, o número de moléculas de água localizadas em torno da distribuição de carga é através da função de distribuição radial.

A figura 3.3 mostra essa função entre o centro da distribuição de carga e o centro de massa das moléculas de água (cm), onde foi possível observar um pico estreito centrado em 3,0 Å. Isto corresponde a primeira camada de hidratação em torno da distribuição de carga. As moléculas de água apresentam uma das ligações O-H apontada para o

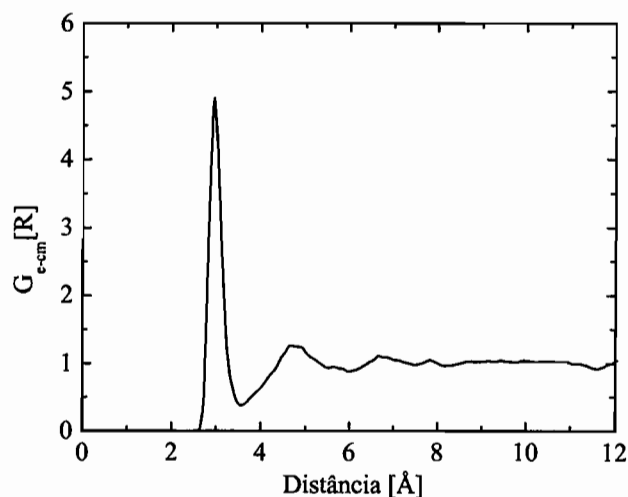


Figura 3.3: Função distribuição radial entre o centro da distribuição de carga (e) e o centro de massa das moléculas de água (cm).

centro da distribuição de carga. Esta orientação das moléculas está de acordo com os experimentos de ressonância nuclear (ENDOR) [31]. Uma estrutura semelhante também aparece nos trabalhos teóricos de Miura e Schnitker [36,38] usando integrais de caminho.

A integração da primeira camada de solvatação da função de distribuição radial (figura 3.3) indica que em média 6.9 moléculas estão presentes nesta camada e o espectro de tempo de voo de aglomerados aniônicos de água [51] mostrou que este número varia entre 6 ou 7. Baseado nesta informação foi possível afirmar que no líquido este número deve estar próximo ao do aglomerado sendo, portanto, da ordem de 6 ou 7. Os resultados de dinâmica molecular quântica apresentaram um número de coordenação igual a 6 [49].

Na figura 3.4 é mostrada uma única configuração extraída da simulação (a) e a sobreposição de todas as configurações (b) de moléculas pertencentes a primeira camada de solvatação. É possível observar que as 7 moléculas da primeira camada de solvatação possuem uma das ligações O-H apontada para o centro comum. No

caso da superposição de todas as configurações pode-se ver o espaço configuracional ocupado pelas moléculas de água da primeira camada de solvatação, bem como uma cavidade formada pela distribuição do solvente em torno da distribuição de carga correspondente ao elétron. Analisando os detalhes do formato dessa cavidade, observa-se que esta não é rigorosamente esférica. Para tanto foi calculado o parâmetro de anisotropia W , que se baseia na relação entre os componentes do momento de inércia, $W = 1 - (J_1 + J_2)/2J_3$ para $J_1 \leq J_2 \leq J_3$. O valor obtido para W , levando em conta apenas a primeira camada de solvatação, foi 0.2 e este valor indica que, em média, a cavidade tem uma forma ligeiramente elíptica. Boero e colaboradores [49] também mostraram uma assimetria semelhante em seu estudo de dinâmica molecular quântica.

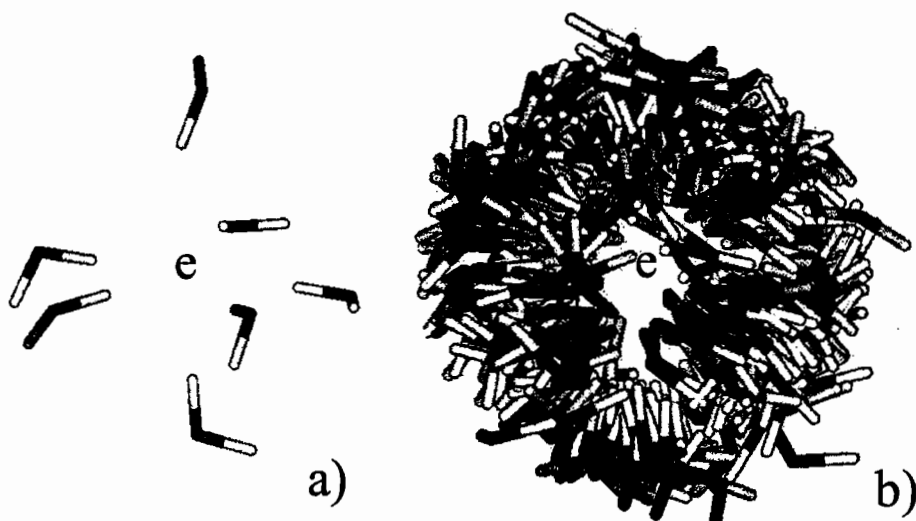


Figura 3.4: Configurações obtidas durante a simulação. a) Uma das estruturas com as moléculas presentes na primeira camada de solvatação. b) Superposição de todas as estruturas selecionadas a partir das moléculas que pertencem a primeira camada de solvatação.

As moléculas que estão além da primeira camada de solvatação podem ser identificadas como sendo pertencentes à segunda, terceira, etc, camadas de solvatação. Observando a figura 3.3, foi possível identificar uma segunda camada de solvatação que vai até 6.0 Å com um total de 23 moléculas de água. As estruturas geradas durante o processo de simulação foram usadas para calcular o espectro de absorção

do elétron hidratado.

Os detalhes da metodologia usada bem como os resultados para a estrutura eletrônica do elétron hidratado serão mostrados nas próximas seções.

3.3 Cálculos de Mecânica Quântica e o Espectro de Absorção

As estruturas obtidas durante a simulação foram submetidas aos cálculos de mecânica quântica usando a metodologia TD-DFT para o cálculo das energias de excitação. No tratamento quântico o elétron em excesso é tratado como uma carga extra adicionada às estruturas obtidas na simulação, de modo que a função de onda do sistema seja antissimétrica em relação à troca de coordenadas de todos os elétrons. Esta é uma metodologia seqüencial que possui como vantagem principal o fato de se obter a informação estatística no líquido antes do início dos cálculos quânticos.

O perfil da curva do espectro de absorção foi simulado através das transições eletrônicas de todas as configurações. Através do histograma destas transições além de se identificar o máximo do espectro de absorção também é possível obter a largura a meia altura. Para os cálculos quânticos foi usado o funcional híbrido de Becke, Lee, Yang e Par (B3LYP) [61] e os conjuntos de bases localizadas 6-31++G(d) e 6-31++G(d,p).

No caso das estruturas com 7 moléculas de água a função de onda é antissimétrica com um total de 71 elétrons. Para as estruturas com 23 moléculas de água a função de onda é antissimétrica com 231 elétrons que resultou em 552 funções base. Os sistemas com estas dimensões exigiram grande esforço computacional.

3.4 Resultados para o Espectro de Absorção

A estrutura da primeira camada de solvatação é uma característica importante do estado transiente do elétron hidratado, ela é o resultado da reorganização das moléculas de água em torno da distribuição de carga. É esperado que esta camada

seja dominante em relação às principais propriedades do espectro de absorção.

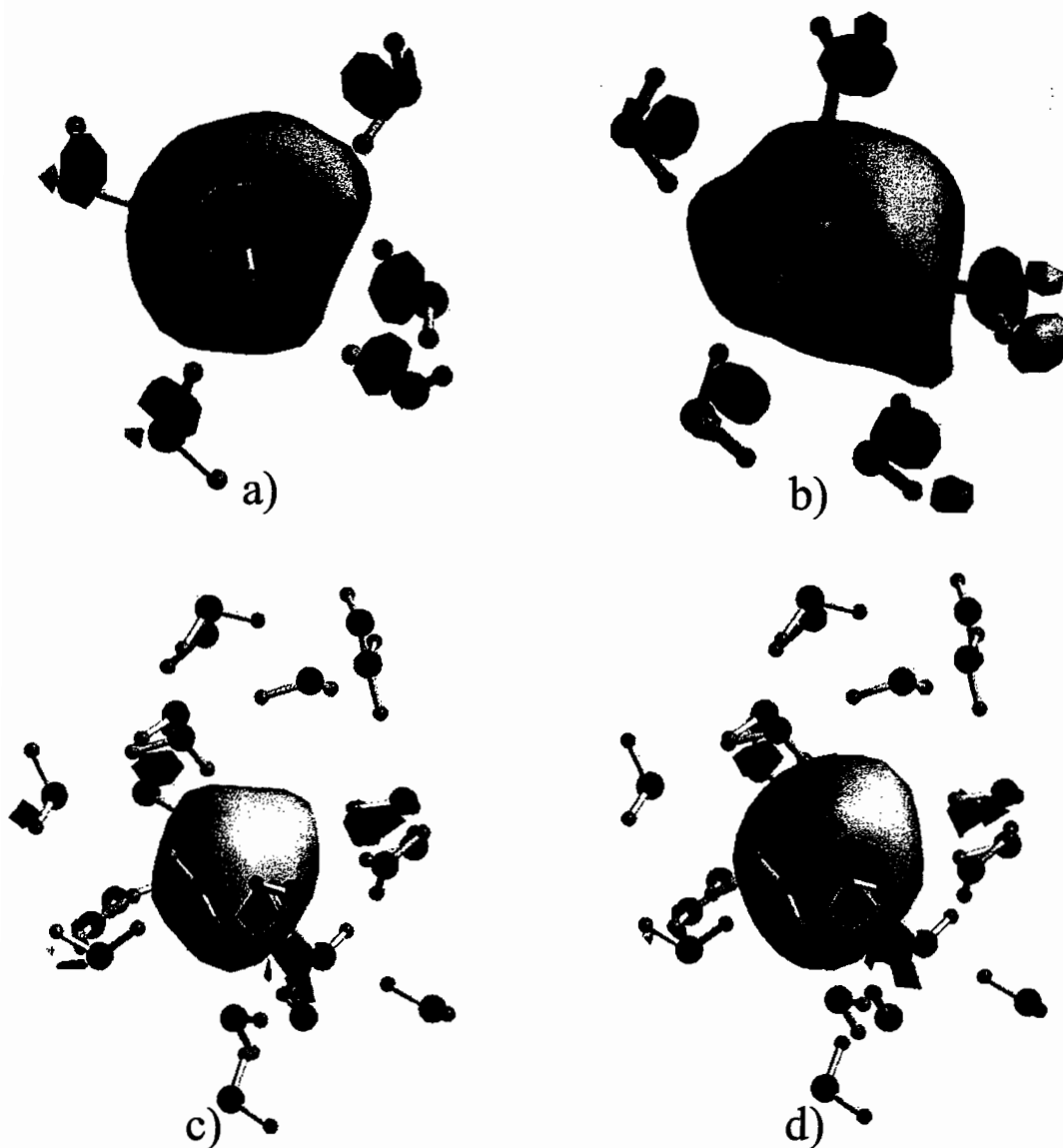


Figura 3.5: Ilustração dos orbitais HOMO para o estado fundamental. a) e b) são os orbitais de Kohn-Shan e Hartree-Fock considerando a primeira camada de solvatação. c) e d) os mesmos orbitais considerando-se a segunda camada de solvatação.

Como resultado dos cálculos quânticos nas estruturas com um elétron em excesso, observou-se que o orbital ocupado tem um caráter difuso e possui uma simetria aproximadamente esférica localizada no interior da cavidade, podendo ser classificado como um orbital *s*. Os orbitais virtuais energeticamente mais baixos apresentam formato *p*.

Portanto, as transições eletrônicas que compõem o espectro do elétron hidratado são basicamente compostas de transições entre os estados s e p . Sabe-se que no modelo do funcional da densidade os orbitais moleculares não possuem uma definição física clara, visto que este modelo se baseia na densidade eletrônica. Porém esses orbitais podem ser obtidos com o modelo HF. A figura 3.5 mostra os orbitais obtidos para o estado fundamental com ambos os métodos, HF e DFT.

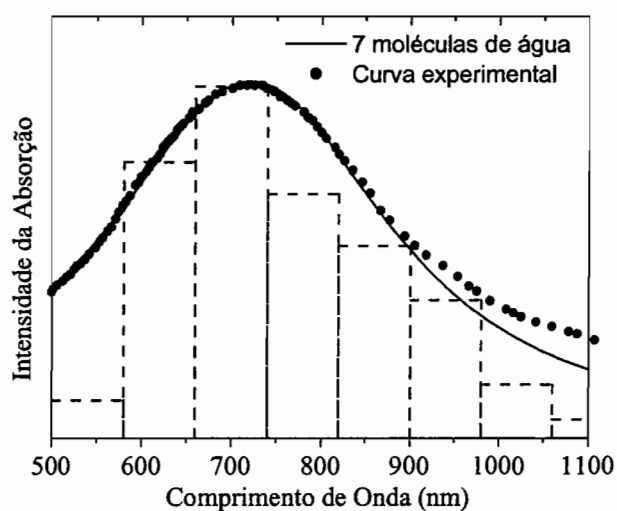


Figura 3.6: Comparação dos perfis do espectro teórico e espectro experimental da absorção óptica.

Tabela 3.1: Valores teóricos e experimentais do máximo da distribuição do espectro e largura a meia altura (LMA).

	ref [62]	ref [38]	ref [36]	ref [49]	valores obtidos			Exp. ref [32]
Transição	2,1	2,4	2,6	1,74	1,72 ^a	1,72 ^b	1,70 ^c	1,725
LMA		1,1		0,95	0,89	0,89	0,90	0,84

^aTD-DFT/6-31++G(d,p) para a primeira camada de solvatação (7 moléculas de água).

^bTD-DFT/6-31++G(d) para a primeira camada de solvatação (7 moléculas de água).

^cTD-DFT/6-31++G(d) para a segunda camada de solvatação (23 moléculas de água).

O espectro obtido para o elétron hidratado é mostrado na figura 3.6, onde pode-se

ver uma boa concordância entre a curva teórica e a experimental. O valor máximo da distribuição está localizado em 721 nm ($1,72 \text{ eV}$) e apresenta uma excelente concordância com o valor experimental em 720 nm ($1,725 \text{ eV}$). Um outro aspecto do espectro de absorção é a largura a meia altura, como está mostrado na tabela 3.1 o valor $0,89 \text{ eV}$ obtido com esta metodologia é o que melhor compara com o valor experimental. Isto indica que as estruturas geradas classicamente representam muito bem o espaço configuracional.

Um fato que deve ser notado é que a exclusão das funções de polarização dos átomos de hidrogênio não compromete o resultado final do espectro. Isto pode ser visto quando são comparadas as colunas 6 e 7 da tabela 3.1. Isto permitiu que a molécula de água além da primeira camada de solvatação pudesse ser incluída no cálculo.

Na coluna 8 da tabela 3.1 são mostrados os resultados para a energia de transição das estruturas moleculares correspondentes a primeira e a segunda camada de solvatação. O valor máximo para o espectro de absorção foi calculado em 729 nm ($1,70 \text{ eV}$). De modo geral, estes resultados mostram que as estruturas geradas pela simulação descrevem bem as flutuações no líquido.

Outro fato observado é que quando se considerou apenas as moléculas da primeira camada de solvatação foi possível obter as principais características do espectro de absorção do elétron hidratado.

As propriedades eletrônicas do estado fundamental e dos estados excitados foram obtidas a partir das configurações geradas com o método MC. Como consequência disso um aspecto importante a ser considerado foi o da convergência estatística dos resultados [63–65]. Como mostrado na figura 3.7, no caso das configurações com 7 moléculas de água é possível ver que a convergência dos valores ocorreu a partir de 30 configurações e o valor obtido para a média sobre as 60 configurações foi $740 \pm 4,45 \text{ nm}$.

Para o caso das configurações com 23 moléculas de água uma convergência semelhante foi obtida.

Os efeitos da polarização do solvente na primeira e na segunda camada de sol-

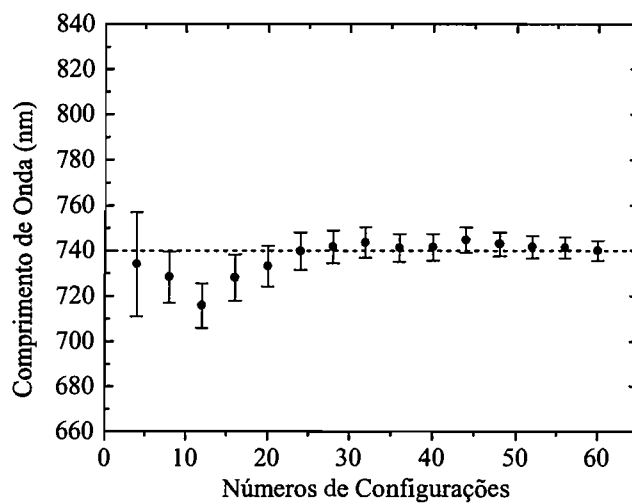


Figura 3.7: Convergência na média do comprimento de onda da primeira camada de solvatação.

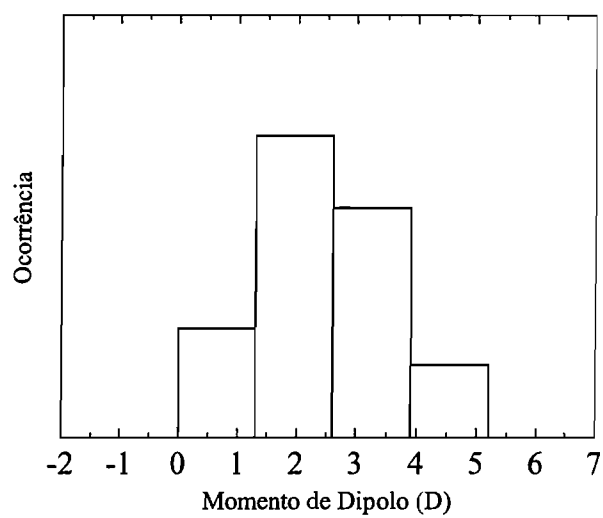


Figura 3.8: Histograma da distribuição dos momentos de dipolo para a primeira camada de solvatação.

vatação podem ser entendidos através da análise da distribuição estatística dos momentos de dipolo total associados a cada uma das configurações. Para o caso das 7 moléculas de água a distribuição dos momentos de dipolo revelou que 60% das configurações com 7 moléculas de água possuem momento de dipolo total entre 1,5 e 4,0 D, figura 3.8.

Os resultados apresentados para o elétron hidratado mostraram que a combinação apropriada dos métodos estatísticos e quânticos resultaram em uma boa descrição do espectro de absorção do elétron hidratado. Os principais aspectos do espectro de absorção, como o valor máximo da banda de absorção e a largura desta banda foram descritos com grande acurácia. Baseado nos valores obtidos para o espectro de absorção e nas estruturas das moléculas de água em torno da distribuição de cargas geradas usando a simulação de MC, pode-se concluir que a metodologia usada é adequada para uma boa descrição do estado transiente.

CAPÍTULO 4

O Sódio no Ambiente do Hélio Líquido

4.1 Introdução

Neste capítulo será apresentada uma discussão sobre a mudança nas propriedades eletrônicas do sódio (Na) devido ao ambiente do hélio (He) líquido. Em comparação com o estudo mostrado no capítulo anterior, novamente as flutuações térmicas do solvente são consideradas responsáveis pelo perfil e pelo alargamento do espectro de absorção.

A compreensão do comportamento das propriedades eletrônicas dos átomos em hélio líquido é de grande interesse, pois trata-se de uma forma de investigar as propriedades de líquidos usando átomos como sondas [66–69].

Com os avanços recentes nas técnicas de implante de átomos em super-fluido [70], foi possível o estudo das propriedades de um grande número de átomos [71]. Os átomos alcalinos no ambiente de He têm sido estudados mais intensamente devido à sua estrutura eletrônica e também por apresentarem um espectro eletrônico na fase gasosa conhecido.

Como resultado das forças interatômicas, os átomos implantados localizam-se no interior de uma cavidade semelhante a uma estrutura de bolha com um diâmetro que varia de 6 a 12 Å e que depende da interação do átomo central com o ambiente do He líquido. O formato dessa cavidade depende do momento angular do estado eletrônico [72–75]. Nos processos de excitação os átomos de He estão esfericamente distribuídos produzindo deslocamentos da energia de excitação para comprimentos de onda menores. Além disso, ocorre o alargamento da banda espectral comparado com a energia de transição do átomo livre.

Resultados experimentais para a excitação e a emissão do Rb e Cs foram obtidos

por Takahashi e colaboradores [70] que sugerem um deslocamento solvatocrômico de $\sim 16 \text{ nm}$ para a transição $5s \rightarrow 5p$ do Rb e $\sim 18 \text{ nm}$ para a transição $6s \rightarrow 6p$ do Cs, enquanto que para o Na um deslocamento espectral de $\sim 14 \text{ nm}$ pode ser inferido. A partir de cálculos teóricos recentes obteve-se os valores $16,7 \text{ nm}$ [71] e 15 nm [72] para o Na.

Uma aproximação teórica muito usada é o modelo SBM (*Standard Bubble Model*) que se baseia no cálculo da variação da energia em primeira ordem para os estados fundamental e excitado, usando potenciais de interação médios. Esses potenciais médios são baseados na distribuição de densidade do líquido e nos parâmetros ajustáveis. Beau e colaboradores [71] usaram o modelo de coordenadas configuracionais baseado nos pseudo-potenciais existentes e encontraram um deslocamento de $\sim 16 \text{ nm}$ na linha D do átomo de Na. Cálculos baseados na teoria do funcional da densidade [76] previram um deslocamento de $\sim 15 \text{ nm}$ na linha D do átomo de Na.

A proposta deste estudo foi entender a estrutura do He líquido em torno da impureza com o propósito de se obter o deslocamento no espectro de absorção através de um método alternativo e mais realista. Considerando a natureza estatística do líquido, estudou-se o espectro de excitação do Na no ambiente do He líquido usando a metodologia seqüencial MC/Mecânica Quântica [5, 77, 78]. Esta metodologia foi testada com sucesso na descrição do solvatocromismo de moléculas orgânicas em diferentes solventes.

As estruturas do líquido foram geradas usando a simulação MC, onde o potencial interatômico foi derivado de cálculos *ab-initio* de alto nível de correlação e o solvatocromismo no espectro UV-vis do sódio foi obtido através das estruturas geradas no método MC.

Neste trabalho não foram consideradas as contribuições da natureza superfluida do hélio líquido pois, conforme foi mostrado por Tabbert e colaboradores [67], nenhuma mudança foi observada no espectro óptico quando o líquido passa pela transição de fase de um líquido normal para um superfluido, ou seja, as propriedades do espectro óptico são insensíveis quando ocorre a transição de fase.

Um ponto importante que diferencia esta metodologia das demais é a distribuição

estatística dos valores para as energias de excitação que resulta no alargamento da banda espectral de absorção observado experimentalmente.

4.2 Simulação MC e as Estruturas do Líquido

As estruturas do He líquido em torno do átomo de Na central foram geradas usando a simulação MC e o ponto central foi a escolha adequada do potencial interatômico. Os parâmetros para a interação entre os átomos de He foram obtidos através dos cálculos baseados na metodologia CCSD(T) (*Coupled Cluster - excitations: Singles, Doubles and Triples*), com as excitações triplas não incluídas nas interações [79], usando as bases correlacionadas (cc-pV5Z). Para representar a interação entre o átomo de Na e os átomos de He foram usados os coeficientes de van der Waals e o potencial previamente proposto por Patil [80]. Na figura 4.1 são mostradas as curvas de potencial usadas para representar as interações Na-He e He-He.

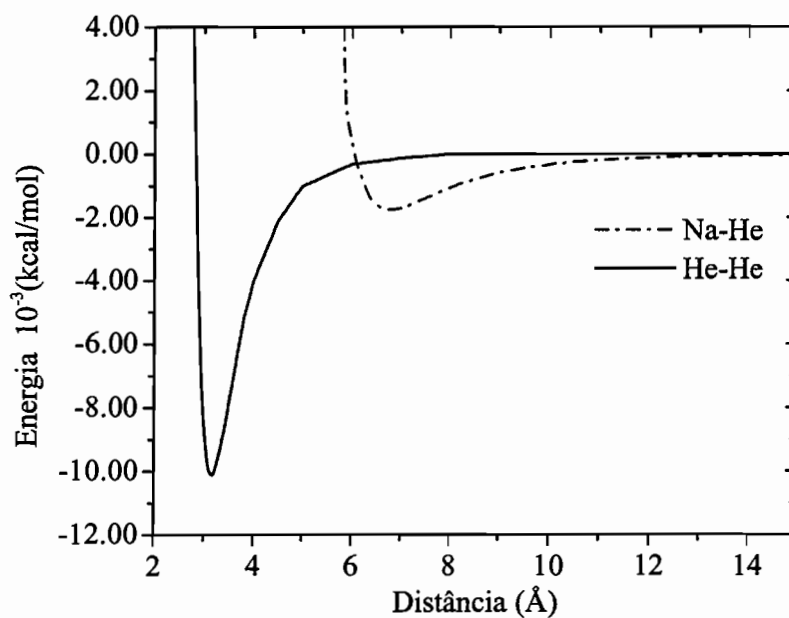


Figura 4.1: Potencial interatômico (He-He e Na-He) usado na simulação.

A distância do mínimo do potencial de interação He-He, foi calculada em 3,17 Å

que pode ser comparada com o valor $2,97 \text{ \AA}$ obtido por Luo [81] determinado a partir de cálculos *ab-initio* e métodos experimentais.

A simulação MC foi feita no *ensemble* NPT, onde foram usados um átomo de Na e 1000 átomos de He. A temperatura foi fixada em 2 K e a pressão em 1 atm. As configurações foram geradas randomicamente numa simulação de 24×10^6 passos com o sistema em equilíbrio térmico, seguido do estágio de termalização de 5×10^6 passos.

A função de distribuição radial foi calculada a fim de se obter informações sobre a estrutura do líquido de He em torno do átomo de Na. A figura 4.2 mostra essa função, $Na - He_n$, onde foi possível ver uma estruturação dos átomos de He em torno do Na. A primeira camada de solvatação começa em $5,15 \text{ \AA}$ e tem um mínimo em torno de $7,15 \text{ \AA}$ com um pico em $5,95 \text{ \AA}$. A integração esférica do primeiro pico dá 42 átomos de Hélio, figura 4.3, onde a cavidade obtida possui um diâmetro de 10 \AA . Uma cavidade com dimensão semelhante foi obtida por Toffol e colaboradores usando a aproximação do funcional de densidade [76]. Recentemente, Nakayama e colaboradores [82] em trabalhos teóricos usando o método de integrais de caminho observaram um aumento na densidade a uma distância de 5 \AA do átomo de Na.

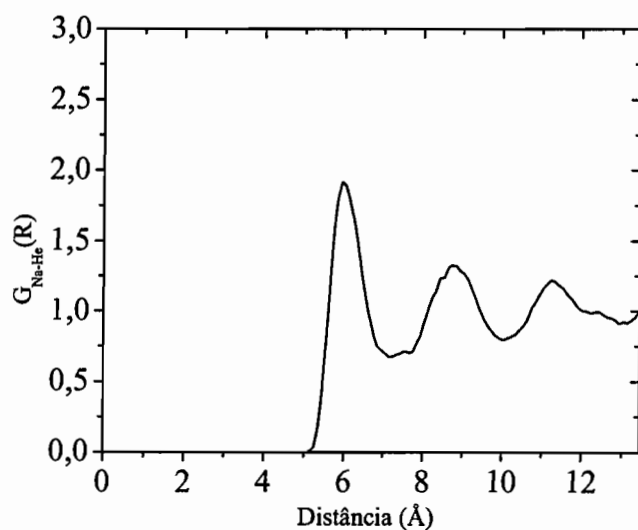


Figura 4.2: Função distribuição radial entre o Na e os átomos de He.

Um ponto importante que deve ser considerado é a seleção adequada das configurações da simulação MC. Sabe-se que as sucessivas configurações geradas na simulação MC são altamente correlacionadas e, portanto, não acrescentam informação importante. Desta maneira o intervalo de configurações foi calculado a partir do ajuste da função de autocorrelação da energia (figura 4.4).

Os cálculos quânticos foram feitos com o átomo de Na e os átomos de He da primeira camada de solvatação. O uso dessa camada de solvatação foi razoável, pois devido à fraca interação entre os átomos de Na e He, a primeira camada de solvatação se mostrou suficiente para a descrição da polarização dos átomos de hélio sobre o átomo de sódio.

As configurações compostas de um átomo de Na central e 42 átomos de He no intervalo foram definidas através das funções de autocorrelação. O intervalo de configurações usado foi de 200 passos e a correlação entre as estruturas selecionadas foi de 15%. A discussão sobre os cálculos quânticos e a convergência dos resultados será apresentada nas próximas seções.

4.3 Cálculos de Mecânica Quântica

As estruturas selecionadas são representativas do líquido e portanto englobam os efeitos das flutuações presentes no mesmo líquido. Desta forma, tem-se não apenas um único valor para a energia de excitação mas sim uma distribuição de valores que resultaram no alargamento do espectro de absorção dos átomos alcalinos presentes no ambiente de He líquido, que é observado experimentalmente.

Como discutido na seção anterior, um total de 50 configurações compostas de um átomo de Na central e 42 átomos de He (átomos que compõem a primeira camada de solvatação) foram separadas da simulação MC para o tratamento quântico. Todos os átomos foram incluídos explicitamente no cálculo quântico. A metodologia usada foi a TD-DFT com os funcionais híbridos B3P86 e B3LYP. Estes funcionais diferentes foram testados com as seguintes funções de base de 6-311++G(d,p) e cc-pVTZ.

O deslocamento espectral foi calculado a partir da diferença entre os comprimentos

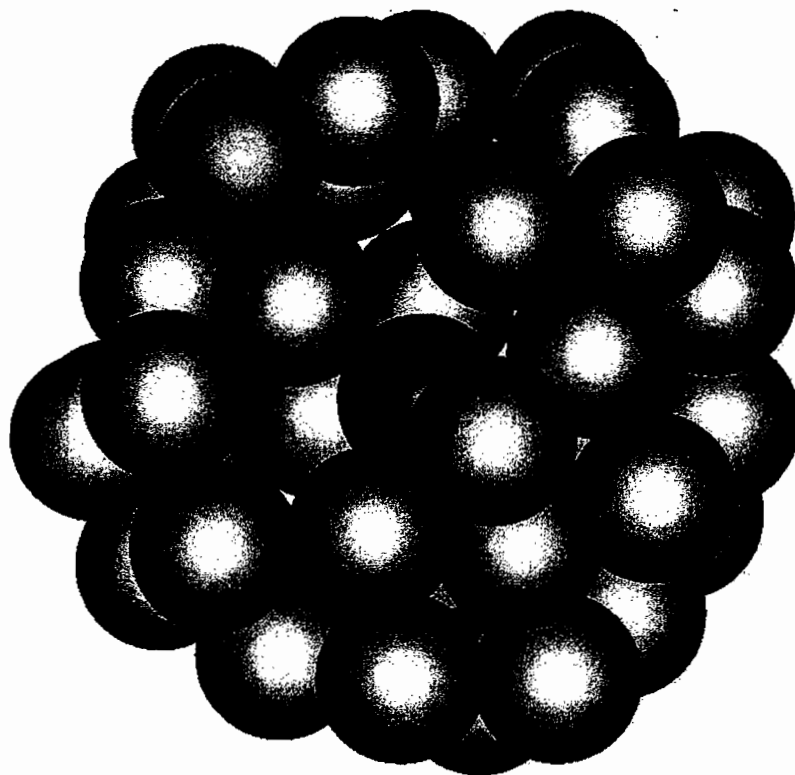


Figura 4.3: Uma estrutura extraída da simulação composta de 1 átomo de Na central e 42 átomos de He.

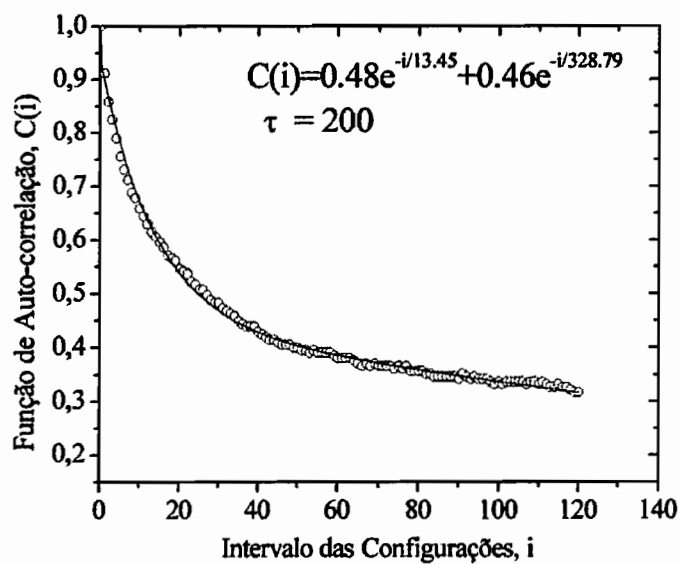


Figura 4.4: Função de autocorrelação da energia para a simulação do Na em He líquido.

de onda do átomo livre e o máximo da distribuição das estruturas super-moleculares selecionadas na simulação.

4.4 Resultado para o Espectro de Absorção e Largura a Meia Altura

A transição $s \rightarrow p$ do átomo de Na em He líquido foi calculada nas configurações geradas através da simulação MC. A figura 4.5 mostra os orbitais s e p de uma única configuração do Na em He líquido onde é possível observar que ambos os orbitais estão localizados no centro da cavidade. Os valores para essa transição estão representados através do histograma de distribuição de energia de transição obtidos através de funções lorentzianas individuais, figura 4.6. A largura a meia altura do espectro é consequência da flutuação térmica dos átomos de He e foi obtida diretamente da distribuição estatística dos átomos de He, uma vez que este sistema não possui contribuições vibracionais ou rotacionais para o alargamento do espectro. Esses valores obtidos mostraram que, no caso B3LYP/6-311++G(d,p), o máximo da distribuição do espectro de absorção está localizado em 537,4 nm resultado do deslocamento de 18,5 nm, quando comparado com o átomo livre. A largura da banda espectral foi calculada em 11 nm e os valores obtidos com os outros funcionais são apresentados na tabela 4.1, onde valores muito próximos foram obtidos usando outros modelos teóricos.

Tabela 4.1: Energia de transição calculada e largura a meia altura (Largura) para o átomo Na em He líquido.

Método	átomo de Na	λ_{max}	$\bar{\lambda}$	Deslocamento	Largura
B3LYP/6-311++G(d,p)	555,9	537,4	536,9±0,2	18,5	11
B3P86/6-311++G(d,p)	566,7	547,9	547,5±0,2	18,8	11
B3LYP/cc-pVTZ	554,4	535,8	534,9±0,2	18,6	11

Outro ponto importante desta metodologia foi a convergência estatística das energias de transição. Esta convergência foi obtida através das energias médias das

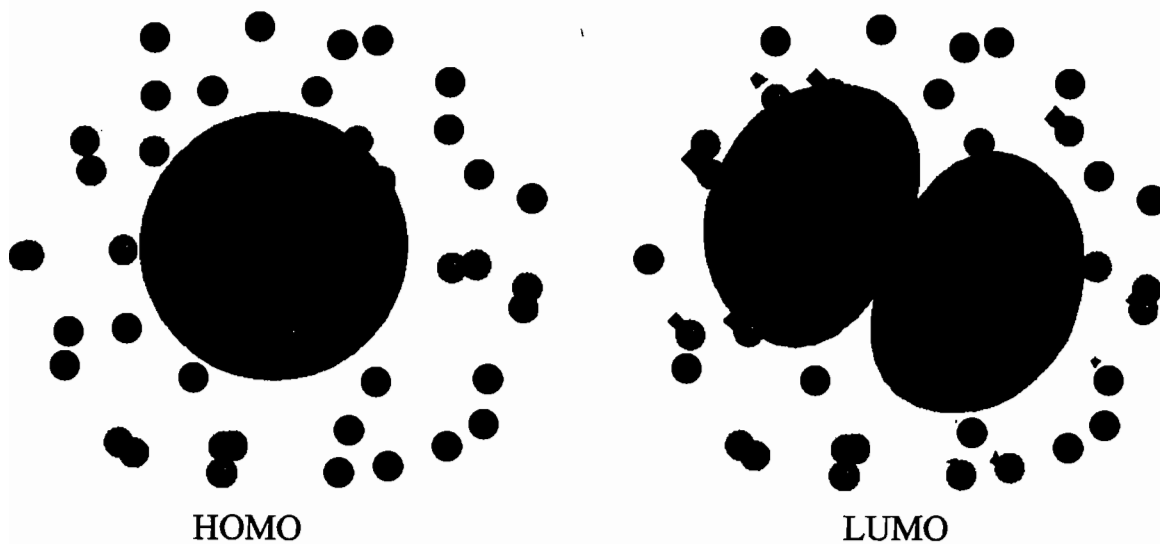


Figura 4.5: Orbitais s e p envolvidos durante a transição.

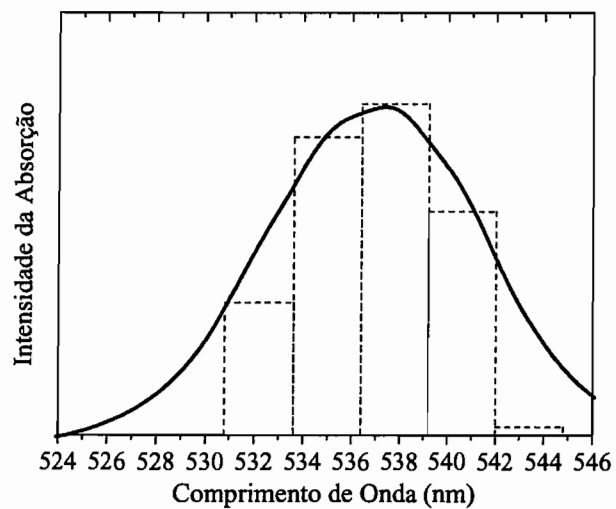


Figura 4.6: Espectro de absorção teórico obtido das configurações selecionadas na simulação com os valores da energia de transição obtidos no modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

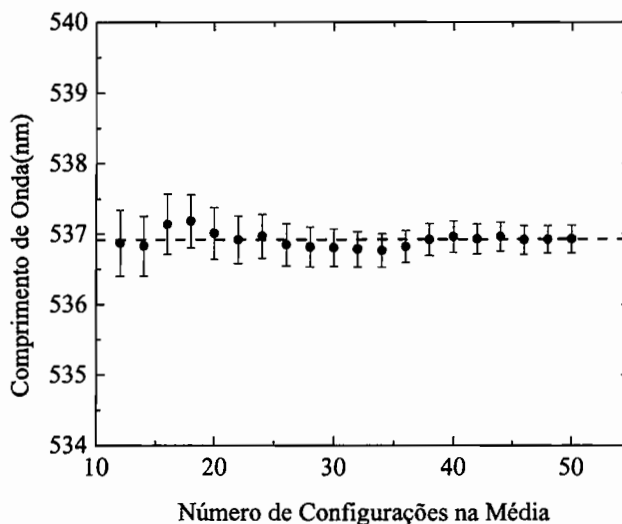


Figura 4.7: Convergência na média do comprimento de onda da primeira camada de solvatação para os valores de energia de transição obtidos no modelo B3LYP/6-311++G(d,p).

transições. A figura 4.7 mostra esta convergência para as energias de transição obtidas com o método B3LYP/6-311++G(d,p). Como pode ser visto a convergência foi atingida a partir de 40 configurações. Uma convergência similar foi obtida para os outros métodos.

O valor obtido para as 50 configurações foi de $536,9 \pm 0,20$ nm (tabela 4.1). Porém quando esse valor foi comparado com o pico máximo da absorção obtido no mesmo nível de cálculo obtém-se um valor 537,4 nm, que é consequência da assimetria da curva de absorção, figura 4.6. O valor obtido para o deslocamento solvatocrômico é de 18,5 nm para comprimentos de onda menores. Um funcional B3P86 na mesma base resultou em valores um pouco maiores para o máximo da distribuição e para o átomo isolado, porém o deslocamento de 18,8 nm, é muito próximo ao obtido com o funcional B3LYP. Este comportamento também foi observado quando a base atômica foi mudada. Usando uma base correlacionada cc-pVTZ o deslocamento solvatocrômico foi de 18,6 nm.

De forma geral pode-se observar que os valores obtidos para o deslocamento nos

diferentes métodos testados possui um deslocamento de aproximadamente 18 *nm* sendo portanto insensível aos funcionais e as funções base usadas. Baseado nos valores experimentais obtidos para o Rubídio e Césio em hélio líquido pode-se dizer que a metodologia usada para considerar de forma explícita os átomos de hélio reproduz de forma qualitativa as principais características do espectro UV-vis de átomo em um ambiente superfluido.

CAPÍTULO 5

Propriedades Eletrônicas do Benzotriazol

5.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados que descrevem o comportamento dos estados eletrônicos do benzotriazol na fase gasosa e em meio aquoso. Um aspecto importante neste capítulo é o estudo das moléculas em meio solvente. Diferentemente dos sistemas estudados nos capítulos anteriores, nos quais o soluto não apresentava estrutura atômica (caso do elétron hidratado), ou apresentava estrutura monoatômica (caso do sódio no ambiente do He líquido), agora o soluto possui uma estrutura molecular que em geral leva a uma separação das cargas internas, resultando assim num momento de dipolo fixo na molécula. Dessa forma, sob ponto de vista das forças intermoleculares interações eletrotáticas passam a ser relevantes.

Sabe-se que a polarização induzida pelo solvente resulta no aumento do momento de dipolo do soluto. Esta variação no momento de dipolo é crucial na descrição teórica das mudanças nas propriedades espectroscópicas das moléculas do soluto.

Os deslocamentos solvatocrômicos estão associados com as variações do momento de dipolo entre os estados envolvidos nas transições eletrônicas. São esperados deslocamentos para o azul (vermelho) de acordo com a diminuição (aumento) do momento de dipolo durante a excitação eletrônica. Da mesma forma, a descrição da polarização eletrônica é essencial para estabelecer os campos de força clássicos usados na simulação molecular [83].

O benzotriazol pertence a uma classe de heterociclos aromáticos [84–90], os quais estão presentes em cromóforos¹ de estruturas protéicas, aminoácidos, entre outros. Do ponto de vista da estrutura e da estabilidade molecular, este composto é encontrado

¹cromóforo é em geral um grupo ou uma molécula que é responsável pela absorção da luz.

em duas forma tautoméricas: 1H e 2H-benzotriazol com estrutura similar e energia muito próximas.

Estudos experimentais mostraram que a estabilidade relativa de ambos os tautômeros é altamente dependente da temperatura e do ambiente em que se encontram [91–98]. Esse comportamento dos tautômeros pode ser resultado da grande diferença na distribuição da densidade de carga ilustrada pela diferença nos momentos de dipolo. Com base nos resultados experimentais de espectroscopia de UV-vis, Tomás e colaboradores [91] propuseram que o tautômero 1H é predominante em um meio condensado, enquanto que a forma 2H prevalece na fase gasosa e as baixas temperaturas. Este comportamento pode ser analisado em termos do momento de dipolo, que neste caso, por consequência das interações intermoleculares favorecem a estabilidade do tautômero 1H.

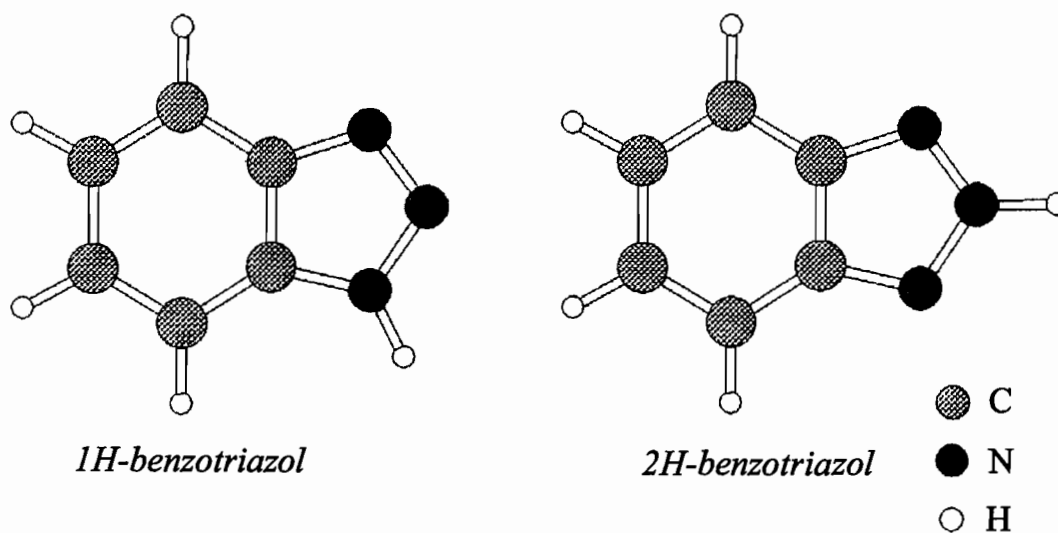


Figura 5.1: Ilustração da estrutura das moléculas 1H e 2H-benzotriazol.

Outros resultados indicam que na fase sólida tanto quanto em solução o tautômero 1H é a única forma tautomérica existente [93,94,96]. No entanto, na fase gasosa, as evidências espectrocópicas são contraditórias, como mostram as técnicas experimen-

tais como laser induzido, fluorescência [98] e espectro rotacional [97] que dão indicativo de que a forma 1H é a mais estável.

Os experimentos de espectroscopia UV em feixes moleculares [99] demonstraram que a forma 2H é a responsável pela emissão. Em solução (iso-octano) bandas intensas do espectro UV-vis foram encontradas em 4,46 e 5,00 eV [100] e em 4,51 e 4,8 eV para o etanol [4, 100], enquanto que para a fase gasosa o primeiro máximo foi observado em 4,5 eV a temperatura de 90 °C [91].

A dependência com a temperatura também foi analisada em diferentes experimentos. Para a temperatura de 210°C a forma 1H prevalece através da análise de espectroscopia de massa [101]. A mesma conclusão foi obtida com espectroscopia de FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*) na temperatura de 113-230°C [102]. Em temperaturas menores ambos os tautômeros começam a aparecer com abundância significativa como mostra Catalán e colaboradores [96] que obtiveram o espectro UV na fase gasosa dos sistemas 1-metil e 2-metil-benzotriazol nas temperaturas de 20 a 80°C. Em torno de 80°C a abundância da forma 1H é da ordem de 75%, mas quando a temperatura cai para 30°C esta abundância vai para 55%. Baseado nestes valores os autores sugerem que em baixas temperaturas a forma 2H seja a mais estável em aproximadamente 3,8 kcal/mol.

5.2 Modelo Usado no Cálculo das Propriedades Eletrônicas na Fase Gasosa

As geometrias para os tautômeros 1H e 2H-benzotriazol foram otimizadas no nível CASSCF [103] usando o conjunto de bases atômicas naturais ANO-L [104], C,N[4s3p1d]/H[2s1p]) acrescidas de um conjunto de funções de Rydberg 1s1p1d centradas no centro de carga de cada tautômero. As energias de excitação verticais foram calculadas nas geometrias dos estados fundamentais C_s e C_{2v} dos tautômeros 1H e 2H, respectivamente.

O espaço ativo que define a função de referência incluiu todos os elétrons de

valência $\pi\pi^*$. Para o caso da molécula 1H com as representações de simetria, A' e A'' , usou-se a definição (0,9), correspondendo a 0 orbitais da representação A' e 9 orbitais da representação A'' , enquanto que para o caso da molécula 2H foi usado o conjunto de orbitais (0,4,0,5) relacionados com as representações (a_1, b_1, a_2, b_2).

No cálculo das transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ dois elétrons correspondentes aos orbitais delocalizados dos átomos de nitrogênio foram somados ao espaço ativo, resultando nos seguintes conjuntos de orbitais (2,9) para 1H e (1,4,1,5) para 2H. As otimizações de geometria foram feitas com os programas MOLPRO [105] e MOLCAS-5.0 [14].

As energias de excitação verticais foram calculadas usando o método multiconfiguracional e perturbativo com correção de segunda ordem, CASPT2 [19, 20], a partir das funções de referência CASSCF. Os estados eletrônicos foram calculados incluindo todos os orbitais de valência do tipo π , 4 orbitais π^* e orbitais de Rydberg. Os orbitais de Rydberg em uma primeira etapa interagem com os estados CASSCF e em uma etapa seguinte foram identificados e removidos do conjunto de orbitais, gerando orbitais moleculares apropriados para descrever os estados excitados. Foi empregada a metodologia de estado médio (SA-CASSCF) para determinar os estados eletrônicos em ambos os tautômeros. No caso do tautômero 1H-Benzotriazol, a função de referência CASSCF para estados com simetria A' é descrita através da média sobre doze estados, enquanto que para os estados com simetria A'' foram usados apenas dois estados na média. Para o tautômero 2H-Benzotriazol, a função de referência CASSCF foi obtida a partir da média em seis estados de simetria 1A_1 , quatro estados de simetria 1B_2 e dois estados para ambos os estados de simetria 1A_2 e 1B_1 . Estados intrusos foram removidos com o uso da técnica LS-CASPT2 [20, 106].

5.3 Geometria do Estado Fundamental e Estabilidade Relativa de 1H e 2H-benzotriazol

As estruturas moleculares de ambos os tautômeros são mostradas na figura 5.1. Os parâmetros geométricos para os estados fundamental e os estados excitados das

moléculas 1H e 2H-benzotriazol estão listados na tabela 5.1. Os valores experimentais referem-se a forma 1H, que é o tautômero mais estável [92–94] na fase sólida. Esta conclusão também foi obtida por Velino e colaboradores [95] a partir do espectro de microondas a temperatura de 90°C. Para o tautômero 1H, foi possível observar que os resultados obtidos apresentaram uma boa concordância com os valores experimentais, onde a maioria das distâncias e os ângulos diferem por menos de 1pm e 1°, respectivamente. A maior discrepância ocorre para a distância $r(N_2-N_3)$ que difere por 4pm do valor experimental [92].

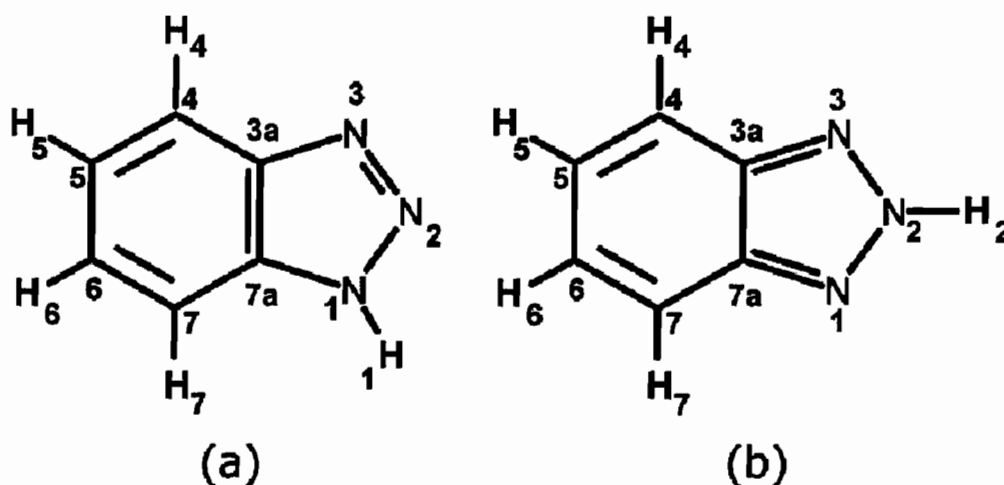


Figura 5.2: Ilustração da estrutura das moléculas 1H e 2H-benzotriazol e a representação das coordenadas dos átomos.

Na tabela 5.2 são mostrados os valores para a energia total de ambos os tautômeros, bem como a energia relativa 1H - 2H em diferentes níveis de cálculo (HF, CASSCF e CASPT2), onde todas elas estão baseadas nas geometrias CASSCF para ambas as moléculas.

O 2H-Benzotriazol é mais estável em todos os níveis de cálculo exceto no caso em que se usou o modelo HF. No nível MP2 a forma 2H é mais estável em aproximada-

mente 1,75 kcal/mol e este resultado pode ser comparado com os valores obtido por Tomás e colaboradores [91] que encontraram 2,53 kcal/mol usando a geometria obtida no nível MP2/6-31G(d,p). Roth e colaboradores [102] estimaram essa diferença em 2,73 kcal/mol a favor da forma 2H-benzotriazol no nível MP2/6-311G**, porém o uso de métodos altamente correlacionados como MP4 e CCSDT e a inclusão da energia do ponto zero indicaram que a forma 1H é a mais estável. Em contrapartida, estudos recentes feitos por Ueno e colaboradores [107] mostraram que a estabilidade destas formas tautoméricas é sensível em relação a metodologia usada, de forma que a energia de ponto zero é capaz de mudar a ordem de estabilidade dos tautômeros e no melhor nível de cálculo, (CCSD(T)cc-pVTZ//MP2/cc-pVDZ), eles mostraram que o tautômero 2H é mais estável por 0,26 kcal/mol. Diante destes resultados, é possível afirmar que do ponto de vista teórico existem dificuldades na previsão de qual é o tautômero mais estável, mas medidas experimentais na fase gasosa sustentam o fato de que o tautômero 2H é mais estável por 4 kcal/mol [96].

Tabela 5.1: Geometrias experimentais e otimizadas para o estado fundamental e estados excitados para os tautômeros 1H e 2H-Benzotriazol.

Estados	1H-benzotriazol				2H-benzotriazol				
	Teórico		Experimental		Teórico				
	valores obtidos ^a	MP2 ^b	BLYP ^c	MW ^d	Raio-X ^e	valores obtidos ^a	MP2 ^b	BLYP ^c	
1 ¹ A'	2 ¹ A'	1 ¹ A'	1 ¹ A'	1 ¹ A'	1 ¹ A'	1 ¹ A ₁	1 ¹ B ₂	1 ¹ A ₁	
Distância de ligação (Å)									
N ₁ -N ₂	1,335	1,363	1,392	1,375	1,346	1,306	1,324	1,369	1,333
N ₁ -C _{7a}	1,357	1,353	1,375	1,375	1,366	1,335	1,357	1,339	1,368
N ₂ -N ₃	1,271	1,293	1,310	1,282	1,310	1,306	1,324	1,369	1,333
N ₃ -C _{3a}	1,375	1,356	1,394	1,396	1,377	1,335	1,357	1,339	1,368
C _{3a} -C _{7a}	1,386	1,445	1,425	1,398	1,389	1,407	1,475	1,426	1,422
C _{3a} -C ₄	1,405	1,403	1,413		1,408	1,424	1,388	1,401	1,407
C ₄ -C ₅	1,379	1,446	1,397	1,383	1,368	1,366	1,439	1,447	1,383
C ₅ -C ₆	1,419	1,435	1,425	1,422	1,405	1,441	1,445	1,360	1,420
C ₆ -C ₇	1,381	1,432	1,399	1,384	1,367	1,366	1,439	1,447	1,383
C ₇ -C _{7a}	1,404	1,402		1,406		1,424	1,388	1,401	1,407
C ₄ -H ₄	1,073	1,071	1,092	1,077	1,072	1,073	1,072	1,073	1,081
C ₅ -H ₅	1,074	1,073	1,093	1,078	1,072	1,073	1,072	1,072	1,082
C ₆ -H ₆	1,075	1,072	1,094	1,078	1,072	1,075	1,072	1,072	1,082
C ₇ -H ₇	1,074	1,072	1,093	1,077	1,072	1,073	1,072	1,073	1,081
N _x -H _x	0,991	0,991	1,018	0,987		0,993	0,992	0,990	1,010
Ângulo de ligação (grau)									
N ₁ -N ₂ -N ₃	109,5	108,2		109,9	108,8	118,0	118,0	118,4	120,0
N ₂ -N ₃ -C _{3a}	108,4	109,4		108,3	108,2	102,9	103,2	100,5	101,0
C _{3a} -C _{7a} -N ₁	103,3	101,6			104,2	108,1	107,3	110,3	108,9
C _{3a} -C ₄ -C ₅	117,0	116,3			116,2	116,7	116,7	120,0	116,7
C ₄ -C ₅ -C ₆	121,3	122,1		121,1	122,1	122,0	121,4	120,2	122,0
C ₅ -C ₆ -C ₇	121,9	121,0		121,9	122,6	122,0	121,4	120,2	122,0
C ₆ -C ₇ -C _{7a}	116,2	116,1		116,6	115,3	116,7	116,7	120,0	116,7
C _{7a} -N ₁ -N ₂	110,5	112,1			110,3	102,9	103,2	100,5	101,0
C _{7a} -C _{3a} -C ₄	121,2	120,9			120,9	121,3	121,9	119,8	
N ₃ -C _{3a} -C _{7a}	108,2	108,7		107,5	108,4	108,1	107,3	110,3	108,9
C _{7a} -N ₁ -H ₁	130,3	129,5							
C _{3a} -C ₄ -H ₄	121,0	122,0		120,8	120,8	121,1	121,9	120,1	
C ₄ -C ₅ -H ₅	119,9	118,9		119,0	119,0	118,3	119,0	121,0	
C ₅ -C ₆ -H ₆	118,8	119,4		121,7	121,7	122,2	121,4	119,9	
C ₆ -C ₇ -H ₇	121,6	121,5							

^a resultados obtidos no modelo CASSCF/ANO-L C_N[4s3p1d]/H[2s1p]. Simetrias C_s and C_{2v} para 1H e 2H tautômeros, (figura 5.2) respectivamente.

^b Cálculos MP2/6-31G** . [91]

^c Cálculos DFT-BLYP /6-31G* . [108]

^d Espectro de microondas a 90° atribuído ao tautômero 1H. [97]

^e Dados cristalográficos de raio-X atribuídos ao tautômero 1H. [92]

Tabela 5.2: Energia total e relativa para 1H-benzotriazol e 2H-benzotriazol obtidas em diferentes níveis de cálculo.

Método	Energia Total (a.u.)		Energia Relativa (kcal/mol)
	1H-Benzotriazol	2H-Benzotriazol	1H-2H
HF	-393,554914	-393,551128	-2,38
MP2	-394,932783	-394,935567	1,75
CASSCF	-393,662802	-339,663214	0,26
CASPT2	-394,926017	-394,928403	1,50

5.4 Espectro Eletrônico na Fase Gasosa

Uma interpretação clara das propriedades espectroscópicas das espécies tautoméricas em geral é dificultada devido à superposição dos níveis eletrônicos de ambos os tautômeros. Os espectros medidos para ambos os tautômeros separados e para a mistura a temperatura de 90°C sujerem que a razão entre ambos os tautômeros 1H/2H seja 80/20.

No estudo apresentado nesse trabalho considerou-se o espectro de ambos os tautômeros separadamente com o objetivo de entender as contribuições de ambos os tautômeros para o espectro experimental [91]. Inicialmente analisou-se a forma 1H que possui dois picos intensos localizados nas regiões de 280 nm (4,43 eV) e 250 nm (4,96 eV), sendo o último o mais intenso.

Os valores expostos na tabela 5.3 reproduzem satisfatoriamente tanto a posição dos picos quanto o perfil das intensidades. A primeira transição tem caráter $\pi \rightarrow \pi^*$ e está localizada em 4,48 eV (277 nm) com força de oscilador de 0,036. Uma análise da função de onda CASSCF da composição indica que o estado $2^1A'$ é composto basicamente por transições HOMO-1 \rightarrow LUMO (42%) e HOMO \rightarrow LUMO+1 (24%). O momento de dipolo é 3,51 D, menor que o momento de dipolo do estado fundamental 4,01 D que indica um possível deslocamento da banda de absorção para o azul quando os efeitos do solvente polar são considerados.

A transição $3^1A'$, também de caráter ($\pi \rightarrow \pi^*$), localizada em 5,05 eV (246 nm) com intensidade de 0,079 é composta basicamente pela transições do tipo HOMO \rightarrow LUMO

(59%). O momento de dipolo é 5,31 D, bem maior que o do estado fundamental indicando que esta banda seja deslocada para o vermelho na presença do solventes polares.

Para auxiliar a análise e a interpretação das propriedades dos estados eletrônicos, é possível neste caso aplicar o esquema simplificado proposto por Platt [109] que usa um modelo de 4 orbitais (HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1) para a previsão das transições mais intensas. Neste caso, o estado $2^1A'$ composto principalmente das transições HOMO-1→LUMO (42%) e HOMO→LUMO+1 (24%) na nomenclatura de Platt é definido como 1L_b e o estado seguinte $3^1A'$ por ser um estado composto basicamente da transição HOMO→LUMO (59%) é definido como 1L_a . Estes dois estados segundo a nomenclatura de Platt são estados de intensidade média e portanto deve existir mais duas transições de grande intensidade. Estes estados aparecem quando são analisados os outros estados calculados.

É possível ver na tabela 5.3 que o estado $4^1A'$ calculado em 6.27 eV (198 nm) composto de transições HOMO-1→LUMO (24%) e HOMO→LUMO+1 (43%) corresponde ao estado 1B_b . Este estado possui grande contribuição de efeitos de correlação dinâmica que podem ser vistos através da ordem em que aparecem os estados. Este é o oitavo estado no modelo CASSCF e o quarto estado no nível CASPT2. Estes valores são suficientes para reproduzir o perfil do espectro experimental do tautômero 1H. Os valores para as transições de energias maiores são reportadas na tabela 5.3 e indicam que a maioria das transições ($\pi \rightarrow \pi^*$) estão localizadas na região de 6 eV. O espectro medido para o benzotriazol em metanol [4] apresenta um pico intenso em 6,2 eV (199 nm).

Tabela 5.3: Energias de excitação verticais experimentais (Exp.) e calculadas (CASSCF (CAS) e CASPT2 (PT2))(eV), força de oscilador (f), direção do momento de dipolo(TMD_{dir}, grau), momento de dipolo (μ , D) e extensão espacial ($\langle r^2 \rangle$, au), para os estados de valência do 1H-benzotriazol.

Estado	Energias de Excitação			CASSCF				
	CAS	PT2	Exp	f	TDM _{dir} ^a	μ	μ_{dir}^a	$\langle r^2 \rangle$
1 ¹ A'					4,01	-130	120	
transições $\pi - \pi^*$								
2 ¹ A'(¹ L _b)	5,15	4,48	4,5 ^b	0,036	40	3,51	-138	125
3 ¹ A'(¹ L _a)	6,94	5,05	5,2 ^b	0,079	-76	5,31	-114	126
4 ¹ A'(¹ B _b)	9,02	6,27	6,2 ^c	0,963	9	3,47	-119	126
5 ¹ A'	8,12	6,28		0,045	-26	4,52	-138	130
6 ¹ A'	7,41	6,41		0,024	7	4,81	-152	128
7 ¹ A'	9,38	6,58		0,197	-39	3,37	-123	126
8 ¹ A'	7,84	6,58		0,056	20	3,49	-135	128
9 ¹ A'(¹ B _a)	8,63	6,62		0,266	-65	4,32	-83	125
transições $n - \pi^*$								
1 ¹ A''	6,06	5,27		0,010		1,29	-178	113
2 ¹ A''	7,87	6,77		0,002		2,79	-36	113

^aVeja a figura 5.2 para a definição dos ângulos.

^bEspectro UV na fase gasosa a 90°C [91]. A banda observada em 5,2 eV desloca para 4,9 eV quando o solvente é o etanol [4].

^cEspectro de absorção UV em etanol [4].

Tabela 5.4: Valores experimentais (Exp) e calculados (CASSCF (CAS) e CASPT2 (PT2)) das energias de excitação vertical (eV), forças de oscilador (f), momentos de dipolo (μ , D) e extensão espacial ($\langle r^2 \rangle$, au) para os estados de valência do 2H-benzotriazol.

Estado	Energias de Excitação			CASSCF		
	CAS	PT2	Exp	f	μ	$\langle r^2 \rangle$
1^1A_1					0,45	110
transições $\pi - \pi^*$						
$2^1A_1(^1L_b)$	5,24	4,54	4,5 ^a	0,036	0,48	112
$1^1B_2(^1L_a)$	6,55	4,60		0,103	0,18	111
2^1B_2	7,24	5,90		0,005	0,70	114
3^1A_1	6,95	6,14		0,057	1,10	112
4^1B_2	9,24	6,31		0,046	1,20	112
$4^1A_1(^1B_b)$	9,12	6,31		1,064	0,69	110
5^1A_1	7,76	6,54		0,023	0,43	112
$3^1B_2(^1B_a)$	8,91	6,78		0,131	2,68	113
transições $n - \pi^*$						
1^1A_2	6,59	5,59		<i>proib,</i>	1,60	110
1^1B_1	7,59	6,33		0,029	1,12	110
2^1B_1	8,96	7,19		0,008	3,78	109
2^1A_2	9,00	7,45		<i>proib,</i>	3,88	110

^aAtribuído ao tautômero 2H do espectro de excitação fluorescente na fase gasosa a 70°C [91].

Para o tautômero 2H, as duas primeiras transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são muito próximas. O estado 2^1A_1 calculado em 4,54 eV (273 nm) apresenta um momento de dipolo de 0,47 D, enquanto que o estado 1^1B_2 é calculado em 4,60 eV (270 nm) com momento de dipolo de 0,18 D. Estes valores para a energia de excitação podem ser comparados com o valor experimental de 4,5 eV (276 nm), apresentado por Tomás e colaboradores [91] para o 2H-metilbenzotriazol. Desses valores do momento de dipolo foi possível ver que o momento de dipolo do estado 2^1A_1 é maior por um fator de 2,7. No entanto, quando a força do oscilador destas transições foi analisada, observou-se que o estado 1^1B_2 apresenta uma força de oscilador consideravelmente maior que a

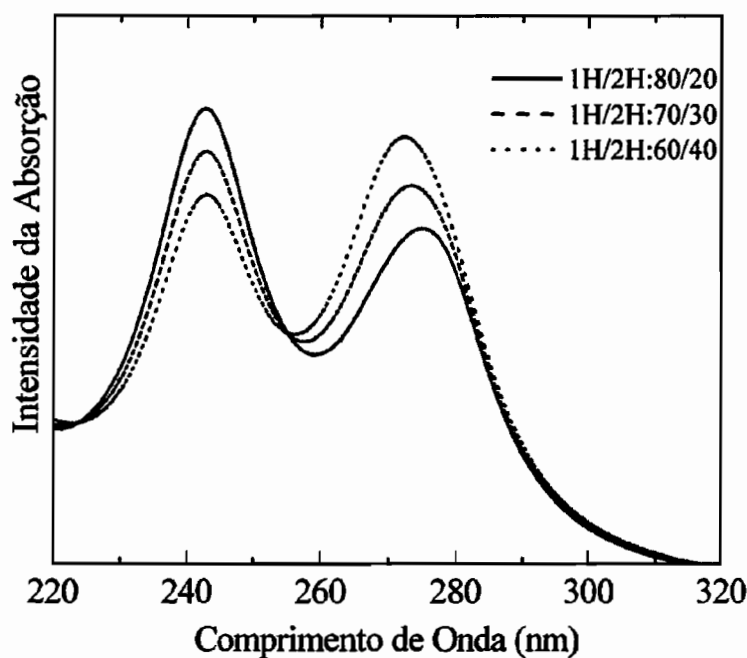


Figura 5.3: Superposição dos estados eletrônicos dos tautômeros 1H e 2H-benzotriazol.

associada ao primeiro estado. Por este motivo acredita-se que o estado 1^1B_2 possui uma contribuição predominante para a transição observada no espectro experimental do 2H-metilbenzotriazol [91,96].

Analisando os estados em termos da composição da função de onda CASSCF foi possível observar que o estado 2^1A_1 é composto principalmente pelas transições HOMO-1 \rightarrow LUMO (47%) e HOMO \rightarrow LUMO+1(23%) foi atribuído a um estado (1^1L_b). Por outro lado o estado 1^1B_2 é composto basicamente das transições HOMO \rightarrow LUMO(73%) que implica em um estado (1^1L_a).

Além dos estados 1^1B_2 e 2^1A_1 , também foram identificados outros estados localizados acima de 5,0 eV, que não foram observados experimentalmente. Seguindo em ordem crescente de energia, o próximo estado calculado foi o estado 1^1A_2 localizado em 5,59 eV (222 nm), o qual é composto de uma transição $n \rightarrow \pi^*$. O estado mais intenso foi calculado em 6,31 eV (196 nm) e possui simetria 4^1B_1 e é composto basicamente de 48% da transição HOMO \rightarrow LUMO+1 e 24% da HOMO-1 \rightarrow LUMO, portanto pode ser associado a um estado 1^1B_b .

Após a análise dos espectros de cada um dos tautômeros separadamente, partiu-se para a análise da região problemática (4,1 – 5,6 eV) do espectro do UV-vis do benzotriazol. Em meio solvente o tautômero 1H deve ser a espécie predominante pelo fato do momento de dipolo do tautômero 1H ser bem maior que do 2H, isto favorece a estabilidade do tautômero 1H em ambientes polares. Por outro lado, nenhuma transição foi observada para o tautômero 2H na região de 5,0 eV (248 nm). As transições 2^1A_1 e 1^1B_2 da espécie 2H foram calculadas em 4,54 e 4,60 eV (273 e 270 nm), respectivamente.

Com o objetivo de simular o espectro experimental, os valores mostrados nas tabelas 5.3 e 5.4 foram calculados separadamente para cada tautômero e em seguida combinados em um único gráfico (figura 5.3), com diferentes proporções para cada um dos tautômeros. Para tanto supôs-se que ambas as espécies fossem independentes e pesos diferentes foram atribuídos a cada uma das espécies no sentido de simular a proporção relativa de cada uma na mistura. A curva simulada foi comparada diretamente com o gráfico experimental. Como pode ser visto na figura 5.3, a proporção que melhor simulou o espectro experimental foi (70% 1H-benzotriazol) e (30% 2H-benzotriazol). Esta razão apresenta um bom acordo com a proporção (80/20) proposta por Tomás e colaboradores [91]. Um valor (75% para 1H-benzotriazol) semelhante foi proposto por Negri e Caminati [108], permitindo concluir que a forma 1H-benzotriazol é predominante na fase gasosa e a temperatura ambiente.

Como mostrado na literatura, existem dúvidas associadas à natureza dos estados excitados mais baixos de ambos os tautômeros. Assim sendo, com o propósito de elucidar as propriedades associadas aos estados $2^1A'$ e $3^1A'$ da forma 1H e 2^1A_1 da forma 2H foram otimizados em nível CASSCF, as energias foram corrigidas em nível CASPT2 e os valores destas quantidades são mostradas na tabela 5.5.

Considerando a diferença de energia entre o estado fundamental e o mínimo otimizado do estado excitado, T_e , normalmente conhecido como transição adiabática, o valor obtido para o estado $2^1A'$ da forma 1H foi de 4,11 eV (301 nm). No caso da forma 2H o primeiro estado 2^1A_1 com absorção vertical em 4,54 eV resultou em 4,17 eV (296 nm). O estado seguinte 1^1B_2 apresentou 4,35 eV (285 nm) para a di-

Tabela 5.5: Energia experimental e calculada (eV) para os estados de menor energia 1H-benzotriazol e 2H-benzotriazol.

Estado	Teórico (CASPT2)			Experimental			CASSCF
	Vert	T _e	V.emi.	Abs.max.	0 ₀ ⁰	Emi.max.	TDM _{dir}
1H-benzotriazol							
2 ¹ A' (¹ L _b)	4,48	4,11	4,01	4,5			+40
1 ¹ A''	5,27						
2H-benzotriazol							
2 ¹ A ₁ (¹ L _b)	4,54	4,17	4,07	4,5			0
1 ¹ B ₂ (¹ L _a)	4,60	4,35	4,06	4,5	4,33	3,8	±90
1 ¹ A ₂	5,59						

^aVert: absorção vertical a partir do estado fundamental relaxado.

Abs.max.: Máximo da absorção.

T_e: Transição eletrônica entre o estado fundamental relaxado e o estado excitado relaxado.

0₀⁰: transição zero-zero.

V.emi.: Emissão vertical, a partir do estado excitado relaxado.

Emi.max.: Máximo da emissão.

ferença de energia entre os mínimos. Portanto, estes valores indicam que a transição mais baixa é a associada ao estado ¹L_b. Em contrapartida, resultados experimentais obtidos por Cané e Berden [97,99] para o tautômero 2H mostraram que este possui uma transição adiabática em 4,33 eV no eixo de polarização b. Comparando com os resultados teóricos este corresponde ao estado 1¹B₂ que possui polarização no eixo a, portanto há uma discrepância entre os resultados teóricos e os experimentais.

Diante dos resultados expostos acima foi possível fazer algumas discussões e conclusões prévias:

- A espécie 1H-benzotriazol foi confirmada como sendo a espécie dominante quando em solução, mesmo em solventes apolares, consequência do seu momento de dipolo.

- A participação de ambos os tautômeros é necessária para obter uma boa descrição na fase gasosa e na temperatura ambiente.

- A existência de ambos os tautômeros em diferentes temperaturas foi confirmada. O tautômero 1H foi observado no espectro de microndas aquecido [95] e a

baixas temperaturas [108], enquanto que a forma 2H foi observada apenas a temperatura ambiente [97] e *jet-cooled* [98,99].

•O valores obtidos usando a metodologia CASPT2 levaram a compreensão das características básicas dos espectro de ambas as espécies. A banda intensa em 4,5 eV correspondente aos estados ($2^1A'$ e 2^1A_1) foi atribuída a ambos, os tautômeros enquanto a banda em 5,2 eV foi associada ao estado $3^1A'$ da forma 1H. Quando a presença do tautômero 2H aumenta, devido a diminuição da temperatura, a intensidade do pico em 4,5 eV aumenta.

5.5 Estudo Teórico do Tautômero 1H-benzotriazol em Meio Aquoso

5.5.1 Simulação do Benzotriazol em Água

A simulação foi feita em uma caixa cúbica com uma molécula de 1H-benzotriazol e 700 moléculas de água a temperatura ambiente. As interações intermoleculares foram descritas com o potencial de Lennard-Jones acrescido do potencial de Coulumb, com três parâmetros para cada sítio i (ϵ_i , η_i , q_i). Os parâmetros que definem o potencial são mostrados na tabela 5.6. As moléculas de água foram representadas pelo potencial SPC [110].

Para o 1H-Benzotriazol foram usados os parâmetros ϵ e σ do banco de dados OPLS [111] e as distâncias intra-moleculares foram otimizados usando o método CASSCF [103] e conjuntos de bases atômicas do tipo 6-31G(d,p). Como resultado dessa otimização obteve-se um momento de dipolo de 4,0 D, com uma concordância satisfatória com o valor experimental de 4,3 D [95]. As cargas para os sítios atômicos foram obtidas através do ajuste eletrostático CHELPG [112] em um cálculo MP2/6-31G(d,p) na geometria CASSCF previamente obtida e, que resulta em um dipolo de 4.13 D para o 1H-benzotriazol.

A simulação no equilíbrio térmico foi composta de 35×10^6 passos de MC precedida de uma termalização de 26×10^6 passos. As propriedades estatísticas relevantes do líquido foram obtidas antes do cálculo das propriedades quânticas [10,63]. Isto reduziu

Tabela 5.6: Geometria e parâmetros para o potencial de Lennard-Jones-Coulomb do 1H-Benzotriazol e moléculas de água.

	coordenadas			q	ϵ (kcal/mol)	σ (Å)
1H-BZT						
N1	1,3222	-1,1091	0,0000	-0,1300	0,170	3,250
N2	2,0662	0,0000	0,0000	-1,1852	0,170	3,250
N3	1,0662	1,0213	0,0000	-0,3836	0,170	3,250
C4	0,0000	0,5897	0,0000	0,4939	0,145	3,250
C5	-1,2059	1,3197	0,0000	-0,3475	0,070	3,750
C6	-2,3796	0,5903	0,0000	-0,0810	0,070	3,550
C7	-2,3680	-0,8311	0,0000	-0,0892	0,070	3,550
C8	-1,1889	-1,5528	0,0000	-0,3126	0,070	3,550
C9	0,0000	-0,7997	0,0000	0,1441	0,145	3,750
H10	-1,2006	2,3918	0,0000	0,1814	0,020	2,500
H11	-3,3259	1,1006	0,0000	0,1115	0,020	2,500
H12	-1,1863	-2,6274	0,0000	0,1743	0,020	2,500
H13	-3,3059	-1,3572	0,0000	0,1209	0,020	2,500
H14	1,7738	-1,9921	0,0000	0,3030	0,020	2,500
Água - SPC						
O	0,0000	0,0000	0,0000	-0,8200	0,1550	3,1650
H	-0,5678	-0,4652	0,0000	0,4100	0,0000	0,0000
H	-0,3489	0,8911	0,0000	0,4100	0,0000	0,0000

consideravelmente o número de estruturas super-moleculares que foram submetidas aos cálculos de mecânica quântica. As configurações foram selecionadas no intervalo definido pela função de autocorrelação da energia [10, 113] que resultou em um total de 50 configurações com passo de correlação de 10^3 configurações. Estas estruturas foram usadas nos cálculos de mecânica quântica, permitindo que modelos *ab-initio* multiconfiguracionais pudessem ser usados. Neste estudo o modelo CASSCF [103] foi usado para o cálculo da função de referência e do momento de dipolo. O modelo CASPT2 foi usado no cálculo da energia vertical de excitação eletrônica.

A estrutura do líquido em torno do benzotriazol foi analisada através da função de distribuição radial entre o centro de massa da molécula 1H-benzotriazol e o centro de massa das moléculas de água, (figura 5.4). Claramente pode-se ver que a primeira camada de solvatação começa em 3,5 Å com um máximo em 4,5 Å e termina em 6,9 Å. A partir da simulação, foram selecionadas estruturas com distâncias de 9,3, 10,3 e 12,2 Å a partir do centro de massa do 1H-benzotriazol. Fez-se uma integração esférica



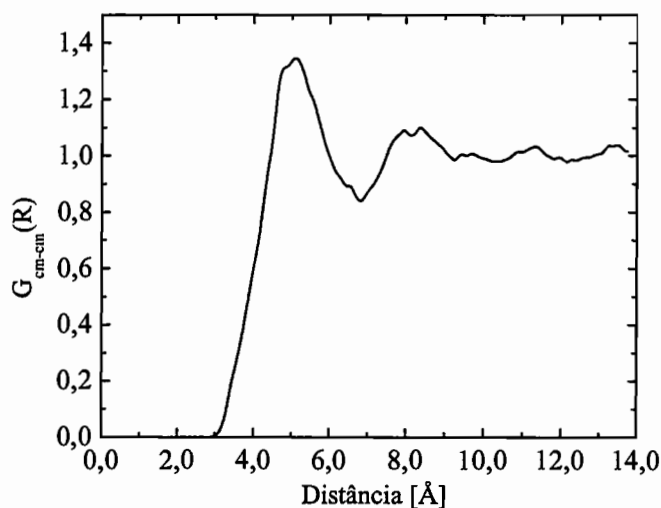


Figura 5.4: Função distribuição radial calculada entre o centro de massa da molécula 1H-benzotriazol e o centro de massa das moléculas de água.

de 107, 147 e 247 moléculas de água. Para a primeira camada de solvatação utilizou-se as estruturas de mínima distância entre o soluto e o solvente, isto resultou em um total de 36 moléculas de água. Portanto foram separadas as estruturas contendo uma molécula de 1H-benzotriazol mais conjuntos de 36, 107, 147 e 247 moléculas de água. A figura 5.5 mostra uma estrutura super-molecular correspondente a primeira camada de solvatação.

5.5.2 Cálculo do Momento de Dipolo

Na tabela 6.6 são apresentados os resultados para o momento de dipolo de ambos os estados fundamental e excitado do 1H-BTZ. Para a molécula isolada, o valor total do momento do estado excitado é 0,35 D, o qual é menor quando comparado com o estado fundamental 4,00 D. Este decréscimo no valor do momento de dipolo pode qualitativamente explicar o deslocamento para o azul observado experimentalmente [100], no entanto, é importante considerar o efeito do solvente.

A inclusão da primeira camada de solvatação resultou em um aumento no valor absoluto do momento de dipolo do estado fundamente de 2,15 D. A inclusão

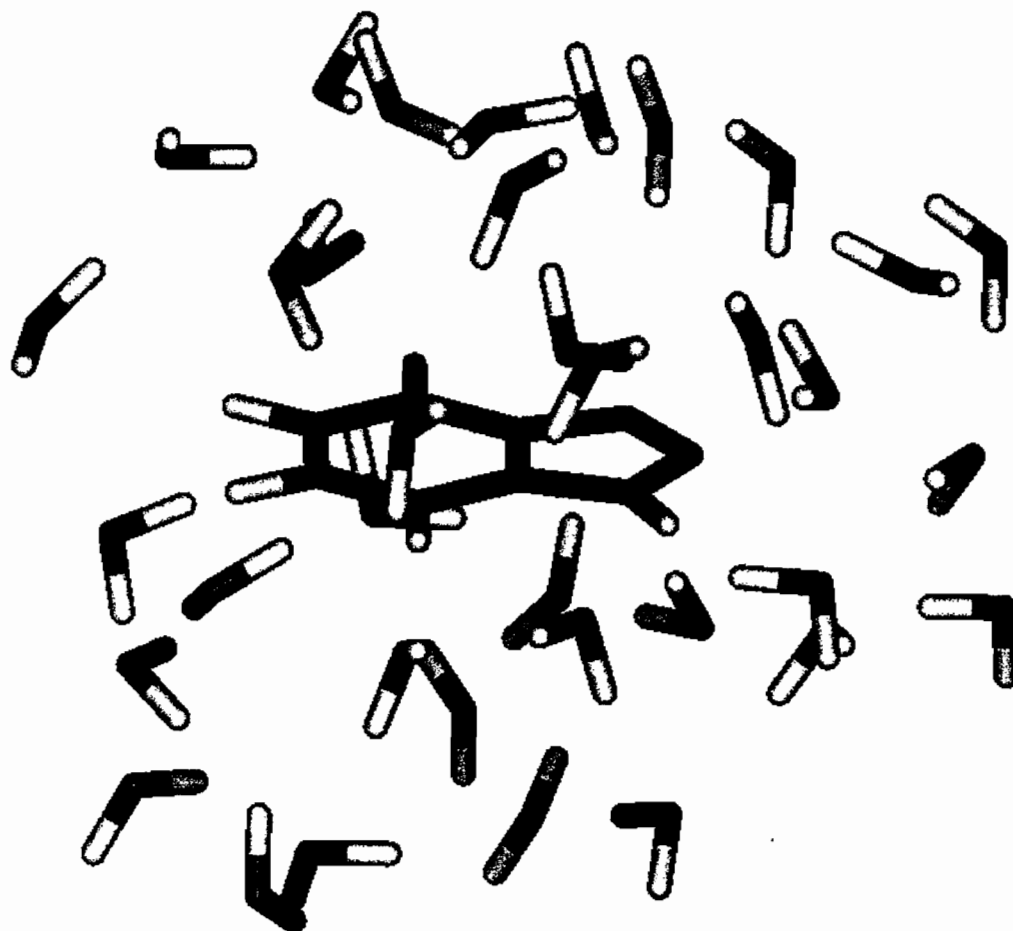


Figura 5.5: Ilustração de uma estrutura super-molecular gerada pela simulação e que corresponde ao 1H-benzotriazol e as 36 moléculas de água da primeira camada de solvatação selecionadas através do critério de menor distância.

sistemática das outras camadas resultou em valores convergidos de $6,89 \pm 0,10$ e $6,40 \pm 0,11$ D para os estados fundamental e excitado, respectivamente. Na figura 5.6 e 5.7 é mostrada a convergência em relação ao número de configurações dos valores do momento de dipolo em estruturas compostas de 1H-benzotriazol+247 moléculas de água. A convergência para ambos os estados é rápida e valores convergidos podem ser obtidos para 35 configurações. Estes resultados indicam o efeito considerável da polarização sobre os estados eletrônicos. Esse efeito da polarização é comparativamente maior para o estado fundamental do que para o estado excitado, acarretando um decréscimo no valor do momento de dipolo na excitação, de $0,35$ D (na fase gasosa) para $0,49 \pm 0,21$ D (em água).

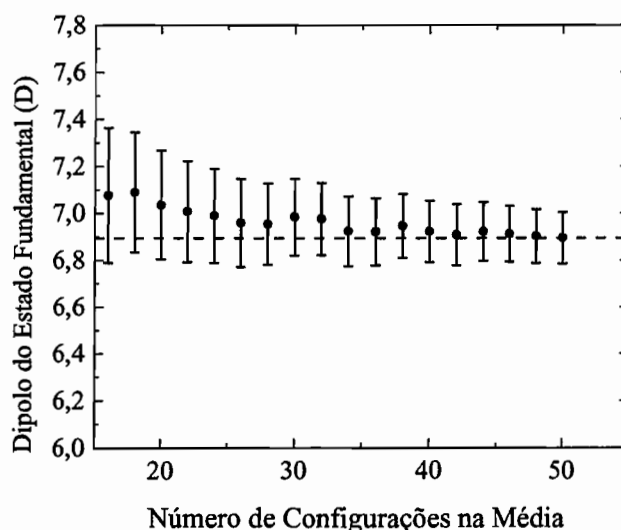


Figura 5.6: Convergência do momento de dipolo para os estados fundamental e excitado calculado ao nível CASSCF/6-31G(d,p) para estruturas compostas por 1H-benzotriazol + 247 moléculas de água. As barras de erro representam o erro estatístico da média.

A análise da polarização em termos das camadas de solvatação indica que a maior contribuição provém da primeira camada de solvatação. Camadas mais externas contribuem pouco para a polarizabilidade. Isto pode ser observado a partir da saturação do valor dos momentos de dipolo fundamental e excitado em meio líquido com respeito ao número de moléculas de água (figuras 5.8, 5.9).

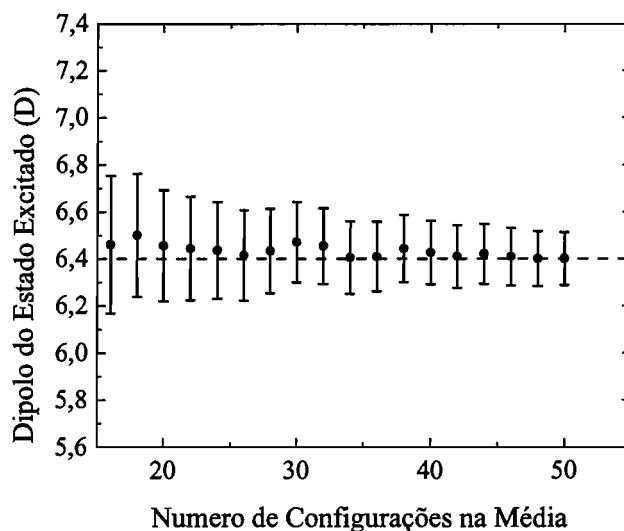


Figura 5.7: Convergência do momento de dipolo para o estado excitado calculado ao nível CASSCF/6-31G(d,p) para estruturas compostas por 1H-benzotriazol + 247 moléculas de água.

5.5.3 Solvatocromismo

Um modo eficiente de se obter as informações sobre o momento de dipolo em solução é através da medida do deslocamento solvatocrômico que pode ser usado na análise sobre a variação do momento de dipolo entre os estados eletrônicos envolvidos.

O 1H-BTZ é caracterizado por um pico intenso na região de 280 nm [91], [100]. Esta transição sofre um deslocamento para o azul à medida que a polaridade do solvente aumenta [100]. Em solventes pouco polares como o iso-octano o pico de absorção ocorre em 279 nm. Para o etanol esta transição ocorre em 275 nm, resultando em um deslocamento de 520 cm⁻¹. Uma estimativa do deslocamento em meio aquoso é de 700 cm⁻¹ [100], o qual está de acordo com a diminuição do momento de dipolo durante a excitação. Em fase gasosa, o valor calculado para o momento de dipolo do estado fundamental é cerca de 0,35 D maior comparado com o estado excitado. Em solução esta diferença muda para 0,49D entre os estados fundamental e excitado.

Os valores calculados do momento de dipolo podem ser usados para obter o deslo-

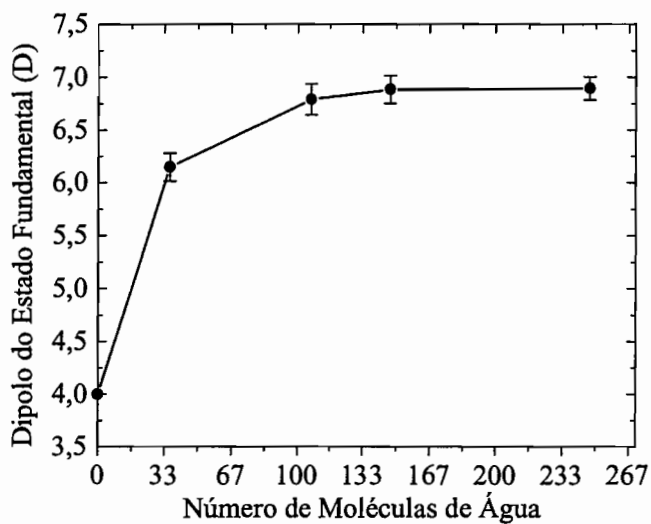


Figura 5.8: Variação do momento de dipolo em relação ao número de moléculas de água incluídas no cálculo quântico.

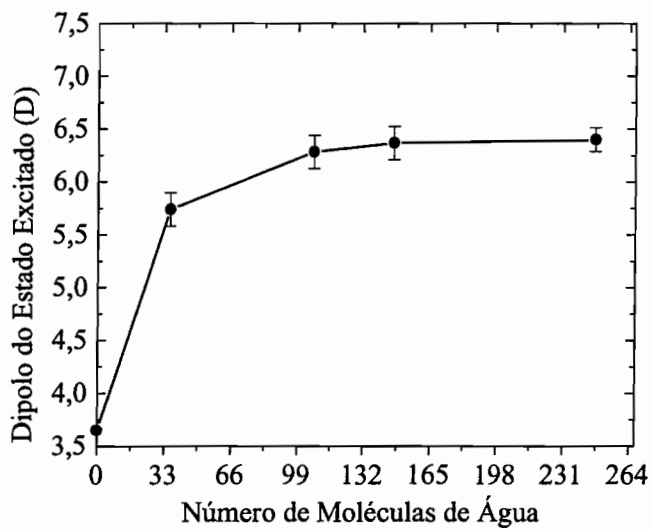


Figura 5.9: Variação do momento de dipolo em relação ao número de moléculas de água incluídas no cálculo quântico.

Tabela 5.7: Momento de dipolo do 1H-BTZ na fase gasosa e em água.

Sistema	Est. fundamental	Est. Excitado	Deslocamento sol. (cm ⁻¹)
1H-BTZ (fase gasosa)	4,00	3,65	230
1H-BTZ + 36 SPC	6,15 ± 0,13	5,74 ± 0,16	420
1H-BTZ + 107 SPC	6,79 ± 0,13	6,28 ± 0,15	580
1H-BTZ + 147 SPC	6,88 ± 0,13	6,36 ± 0,16	600
1H-BTZ + 247 SPC	6,89 ± 0,10	6,40 ± 0,11	570

camento no espectro eletrônico, e este resultado pode ser confrontado com o resultado experimental. Uma possibilidade de obter o deslocamento no espectro eletrônico é a relação de Lippert ou Bakhshiev [114]. Uma desvantagem desta relação é que ela não distingue a direção do deslocamento (azul ou vermelho) visto que ela depende da raiz quadrada da diferença entre os momentos de dipolo. Uma forma mais eficiente foi obtida por Karelson e Zerner [115], baseado na teoria de campo de reação. De acordo com esta relação o deslocamento é dado por:

$$\Delta\nu = 22679 \frac{d}{MM} \left[\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} (\mu_g \mu_g - \mu_g \mu_e) + \frac{\eta^2 - 1}{2\eta^2 + 1} (\mu_g \mu_e - \mu_e \mu_e) \right] \quad (5.1)$$

onde μ_g é o momento de dipolo do estado fundamental, μ_e é o momento de dipolo do estado excitado, ϵ é a constante dielétrica do meio ($\epsilon=80$), η é o índice de refração do meio ($\eta=1.33$), d é a densidade do soluto ($d=1.36$ g/cm³) e MM é massa molar do soluto ($MM=119$ amu).

Os valores calculados para o deslocamento de acordo com as camadas de solvatação são mostrados na tabela 6.6. Usando a relação encontrou-se um deslocamento de 570 cm⁻¹ que apresenta um bom acordo com o resultado experimental inferido, ~700 cm⁻¹. O valor obtido para o deslocamento, considerando apenas a primeira camada de solvatação, é subestimado. Isto sugere que as moléculas de água além da primeira camada de solvatação também são importantes para obter valores mais realistas do deslocamento solvatocrômico da molécula 1H-benzotriazol em água. Além disso, pode-se observar também que o uso dos momentos de dipolo em fase gasosa são úteis para um entendimento qualitativo mas efeitos da polarização do solvente precisam ser levados em conta para obter deslocamentos solvatocrômicos em acordo com valores experimentais.

CAPÍTULO 6

Aminopurina Isolada e em Meio Aquoso

6.1 Introdução

Os tautômeros 9H e 7H-2-aminopurina (N_9H e N_7H) pertencem a uma classe importante de heterociclos, sendo usados como substitutos da adenina (6-aminopurina) no estudo das propriedades espectroscópicas e estruturais das bases que compõem o DNA [116]. As bases naturais apresentam um espectro de emissão quase inexistente, em geral atribuído ao curto tempo de vida no estado excitado [117]. Esta é uma propriedade importante que evita danos causados pela exposição à radiação, como por exemplo a luz solar. Por outro lado, a aminopurina apresenta estrutura similar à da adenina, podendo inclusive formar ligações estáveis com a timina, mas que preservam a estrutura natural da dupla hélice do DNA [118, 119].

A aminopurina vem sendo usada como sonda em vários experimentos para investigar o mecanismo de interação entre as proteínas e o DNA. Quando em presença de solução aquosa ela apresenta um máximo no espectro de absorção em torno de $\sim 4,7$ eV [122, 134]. Sabe-se que o comportamento das propriedades espectroscópicas de absorção e emissão são influenciadas pelo ambiente microscópico em que a molécula se encontra [118, 120, 121] através de diferentes mecanismos: transferência de elétrons, ligações de hidrogênio etc. Modelos teóricos usados para o cálculo do efeito do solvente de forma implícita consideram parâmetros como raio de cavidade, índice de refração, constante dielétrica entre outros, desta forma os valores finais são dependentes destes parâmetros [123].

Neste capítulo, são apresentados os resultados para as propriedades eletrônicas, os espectros de absorção de emissão dos tautômeros N_7H e N_9H isolados bem como para a forma N_9H em meio aquoso. Em ambos os casos foi empregado o protocolo

Multiconfiguracionais (CAS)SCF seguida do método CASPT2. Aspectos importantes relacionados ao espectro UV-vis e ao espectro de fluorescência são discutidos. Esta metodologia permitiu uma boa descrição das propriedades dos estados fundamental e excitados tanto em fase gasosa quanto em meio líquido.

6.2 Metodologia Teórica

As geometrias dos estados $^1(\pi, \pi^*)$ e $^1(n, \pi^*)$ de ambos os tautômeros foram otimizadas no nível CASSCF [103] usando o conjunto de funções base contraídas ANO-L C,N[4s3p1d]/H[2s1p] [104], impondo o grupo de simetria pontual C_s . Para os estados $^1(\pi, \pi^*)$ o espaço ativo é formado por todos os orbitais π de valência, que corresponde a 10 orbitais e 12 elétrons (0, 10), correspondendo a 0 orbitais na simetria a' e 10 na simetria a'' . Para os estados $^1(n, \pi^*)$ o espaço ativo compreende os orbitais π e os orbitais do tipo n de valência, representado por (2, 10).

O espectro eletrônico foi calculado seguindo o procedimento padrão estabelecido previamente [19, 65, 85, 86]. No caso dos tautômeros isolados, o cálculo dos estados eletrônicos foi feito usando a metodologia do estado médio, SA-CASSCF. O conjunto de funções base ANO-L;C,N[4s3p2d]/H[2s1p] foi usado para o cálculo dos estados eletrônicos.

Em meio líquido, consideramos apenas o estado fundamental e o primeiro estado excitado $^1(\pi, \pi^*)$ da espécie N9H. Neste caso, a geometria foi otimizada para cada estado eletrônico, separadamente, empregado conjuntos de funções base e espaços ativos semelhantes aos usados para a descrição das moléculas isoladas.

6.2.1 Simulação e Descrição das Propriedades do Líquido

O tautômero N₉H foi considerado no líquido pelo fato deste ser mais estável em solução. Holmén e colaboradores [122] usando medidas de dicroísmo linear, dicroísmo magnético e fluorescência anisotrópica, concluíram que a forma N₉H é predominante (97%) em meio aquoso. Este resultado corrobora o de outros trabalhos da literatura que também sugerem que a forma N₉H está presente predominantemente [122, 124] em solução aquosa.

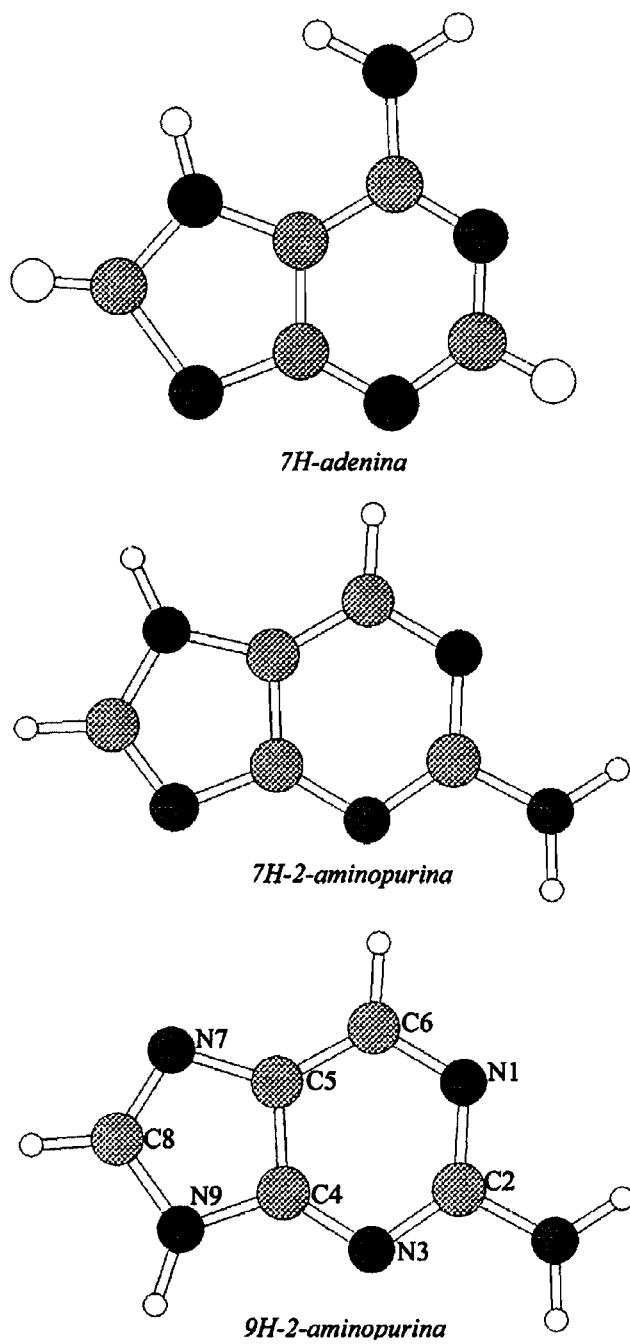


Figura 6.1: Adenina (superior) e formas tautoméricas da aminopurina.

As estruturas do líquido foram geradas usando o procedimento padrão da simulação MC discutida anteriormente. Porém, neste, caso considerou-se os processos de absorção e emissão em meio líquido. Foram feitas duas simulações: a primeira considerou o processo de absorção, usando geometria otimizada do estado fundamental, enquanto que a segunda trata do processo de emissão, empregado a geometria otimizada do estado excitado $^1(\pi, \pi^*)$.

As interações intermoleculares também foram descritas como nos capítulos anteriores com três parâmetros para cada sítio i (ϵ_i , σ_i e q_i). Para o soluto (N_9H), os parâmetros ϵ_i e σ_i foram obtidos do conjunto de parâmetros OPLS e usados para ambos os estados fundamental e excitado. As cargas dos sítios foram calculadas usando o ajuste eletrostático CHELPG [112] em um cálculo HF/6-31++G(d,p) e CIS/6-31++G(d,p), respectivamente nas estruturas otimizadas do estado fundamental e excitado. O processo de simulação foi realizado em dois estágios: um de termalização envolvendo 40×10^6 passos, e outro de simulação com 10^8 passos para o sistema em equilíbrio termodinâmico. Para esse último foram geradas as estruturas e calculadas as propriedades termodinâmicas. Baseado na análise da função de autocorrelação, um total de 60 configurações foram selecionadas tanto para a simulação do estado fundamental quanto para a do estado excitado. Estas configurações foram compostas de uma molécula de N_9H e uma camada de solvatação até o limite da caixa de simulação, que resultou em 456 moléculas de água.

6.3 Resultados

6.3.1 Geometrias do Estado Fundamental

Distâncias de ligação e ângulos para ambos os tautômeros N_9H e N_7H estão mostrados nas tabelas 6.1 e 6.2. Os valores obtidos, em nosso estudo, estão em boa concordância com outros resultados teóricos e experimentais apresentados na literatura.

A restrição da planaridade do grupo amina tem pouca influência na geometria do

Tabela 6.1: Geometrias otimizadas para o estado fundamental da forma N₉H. Distância de ligação em Å e ângulos em graus, veja figura 6.1.

Distância de Ligação (Å)	Valores Teóricos										Exp.	
	Nossos	[128] ^{a)}	[123] ^{b)}	[125] ^{c)}	[127] ^{d)}	[127] ^{e)}	[126] ^{f)}	[126] ^{g)}	[124] ^{h)}	[124] ⁱ⁾	[124]	[129]
N ₁ -C ₂	1,341	1,361	1,38	1,345	1,362	1,364	1,377	1,353	1,353	1,363	1,358	1,355
N ₁ -C ₆	1,323	1,333	1,34	1,324	1,334	1,333	1,346	1,326	1,326	1,335	1,333	1,324
C ₂ -N ₃	1,329	1,350	1,36	1,331	1,344	1,346	1,326	1,337	1,340	1,345	1,347	1,345
N ₃ -C ₄	1,138	1,330	1,35	1,321	1,335	1,335	1,348	1,325	1,336	1,336	1,328	1,319
C ₄ -C ₅	1,390	1,413	1,43	1,392	1,407	1,407	1,373	1,394	1,408	1,408	1,410	1,386
C ₅ -C ₆	1,389	1,398	1,42	1,377	1,397	1,397	1,401	1,382	1,396	1,399	1,394	1,408
C ₅ -N ₇	1,388	1,391	1,40	1,396	1,385	1,386	1,405	1,398	1,382	1,386	1,390	1,386
C ₂ -N ₁₀	1,360	1,362	1,38	1,360	1,379	1,362	1,355	1,347	1,085	1,379	1,366	1,352
N ₇ -C ₈	1,292	1,308	1,34	1,287	1,321	1,321	1,307	1,291	1,321	1,322	1,306	1,320
C ₈ -N ₉	1,378	1,390	1,39	1,387	1,378	1,378	1,303	1,389	1,374	1,378	1,389	1,363
C ₄ -N ₉	1,364	1,375	1,38	1,360	1,375	1,375	1,363	1,363	1,374	1,375	1,374	1,373
Ângulos (graus)												
N ₁ -C ₂ -N ₃	126,8	127,7	128,3	125,0	127,8	127,9			127,8	127,4	127,1	126,7
C ₂ -N ₃ -C ₄	113,1	111,9	111,4	114,6	111,7	111,6			112,1	118,8	112,4	112,3
N ₃ -C ₄ -C ₅	125,8	126,8	127,0	124,8	126,8	126,9			126,3	126,8	126,7	127,3
C ₄ -C ₅ -C ₆	115,8	115,0	115,0	116,4	115,4	115,4			115,9	115,4	115,2	115,2
N ₁ -C ₂ -N ₁₀	116,1	115,6	114,8	117,0	115,3	115,2			116,0	117,4	115,9	116,2
C ₄ -C ₅ -N ₇	110,3	110,9	111,3	109,5	111,4	111,5			111,0	111,4	110,7	112,2
C ₅ -C ₄ -N ₉	105,4	104,7	105,2	105,7					105,0	104,7	104,9	104,4
C ₅ -N ₇ -C ₈	104,4	104,1	103,0	105,5	103,4	103,4			103,7	103,5	103,6	102,6
N ₇ -C ₈ -N ₉	113,7	113,8	114,6	112,5	113,9	113,9			113,9	113,8	113,8	114,1

a) DFT/B3LYP/cc-pVDZ; b) MP2; c) RHF; d) MP2/6-31G(d,p) Cl; e) MP2/6-31G(d,p) Cs;

f) CASSCF (4/4)/6-31G; g) RHF/6-31G;

h) MP2/6-31G(d); i) DFT/6-31G++(df,p);

Tabela 6.2: Geometrias otimizadas para o estado fundamental do tautômero N₇H. Distância de ligação em Å e ângulos em graus.

Distâncias de Ligação (Å)	Valores Teóricos		
	Nossos Valores	[124]	[125]
N ₁ -C ₂	1,347	1,367	1,345
N ₁ -C ₆	1,319	1,332	1,322
C ₂ -N ₃	1,321	1,339	1,324
N ₃ -C ₄	1,327	1,343	1,322
C ₄ -C ₅	1,392	1,413	1,395
C ₅ -C ₆	1,385	1,397	1,376
C ₅ -N ₇	1,378	1,375	1,386
C ₂ -N ₁₀	1,363	1,383	1,365
N ₇ -C ₈	1,363	1,376	1,364
C ₈ -N ₉	1,297	1,319	1,298
C ₄ -N ₉	1,379	1,384	1,383
Ângulos (graus)			
N ₁ -C ₂ -N ₃	126,8	127,8	124,8
C ₂ -N ₃ -C ₄	114,6	113,7	116,1
N ₃ -C ₄ -C ₅	123,0	122,9	122,4
C ₄ -C ₅ -C ₆	118,1	118,6	118,1
N ₁ -C ₂ -N ₁₀	115,7	115,0	116,9
C ₄ -C ₅ -N ₇	105,4	105,0	105,3
C ₅ -C ₄ -N ₉	110,2	104,7	109,6
C ₅ -N ₇ -C ₈	105,7	106,3	106,2
N ₇ -C ₈ -N ₉	114,2	114,0	113,4

anel. Jean e Hall [127] reportaram uma diferença de energia de 250 cm^{-1} entre as estruturas C_1 e C_s no nível MP2/6-31G(d,p); Broo e Holmén [124], após extensivas investigações usando os métodos teóricos MP2 e DFT com vários conjuntos de funções base, concluíram que as distâncias de ligação e os ângulos referentes ao anel são pouco afetados quando a geometria do grupo amina é planar.

6.3.2 Espectro de Absorção dos Tautômeros Isolados

O espectro de absorção experimental do N_9H possui quatro bandas [122], [122], associadas aos três estados $^1(\pi, \pi^*)$ de baixa energia e ao estado $^1(n, \pi^*)$. O estado mais baixo foi observado experimentalmente (em solução aquosa) em 4,05 eV ($f = 0,10$) e 4,06 eV [122]. Neste trabalho esse estado $^1(\pi, \pi^*)$ foi calculado em 4,14 eV ($f=0,0891$) no nível CASPT2 e o momento de dipolo calculado é de 3,32 D, apenas 0,29 D maior que o estado fundamental, cujo momento de dipolo é 3,03 D, indicando um deslocamento solvatacromico pequeno quando em meio polar.

Neste estágio é interessante observar a grande variação dos valores existentes na literatura para os dois primeiros estados $^1(\pi, \pi^*)$ e $^1(n, \pi^*)$, mostrados na tabela 6.4. Em alguns casos, pode-se observar-se que os valores calculados estão em torno de 5,0 eV, portanto bem acima dos valores experimentais. Esta discrepância ocorre também na força de oscilador. Pode-se observar que Mishra e colaboradores [125] mostraram que uma transição do tipo $n \rightarrow \pi^*$ pode ser mais intensa que a $\pi \rightarrow \pi^*$.

Trabalhos teóricos usando o método CIS calcularam a primeira banda do espectro em 6,06 eV ($f=0,01$) [125], 4,11 eV ($f=0,31$) [126] e 5,43 eV ($f=0,31$) [127]. Sowers e colaboradores [116], empregando os métodos CASSCF e MCQDPT [123] localizaram as primeiras transições em 5,76 e 3,97 eV, respectivamente, enquanto Mennucci e colaboradores [128] usando os métodos CIPSI e TD-DFT calcularam as primeiras transições em 4,26 eV ($f=0,212$) e 4,40 eV ($f=0,171$).

O próximo estado excitado é um estado $^1(n, \pi^*)$ experimentalmente determinado em 4,46 eV [122]. Os valores calculados mostraram que este estado está localizado em 5,02 eV com momento de dipolo total 3,74 D, maior que o do estado fundamental (3,03 D), sugerindo que em meio aquoso esta energia de excitação este valor deve

Tabela 6.3: Energias de excitação vertical calculadas (CASSCF (CAS) e CASPT2 (PT2)) (eV), força de oscilador (f), momento de dipolo (μ , D) e extensão espacial ($\langle r^2 \rangle$, a.u.), para estados de valência da N9H-2-aminopurina.

	Energias de Excitação (eV)		For. Osc.	Dipolo	$\langle r^2 \rangle$
	CAS	PT2	f	μ (D)	(a.u.)
	Estados (π, π^*)				
Fundamental				3,03	121
$^1(\pi, \pi^*)$	5,23	4,14	0,0891	3,32	125
$^1(\pi, \pi^*)$	6,91	4,93	0,0680	4,72	123
$^1(\pi, \pi^*)$	7,71	5,84	0,2081	3,38	130
$^1(\pi, \pi^*)$	7,94	5,89	0,3297	3,22	123
$^1(\pi, \pi^*)$	8,27	6,38	0,0429	3,95	126
$^1(\pi, \pi^*)$	9,01	6,70	0,6820	4,82	131
$^1(\pi, \pi^*)$	9,29	7,25	0,2241	3,66	127
$^1(\pi, \pi^*)$	9,48	7,66	0,0808	3,49	129
	Estados (n, π^*)				
$^1(n, \pi^*)$	5,81	5,02	0,0062	3,74	123
$^1(n, \pi^*)$	7,34	6,43	0,0053	1,14	126
$^1(n, \pi^*)$	9,26	7,72	0,0001	6,07	132
$^1(n, \pi^*)$	10,20	8,74	0,0018	4,34	127

ser menor, portanto se aproximando do valor experimental. Outro fato que deve ser notado é um pico de baixa intensidade observado por Holmém em 5,21 eV no espectro da 2-amino-9metilpurina.

O segundo estado excitado $^1(\pi, \pi^*)$, associado a uma transição de baixa intensidade, foi observado em 4,96 eV [122]. O valor calculado para esta banda está localizado em 4,93 eV, com força de oscilador de 0,0090. Em termos da nomenclatura de Platt este estado é do tipo 1L_b , que corresponde às transições (30%) HOMO \rightarrow LUMO+1 e (36%) HOMO-1 \rightarrow LUMO. O momento de dipolo calculado é aproximadamente 56% maior do que o do estado fundamental. Sendo assim, em solvente polar, a energia da transição e desloca para a região do espectro de baixas energias.

Outros dois estados excitados $^1(\pi, \pi^*)$ determinados experimentalmente [122], estão em 5,50 eV e 5,79 eV com força de oscilador semelhante ($f = 0,13$). Na literatura dois métodos teóricos (CIPSI e TDDFT) foram empregados para estudar esta região do espectro, localizando o terceiro e quarto estados em 5,58 ($f = 0,208$) e 5,48 (0,045),

Tabela 6.4: Valores experimentais e calculados para a energia vertical de excitação (eV), força de oscilador (f), momento de dipolo (μ , D) para os estados de valência da N9H-2-aminopurina.

	Valores Teóricos									
	[126]		[125]		[128]				[123]	
	CIS/6-31G*		CIS		CIPSI		TDDFT		CASSCF	
Fund.	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f	ΔE	f
$^1(\pi, \pi^*)$	4,11	0,31	6,06	0,01	4,26	0,212	4,40	0,171	5,76	
$^1(n, \pi^*)$	4,55	0,006	6,08	0,31	4,46	0,004	04,47	0,002	5,84	
$^1(\pi, \pi^*)$	4,75	0,14								

respectivamente. Os valores calculados, em nosso trabalho, indicaram que há estados em 5,84 eV ($\mu = 3.38$ D, $f = 0,1600$) e 5,89 eV ($\mu = 3,22$ D, $f = 0,3204$). O estado em 5,84 eV é descrito como uma combinação das configurações HOMO→LUMO+2 (22%) e HOMO→LUMO+1 (18%), enquanto que o estado localizado em 5,98 eV é caracterizado pelas transições HOMO→LUMO+2 (18%) e HOMO→LUMO+1 (22%) que pode ser associado a um estado 1B_b na nomenclatura de Platt.

Completando esta discussão pode-se dizer que há um outro estado 1B_a , localizado em 6,70 eV, com momento de dipolo 4,82 D. Outros estados estão localizados fora da região dos trabalhos experimentais.

Em seguida serão apresentados os resultados para o tautômero N₇H. Devido à predominância do tautômero N₉H na solução, a informação existente para o N₇H é menor. Mishra [125], usando o método CIS e o conjunto de bases 6-311+G(d) para os átomos de nitrogênio e 4-31G para os outros átomos, calculou energias de transição associadas a estados $^1(\pi, \pi^*)$ e $^1(n, \pi^*)$. No entanto estes resultados mostram a necessidade de mais estudo, uma vez que nesta metodologia somente dois estados $^1(\pi, \pi^*)$ foram encontrados no intervalo entre 5,7 e 7,8 eV.

Aplicando-se a metodologia CASPT2, o estado mais baixo está localizado em 4,02 eV, com força de oscilador de $f = 0,1464$. O valor do momento de dipolo é 2,35 D, ~ 50% menor que do estado fundamental que é 4,23 D. Este estado é descrito pela transição (72%) HOMO→LUMO, e de acordo com a notação de Platt, pode

Tabela 6.5: Energias de excitação vertical calculadas (CASSCF (CAS) e CASPT2 (PT2)) (eV), força de oscilador (f), momento de dipolo (μ , D) e extensão espacial ($\langle r^2 \rangle$, a.u.), para estados de valência da N7H-2-aminopurina.

	Energias de Excitação (eV)		For. Osc.	Dipolo	$\langle r^2 \rangle$
	CAS	PT2	f	μ (D)	(a.u.)
	Estados (π, π^*)				
Fundamental				4,23	120
$^1(\pi, \pi^*)$	5,33	4,02	0,1464	2,35	125
$^1(\pi, \pi^*)$	6,72	5,19	0,0000	4,92	140
$^1(\pi, \pi^*)$	7,16	5,51	0,3179	3,87	142
$^1(\pi, \pi^*)$	7,97	6,27	0,0122	2,19	137
$^1(\pi, \pi^*)$	8,12	6,25	0,4202	3,36	134
$^1(\pi, \pi^*)$	8,60	6,72	0,2279	4,41	135
$^1(\pi, \pi^*)$	8,79	6,91	0,2662	3,00	138
$^1(\pi, \pi^*)$	9,46	7,98	0,0176	2,89	154
	Estados (n, π^*)				
$^1(n, \pi^*)$	5,23	4,14		3,05	117
$^1(n, \pi^*)$	6,76	5,38		2,67	117
$^1(n, \pi^*)$	7,07	5,60		2,72	118

ser classificado como sendo o 1L_a . O próximo estado está localizado em 4,14 eV e é de natureza $^1(n, \pi^*)$, com momento de dipolo de 3,05 D que está de acordo com os resultados de Mishra [125], porém eles mostraram que ele está em 5,85 eV acima do estado fundamental, com força de oscilador de 0,22.

O próximo estado excitado de natureza $^1(\pi, \pi^*)$ foi encontrado em 5,19 eV, sendo descrito pelas transições HOMO \rightarrow LUMO+1 (22%) e HOMO-1 \rightarrow LUMO (43%), com momento de dipolo 4,92 D.

6.3.3 Efeitos do Solvente: Espectro de Absorção

No estudo do efeito do solvente as estruturas selecionadas a partir da análise da função de autocorrelação foram submetidas aos cálculos quânticos. As propriedades em meio aquoso foram calculadas através das médias das configurações geradas pelo método MC. Diferentes simulações foram feitas considerando as geometrias do estado fundamental e excitado.

O momento de dipolo da molécula isolada calculado ao nível CASSCF resultou

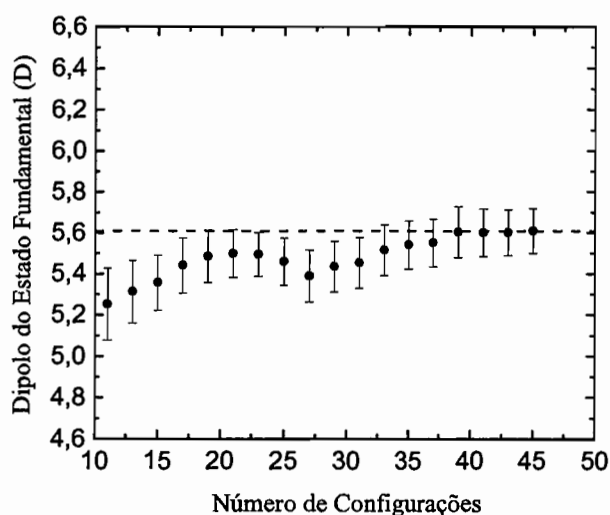


Figura 6.2: Convergência do momento de dipolo para o estado fundamental calculado ao nível CASSCF/ANO-L C,N[4s3p2d]/H[2s1p] em estruturas compostas por uma molécula de N₉H em meio aquoso. As barras de erro representam o erro estatístico..

em 3,02 D para o estado fundamental; o estado excitado possui um dipolo de 3,51 D. Este aumento no momento de dipolo é suficiente para provocar solvatocromismo na energia de excitação, deslocando-a para energias menores. No entanto é importante considerar o solvente para quantificar os efeitos deste nas propriedades eletrônicas.

Tabela 6.6: Valores calculados para o momento de dipolo ao nível CASSCF/ANO-L C,N[4s3p2d]/H[2s1p] com a geometria do estado fundamental.

	Momento de Dipolo (D)	
	Estado Fundamental	Estado Excitado ¹ (π, π^*)
μ_{gas}	3,02	3,51
μ_{sol}	5,60±0,12	6,92±0,21

Incluindo de forma explícita as moléculas de água, pode-se observar um aumento de ~90% no valor do momento de dipolo para ambos os estados fundamental e excitado indicando que uma grande polarização desta molécula em meio polar. Quando se considera o efeito do solvente, o momento de dipolo do estado fundamental aumenta em 2,58 D, resultando em um valor convergido de 5,60±0,12 D. Para uma

molécula isolada este valor para o estado excitado varia de 3,42 D para $7,90 \pm 0,21$ D. Considerando a diferença dos momentos de dipolo entre o estado fundamental e o excitado para o ambiente gasoso e líquido, pode-se ver que esta diferença varia de 0,49 D para $\sim 1,32$ D em meio aquoso. Estes resultados estão de acordo com a variação ($1,6 \leq \Delta\mu \leq 3,8$ D) no momento de dipolo estimado através da medição do solvatocromismo [130, 131]. A figura 6.2 mostra a convergência do momento de dipolo, calculado ao nível CASSCF para o estado fundamental. Observa-se que são necessárias aproximadamente 35 estruturas para obter a convergência estatística dos valores.

A diferença de energia entre os estados reflete o comportamento do momento de dipolo em meio líquido. Para a molécula isolada a energia de excitação do estado fundamental para o estado excitado $^1(\pi, \pi^*)$ foi calculada em 4,07 eV. Em meio aquoso esta transição se desloca para $4,02 \pm 0,02$, portanto sujeito a um solvatocromismo de 0,05 eV ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$) (tabela 6.7). Valores experimentais do espectro de absorção da aminopurina em meio aquoso indicam que a primeira excitação é do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e está localizada em $\sim 4,06$ eV [122, 131, 132]. Holmén e colaboradores [122] usando o método semi-empírico INDO combinado com o método SCRF obtiveram 4,09 eV para a primeira transição, enquanto que Jean e Hall, usando o método CIS em um campo de reação, encontraram um deslocamento solvatocrômico de 810 cm^{-1} e uma transição em meio aquoso em 5,40 eV.

6.3.4 Efeitos de Solvente: Espectro de Emissão

O máximo no espectro de emissão corresponde a uma transição vertical a partir da geometria otimizada do estado excitado. Desta forma o espectro de emissão foi calculado a partir das estruturas geradas pelas configurações MC, empregando a geometria otimizada do estado $^1(\pi, \pi^*)$ do tautômero N_9H .

Como pode ser visto na tabela 6.8 o momento de dipolo do estado fundamental varia de 2,93 D em fase gasosa para $5,91 \pm 0,14$ D em meio líquido, correspondendo um aumento de 120% a variação no momento de dipolo é maior ($\sim 4,41$ D). Con-

Tabela 6.7: Diferenças de energia calculadas e experimentais (eV) para os estados estado eletrônico excitados dos tautomeros da aminopurina em vacuo e em fase aquosa

Este trabalho	vácuo			água		
	N ₉ H	0 ₀ ^b	R.emi ^c	N ₉ H	0 ₀ ^b	R.emi
Estado	Vert ^a			Vert		
2 ¹ A'	4,07	3,69	3,59	4,02 ± 0.02		3,45 ± 0.02
3 ¹ A'	5,02	4,85	4,50			
1 ¹ A''	4,60	4,14	3,39			
3 ³ A'	3,49	2,95	2,46			
Outros resultados teóricos						
$\pi\pi^*$ Estados						
[122]	4,16			4,10		
[126]	4,12					
[125]	6,06					
[127]	5,50 ^h /5,43 ⁱ					
[123]	3,97	3,70	3,67		4,11	3,36
[128]	4,26 ^d /4,40 ^e			4,07 ^d /4,27 ^e		
[133]	4,34		3,98			3,87 ^f /3,61 ^g
Estados $n\pi^*$						
[122]	4,23			4,21		
[126]	4,55					
[125]	6,08					
[127]	6,28 ^h /6,29 ⁱ					
[123]	4,91					
[128]	4,46 ^d /4,47 ^e			4,51 ^d /4,52 ^e		
Resultados Experimentais						
Estados $\pi\pi^*$						
[134]				4,06		
[122]				4,07		
[126]				4,05		3,45
[135]				4,06		
[136]		3,60		4,07		3,36
[132]		3,49		4,08		3,35
Estados $n\pi^*$						
[122]				4,46		
[128]				~4,5		

^a Vert: absorção vertical do estado fundamental relaxado.

^b 0₀⁰: Excitação de Mínimo para mínimo.

^c R.emi: energia de emissão de um estado excitado relaxado.

^d CIPSI. ^e TDDFT. ^f ONIOM. ^g modelo supermolecular. ^h C₁. ⁱ C_s

Tabela 6.8: Valores calculados para o momento de dipolo ao nível CASSCF/ANO-L C,N[4s3p2d]/H[2s1p] com a geometria do estado excitado.

Momento de Dipolo (D)		
	Estado Fundamental	Estado Excitado ¹ (π, π^*)
μ_{gas}	2.93	3.49
μ_{sol}	5.91 ± 0.14	7.90 ± 0.20

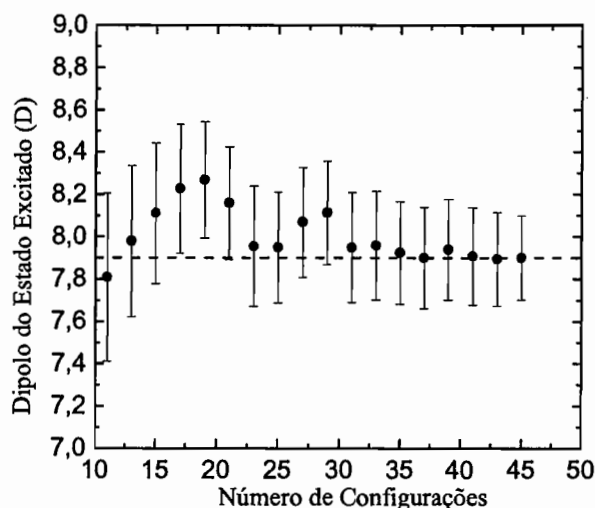


Figura 6.3: Convergência do momento de dipolo para o estado excitado calculado ao nível CASSCF/ANO-L C,N[4s3p2d]/H[2s1p] em estruturas compostas por uma molécula de N₉H em meio aquoso. As barras de erro representam o erro estatístico..

siderando a diferença entre o momento de dipolo do estado fundamental e o estado excitado pode-se ver que ele varia de 0,56 D a 1,99 D. Este aumento considerável no momento de dipolo resulta no deslocamento da energia de emissão vertical. O valor obtido para a energia de emissão foi de $3,45 \pm 0,02$ eV, em concordância como os valores experimentais medidos em meio aquoso (tabela 6.7). teóricos encontrados na literatura. Estes valores podem ser comparados com resultados de Pall e colaboradores [132] que encontraram deslocamento solvatocromicos de 0.14 eV comparando a aminopurina em dioxano e em água. Baseados nos valores obtidos por outros autores

6.7 com o método SCRF e supermolecular ONIOM, podemos concluir que o método usado aqui é sensível na predição da energia de emissão da aminopurina em meio aquoso.

CAPÍTULO 7

Efeitos do Meio Aquoso na Ligação Guanina-Citosina

7.1 Introdução

Neste último capítulo serão tratados os efeitos do meio aquoso nas ligações de hidrogênio do soluto. As ligações de hidrogênio são as interações moleculares mais freqüentes no meio líquido e os estudos relacionados com essas ligações são considerados tópicos centrais em Biologia e Química.

Os modelos teóricos recentes de modo geral desconsideram a presença explícita do solvente ou o consideram através de algumas moléculas do solvente presentes na estrutura super-molecular obtidas quando a condição de mínima energia é considerada. Contudo, a extrapolação dos resultados obtidos com estas metodologias para o ambiente líquido é desconfortável.

Enquanto a estrutura supermolecular em geral é governada pela condição de mínima energia [137, 138], no ambiente líquido, há muitas estruturas resultantes da desordem térmica [64]. Um exemplo em que o efeito do ambiente líquido é fundamental ocorre no caso da dupla ligação de hidrogênio entre as bases adenina e timina (AT). Na fase gasosa esta energia de ligação é da ordem de 12 kcal/mol, no entanto, resultados teóricos recentes de simulação mostraram que esta ligação é instável em meio aquoso [139]. Ao contrário do complexo AT, a tripla ligação de hidrogênio entre as bases guanina e citosina (GC) são estáveis em água. Na fase gasosa, a energia de ligação entre as duas bases é estimada em 21 kcal/mol [141] e em meio líquido espera-se que este valor seja reduzido, mas não há nenhuma estimativa para este valor.

Neste capítulo serão apresentados os resultados para a estrutura e a energia de interação do par guanina-citosina. O modelo de estudo proposto nesse trabalho considera explicitamente o solvente que torna possível entender os aspectos fundamentais

sobre as ligações de hidrogênio em ambiente líquido. Outro ponto de grande interesse abordado neste trabalho foi a identificação no soluto dos sítios preferenciais para a ligação das moléculas do solvente. Estes sítios marcam as posições preferenciais para o ataque de resíduos de proteínas na molécula do DNA [142,143]. Desta forma fêz-se uma análise estatística detalhada das ligações de hidrogênio entre o soluto (par guanina-citosina) e o solvente (água) onde as estruturas foram geradas usando a simulação MC.

7.2 Metodologia

A maior dificuldade para entender os sistemas líquidos está em se obter uma representação realista das configurações e do espaço que é preenchido pelas moléculas do líquido.

Para este estudo, o ambiente aquoso foi gerado considerando a metodologia seqüencial, em que usa-se a simulação MC para gerar as estruturas do líquido que subseqüentemente foram submetidas aos cálculos quânticos.

Com o objetivo de entender os efeitos do ambiente aquoso na tripla ligação de hidrogênio guanina-citosina (figura 7.1), as propriedades estruturais, a energia de interação e o momento de dipolo foram calculados em três situações diferentes:

- 1- Na geometria de energia mínima do complexo isolado (complexo).
- 2- Nas configurações obtidas da simulação MC do par isolado, a temperatura de 298 K (fase gasosa).
- 3- Nas configurações obtidas da simulação MC do par guanina-citosina em 1000 moléculas de água a temperatura de 298 K (solução aquosa).

O primeiro, caso correspondeu ao par isolado e foi comparado com a maioria dos cálculos existentes. O segundo caso, incluiu as distorções térmicas que foram comparadas com as medidas obtidas para a fase gasosa. E por último o par guanina-citosina na solução aquosa.

Diferentes simulações foram realizados para as situações na fase gasosa bem como para a solução aquosa. Em ambas as simulações as moléculas (guanina, citosina e

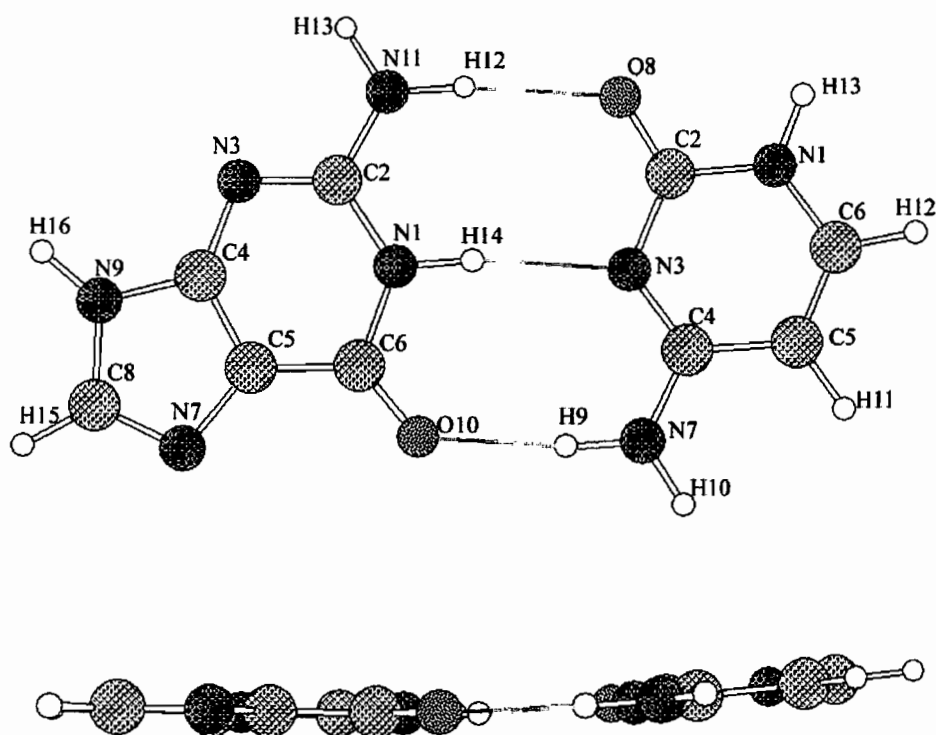


Figura 7.1: Par guanina-citosina. Definição do índices (superior). Vista lateral da estrutura do par guanina-citosina e do ângulo interplanar de 7° .

Tabela 7.1: Geometria e parâmetros do potencial da simulação MC. Coordenadas cartesianas em Å, q em unidade de carga elementar, ϵ em kcal/mol e σ em Å.

Átomos	Geometrias			Parâmetros do Potencial		
	x	y	z	q	ϵ	σ
Citosina	HF/6-31G(d,p)			OPLS-AA		
N1	4,3007	0,9630	0,0872	-0,560	0,170	3,250
C2	2,9156	1,0444	-0,0068	0,550	0,105	3,750
N3	2,2292	-0,1126	-0,0596	-0,540	0,170	3,250
C4	2,8450	-1,2731	-0,0157	0,460	0,080	3,500
C5	4,2845	-1,3740	0,0842	-0,060	0,080	3,500
C6	4,9567	-0,2197	0,1325	0,100	0,080	3,500
N7	2,1121	-2,3730	-0,0661	-0,790	0,170	3,250
O8	2,4068	2,1405	-0,0350	-0,480	0,210	2,960
H9	1,1092	-2,2977	-0,1118	0,385	0,000	0,000
H10	2,5358	-3,2682	-0,0231	0,355	0,000	0,000
H11	4,7820	-2,3224	0,1199	0,100	0,050	2,500
H12	6,066	-0,1697	0,2088	0,100	0,050	2,500
H13	4,7859	1,8301	0,1256	0,380	0,000	0,000
Guanina	HF/6-31G(d,p)			OPLS-AA		
N1	-0,7726	0,3302	-0,0977	-0,560	0,170	3,250
C2	-1,3836	1,5457	-0,0489	0,460	0,080	3,500
N3	-2,6755	1,7009	0,0200	-0,510	0,170	3,250
C4	-3,3364	0,5293	0,0389	0,340	0,080	3,500
C5	-2,8317	-0,7460	-0,0064	0,120	0,080	3,500
C6	-1,4165	-0,9071	-0,0807	0,520	0,105	3,750
N7	-3,8511	-1,6766	0,0386	-0,490	0,170	3,250
C8	-4,9195	-0,9820	0,0107	0,200	0,080	3,500
N9	-4,6793	0,3741	0,1118	-0,500	0,170	3,250
O10	-0,7666	-1,9264	-0,1254	-0,510	0,210	2,960
N11	-0,5828	2,6155	-0,0855	-0,800	0,170	3,250
H12	0,4143	2,5377	-0,0775	0,400	0,000	0,000
H13	-1,0157	3,5041	-0,0086	0,400	0,000	0,000
H14	0,2332	0,2825	-0,1310	0,380	0,000	0,000
H15	-5,9154	-1,3725	0,1582	0,200	0,050	2,500
H16	-5,3458	1,1080	0,1592	0,350	0,000	0,000
Água	SPC			SPC		
O	0,0000	0,0000	0,0000	-0,8200	0,1550	3,1650
H	0,5774	-0,8165	0,0000	0,4100	0,0000	0,0000
H	0,5774	0,8165	0,0000	0,4100	0,0000	0,0000

água) foram mantidas fixas em relação aos graus de liberdade intramoleculares.

As moléculas (guanina e citosina) apresentam graus de liberdade intermoleculares na tripla ligação de hidrogênio formada entre ambas.

As interações entre o par guanina-citosina foram descritas usando o potencial de Lennard-Jones acrescido do termo Coulomb enquanto que os parâmetros usados para a interação do soluto (guanina-citosina) e do solvente (água) foram propostos por Jorgensen e colaboradores [144]. Para a interação das moléculas do solvente foi usada SPC [60] (tabela 7.1).

Diferentes procedimentos foram usados na simulação na fase gasosa e em fase líquida: A simulação na fase gasosa foi realizada no *ensemble* NVT [7] numa caixa cúbica de 35 Å de lado. Inicialmente a simulação começou com 2×10^3 passos de termalização e 4×10^4 passos no estágio de equilíbrio. Por outro lado, a simulação na fase líquida foi feita no *ensemble* NPT [7] e consistiu de 25×10^6 passos de termalização seguido de 15×10^7 passos no estágio de equilíbrio.

Um ponto importante foi a seleção adequada das estruturas para a submissão aos cálculos quânticos. Neste sentido o intervalo das configurações foi calculado com a função de autocorrelação da energia [10] onde um total de 75 configurações foram selecionadas com uma correlação estatística menor que 15%.

Os cálculos de mecânica quântica foram feitos usando a teoria do funcional da densidade com o funcional híbrido B3LYP [145] e as bases localizadas 6-31+G(d). A energia de interação foi obtida incluindo a correção pelo método *counterpoise* para o erro de superposição de bases (*BSSE-Basis Set Superposition Error*) [146], como descrito na equação,

$$\Delta E_{A-B}^{CP} = E_{A-B} - E_{A(B)} - E_{B(A)} \quad (7.1)$$

onde o termo E_{A-B} é a energia do complexo, $E_{A(B)}$ é a energia do monômero A obtida com o conjunto de funções base total, incluindo as funções base do monômero B e $E_{B(A)}$ é o equivalente para o monômero B. Efetivamente foram usadas um total de 40 configurações para os cálculos quânticos. Este número de configurações mostrou-se suficiente de acordo com a convergência estatística das propriedades que serão

apresentadas nas seções seguintes.

7.3 Resultados

Na tabela 7.2 estão mostrados os resultados para as distâncias das ligações de hidrogênio. Como mostrado previamente em outros trabalhos [147,148], os cálculos quânticos das estruturas de mínima energia dão em geral os valores para as distância de ligação O10-N7, N1-N3 e N11-O8 as quais são menores que os valores experimentais. Na coluna 2, estão expostos os valores da distância de ligação, considerando a média sobre 6 cálculos quânticos. A média estatística das distâncias da simulação na fase gasosa é mostrada na coluna 3 da tabela 7.2 e resultou em valores um pouco maiores quando o valor mais provável foi considerado.

A deformação das ligações de hidrogênio foi analisada através do ângulo interplanar, (figura 7.1) que possui um valor de 7° para a estrutura otimizada e passa para $20 \pm 10^\circ$ na simulação na fase gasosa. Uma ilustração dessa deformação pode ser mostrada com a superposição de todas as estruturas extraídas das simulação na fase gasosa. Na figura 7.2 é mostrado o espaço de configurações ocupado pela guanina com relação a estrutura fixa da citosina através da superposição das estruturas do guanina citosina obtida da simulação em fase gasosa.

Tabela 7.2: Distância media (Å) para o complexo, a simulação na fase gasosa e a simulação em solução aquosa.

GC	Complexo ^a	Fase gasosa	Solução aquosa	Exp ^b .
N11...O8	2,89±0,18	2,91±0,16	3,04±0,23	2,86
N1...N3	2,91±0,16	2,91±0,09	2,96±0,13	2,95
O10...N7	2,78±0,15	2,84±0,14	2,99±0,22	2,91
Θ	7°	$20^\circ(\text{ou } -20^\circ) \pm 10^\circ$	$52^\circ(\text{ou } -52^\circ) \pm 20^\circ$	

^aMédia sobre seis otimizações *ab-initio* usando modelos teóricos diferentes.

^bMedidas de cristalografia de raios-X obtidas por Rosenberg e colaboradores [149] na estrutura monohidratada do sódio guanilil-3,5-citidina contendo o dímero (GpC).

Uma consequência direta desta deformação nas triplas ligações de hidrogênio, é o enfraquecimento da interação entre as bases. Como mostrado na tabela 7.3, a

78CAPÍTULO 7. EFEITOS DO MEIO AQUOSO NA LIGAÇÃO GUANINA-CITOSINA

energia de interação diminuiu de 25.05 kcal/mol para 22.81 ± 0.25 kcal/mol quando efeitos da distorção térmica são incluídos através da simulação na fase gasosa. O valor experimental da entalpia de interação [141], 21 kcal/mol está em acordo com o valor calculado. Considerando a energia em termos do número de estruturas

Tabela 7.3: Energia de interação (kcal/mol) e momento de dipolo (D) para o par guanina-citosina. Todos os valores foram obtidos no modelo B3LYP/6-31+G(d).

Propriedades	Bases		Complexo	Fase gasosa	Solução aquosa	
	C	G	CG	CG	CG	CG+345H ₂ O _{scp}
Energia Ligação			25,05	$22,81 \pm 0,25$	$17,17 \pm 0,55$	$17,32 \pm 0,65$
Dipolo	7,17	7,04	6,01	$6,42 \pm 0,11$	$7,18 \pm 0,17$	$7,95 \pm 0,20$

Considerando as estruturas geradas na simulação na fase gasosa é possível ver que a energia de interação calculada quanticamente, apresenta uma convergência rápida em relação ao número de estruturas (figura 7.3). Um valor estável para a energia de interação foi atingido a partir de 25 configurações.

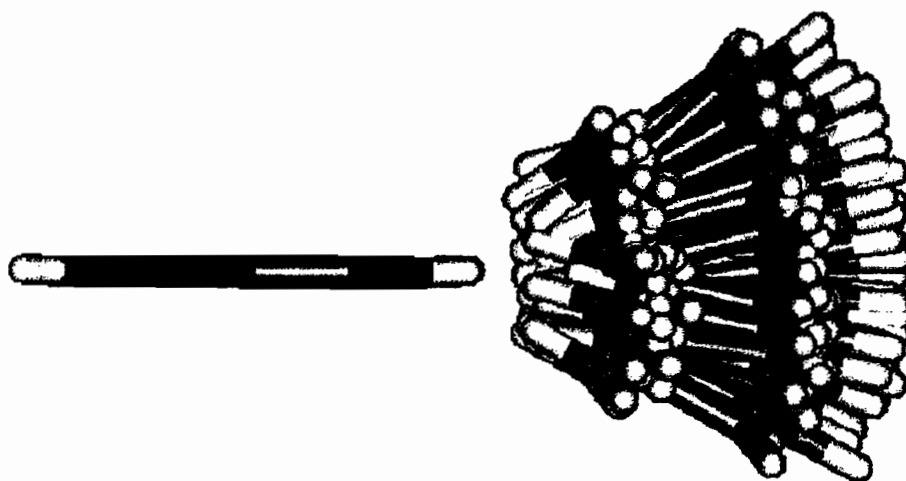


Figura 7.2: Superposição das 75 configurações do par guanina-citosina obtidas na simulação em fase gasosa.

Em ambiente aquoso as ligações de hidrogênio do complexo guanina-citosina são

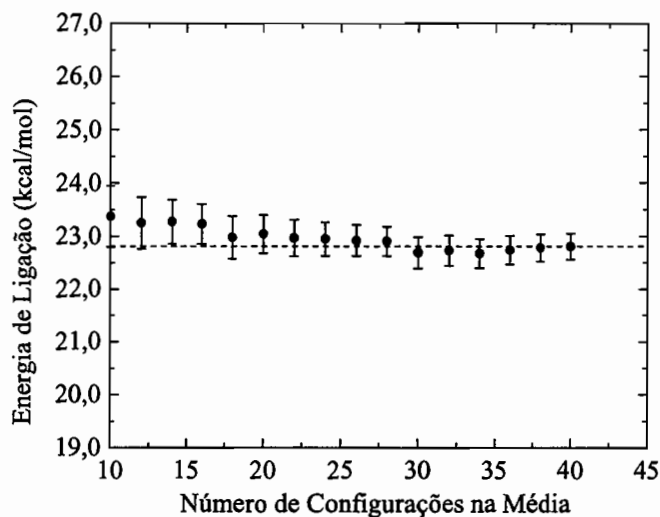


Figura 7.3: Valores da energia de ligação da guanina-citosina, convergidos com relação ao número de configurações obtidas na simulação em fase gasosa. A barra de erro representa o erro estatístico.

as mais afetadas. As ligações laterais, N11-O8 (0.13 Å) e O10-N7(0.15 Å), sofrem consideráveis alterações. O ângulo inter-planar, no ambiente aquoso, também sofre um considerável aumento, indo para $52 \pm 20^\circ$. Isto é um indicativo de que além do estiramento ocorrem torções de uma molécula em relação a outra, fazendo com que as ligações laterais sejam as mais afetadas. Contudo a tripla ligação de hidrogênio é estável em solução aquosa. O rompimento total das três ligações de hidrogênio não foi observado nas configurações geradas na simulação na fase líquida. Estruturas em que os planos moleculares são perpendiculares e algumas poucas estruturas em esta ligação é reversa, apresentando ligações H14-O8 e H12-N3 correspondentes a estrutura reversa [140] do par guanina-citosina.

A figura 7.4 mostra a superposição das estruturas da guanina e citosina, mostrando o espaço de configurações ocupado pela citosina em relação a guanina. Comparando com as configurações obtidas na simulação em fase gasosa (figura 7.2) o espaço de configurações é bem maior. Isto se reflete no aumento do ângulo inter-planar quando passa-se da fase gasosa para a fase líquida. A deformação e o decréscimo na energia

de interação observados na solução aquosa, é consequência das ligações de hidrogênio soluto-solvente

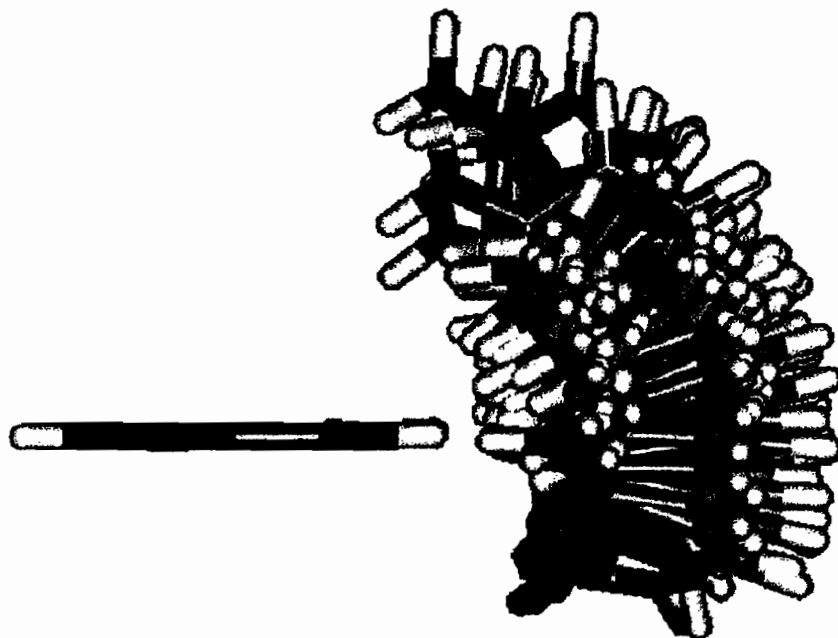


Figura 7.4: Superposição de 75 configurações do par guanina-citosina obtidas da simulação em solução.

Tabela 7.4: Estatística da ocorrência de ligações de hidrogênio por sítios atômicos entre o par guanina-citosina e o solvente água.

Átomo	guanina				citosina			Total
	N3	N7	O10	N11	N3	N7	O8	
Media de lig.	0,7	0,8	1,5	0,1	0,3	0,1	1,2	4,7

Outro ponto de grande interesse estudado neste trabalho foi a localização das posições preferenciais para a ocorrência de ligações de hidrogênio entre o solvente e o soluto. De acordo com trabalhos recentes da literatura, as posições preferenciais de ocorrência de ligação de hidrogênio também foram as posições atacadas por resíduos de proteína na estrutura do DNA [142, 143]. Schneider e Berman [150] consideraram este enfoque para o sistema em fase cristalina. Para obter a distribuição estatística da ligações de hidrogênio entre o soluto e o solvente, foram extraídas 3000 configurações decorrelacionadas da simulação do par GC em água. As estruturas das ligações de

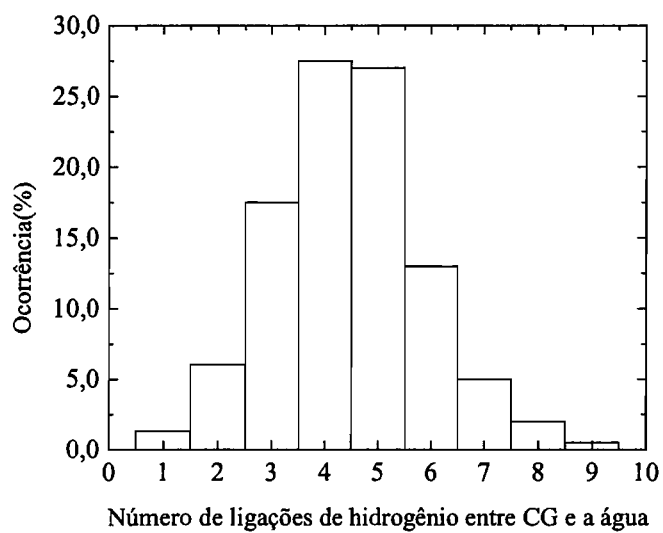


Figura 7.5: Histograma do número de ligações de hidrogênio formadas entre o par CG e as moléculas de água.

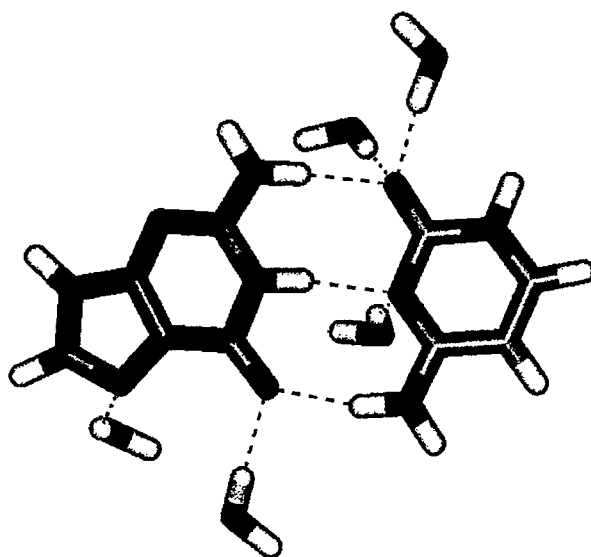


Figura 7.6: Ilustração de uma configuração com cinco moléculas de água ligadas ao par CG.

hidrogênio foram selecionadas baseado em critérios geométricos e energéticos definidos previamente [10, 64], além disso funções de distribuição radial para determinar o número médio de ligações de hidrogênio em cada sítio atômico do par guanina-citosina foi calculado. Os resultados estão mostrados na tabela 7.4. O átomo de oxigênio da guanina, O10, é o que possui em média maior número de ligações de hidrogênio, com uma média de 1,5 enquanto o átomo de oxigênio da citosina, O8, também possui um número razoável de ligações de hidrogênio (1,2 ligações). O átomo N3 da citosina que participa da ligação central possui em média 0,3 ligações de hidrogênio, ou seja, este sítio atômico é pouco acessível às moléculas de água.

Outros sítios como os átomos N3, N7 e N11 da guanina e N3 e N7 da citosina apresentaram contribuição considerável para o número médio de ligações de hidrogênio entre o par guanina-citosina e as moléculas de água. No total, somando as contribuições de todos os átomos encontrou-se um número de 4,7 ligações, que está coerente com o trabalho de Schneider e Bermann [150] que sugerem um total de 3 a 5 ligações de hidrogênio. Além disso, os sítios preferenciais (N7, O10 e N3) para a guanina e (O8 e N7) para a citosina estão de acordo com a estrutura cristalográfica [138].

A figura 7.5 mostra a distribuição estatística do número de ligações de hidrogênio. Como pode-se ver 55% das configurações formam entre 4 ou 5 ligações de hidrogênio entre o complexo guanina-citosina e as moléculas de água.

A figura 7.6 mostra uma configuração extraída da simulação na fase líquida em que ocorrem cinco moléculas de água ligadas ao par GC. Desta forma pode-se ver que poucas configurações possuem 8 ou até mesmo 9 ligações de hidrogênio. Isto claramente indica que uma única configuração não pode representar a estrutura da camada de hidratação do líquido.

Estudos recentes da influência desta camada de hidratação consideram o complexo guanina-citosina e algumas moléculas de água [138, 151, 152], porém estes estudos propõem 8 ou 9 moléculas de água para obter o decréscimo na energia de interação e o aumento no ângulo interplanar [151]. Nas configurações geradas com a simulação este número representa somente 1,5% do total de configurações. Este resultado é um indicativo da grande importância de se considerar a distribuição estatística das

ligações de hidrogênio.

Outro ponto relevante que deve ser considerado, é a importância das moléculas de água além da camada de hidratação pois mesmo não interagindo diretamente com o solvente elas são responsáveis pela estrutura da camada de solvatação. Isto reforça a importância de se usar um modelo que considera o solvente de forma explícita.

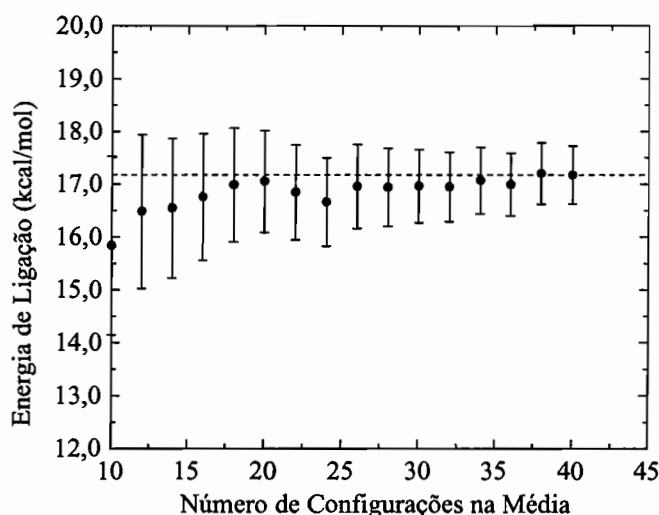


Figura 7.7: Valores da energia de ligação da guanina-citosina, convergidos com relação ao número de configurações obtidas na simulação em meio aquoso. A barra de erro representa o erro estatístico.

A energia de interação do par guanina-citosina e solução aquosa foi calculada em 17.17 ± 0.25 kcal/mol, considerando a média sobre 40 configurações. Esta diminuição no valor da energia de interação em grande parte deve-se a desestabilização da tripla ligação de hidrogênio provocada pelas moléculas do solvente e a distribuição estatística das configurações possíveis.

Estudos anteriores consideraram os efeitos do solvente nas ligações de hidrogênio foram considerados usando algumas moléculas de água em posições de mínima energia [139, 151, 152], porém este trabalho possui contribuições inovadoras porque enfatiza a importância de se considerar a natureza estatística das ligações de hidrogênio e a importância das moléculas de água que estão além da camada de hidratação no

entendimento da influência das moléculas de água na interação GC.

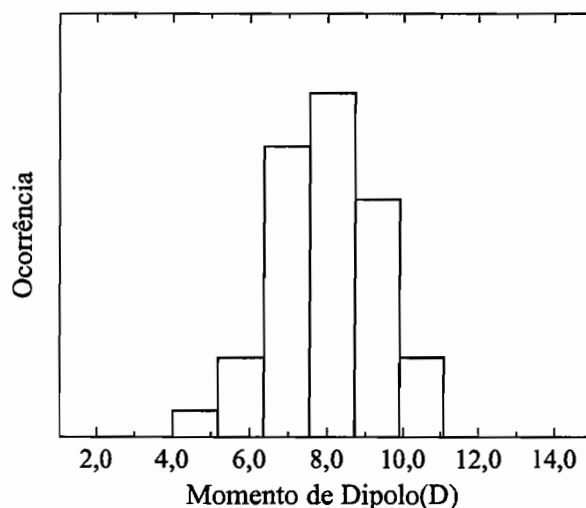


Figura 7.8: Histograma dos valores calculados para o momento de dipolo das configurações obtidas da simulação MC do par GC em água.

Também foi analisado o efeito do campo eletrostático provocado pelo solvente. Neste caso o solvente foi considerado explicitamente no cálculo quântico e representado pelas cargas (SPC) nos sítios atômicos. Especificamente os cálculos de mecânica quântica foram feitos com o par CG e 345 moléculas de água que corresponderam a todas as moléculas de água localizadas até a uma distância de 13.3 Å do centro de massa do par CG. O valor convergido obtido nesta nova metodologia é 17.32 ± 0.65 kcal/mol. Levando em conta o desvio padrão, a mudança na energia é insignificante comparado com 17.17 ± 0.55 kcal/mol obtido para a solução aquosa. Portanto essa estimativa para a energia de ligação em meio líquido foi 70% comparada com a energia de interação do complexo.

Por último analisou-se a contribuição eletrostática na polarização do par GC e os valores obtidos para o momento de dipolo estão mostrados na tabela 7.4 onde é possível observar um aumento de 6.01 D para 7.18 ± 0.17 D para o caso do meio aquoso. Considerando a polarização do solvente o momento de dipolo vai para 7.95 ± 0.20 D,

portanto esses 10% é praticamente devido a polarização eletrostática do solvente. A figura 7.8 mostra a distribuição estatística dos momentos de dipolo.

CAPÍTULO 8

Conclusões e Perspectivas

As interações em meio líquido e os efeitos nas propriedades estruturais e eletrônicas foram descritas usando um modelo seqüencial que combinou simulação molecular com cálculos de mecânica quântica. As estruturas do líquido foram geradas pelo modelo clássico de MC, e as propriedades quânticas médias foram calculadas a partir de estruturas moleculares adequadamente selecionadas.

Através dos valores obtidos para as propriedades eletrônicas pode-se dizer que o ambiente líquido foi adequadamente descrito. As estruturas geradas na simulação do elétron hidratado foram fundamentais para a obtenção do espectro do elétron hidratado. Neste caso, devido à flutuação térmica considerada no modelo de simulação foi obtido uma boa descrição do máximo do espectro, que comparado ao valor experimental apresenta uma discordância menor que 1%. Também associado ao espectro de absorção a largura a meia altura foi descrita com boa acurácia. Portanto o espectro do elétron hidratado foi descrito nas suas principais características. Isto abre a possibilidade para o estudo da distribuição de carga em outros solventes (amônia, metanol, etc) além do que este pode ser um protótipo para o estudo da condução de cargas em meio líquido.

O estudo do solvatocromismo foi outro aspecto importante deste trabalho. Neste caso a seleção adequada das estruturas representativas do líquido, permitiu que cálculos quânticos (CASPT2 e TD-DFT) pudessem ser feitos para a determinação das propriedades eletrônicas no meio líquido. Na metodologia usada foi possível obter de maneira sistemática o deslocamento solvatocrômico para maiores energias da primeira transição ($\pi \rightarrow \pi^*$) do benzotriazol. Valores com desvio menor que 3% foram obtidos para o espectro de absorção e emissão da aminopurina em ambiente aquoso. Vale ressaltar que os espectros de emissão tanto na fase gasosa como em meio líquido são normalmente difíceis de simular por meios teóricos, isto porque em geral é ne-

cessário uma boa descrição do estado excitado do qual se considera a emissão. A deficiência principal de não se incluir explicitamente as moléculas do solvente é o fato de não incluirmos a polarização induzida do soluto sobre o solvente, que portanto não permite por exemplo o estudo dos efeitos de dispersão.

Outro aspecto analisado foi o papel do solvente na formação de complexos ligados por ligações de hidrogênio. Neste caso foi considerada a hidratação através do solvente explícito. Considerando a hidratação através do solvente, isto levou na determinação dos sítios preferencias para o ataque das moléculas de água e calculou-se em média 4.7 moléculas de água ligadas ao par guanina-citosina. A energia de interação foi calculada considerando efeitos de temperatura e aspectos do solvente de forma separada. Uma pequena diminuição (2kcal/mol) da energia de interação foi obtida considerando-se apenas os efeitos de temperatura, porém a maior parte (6kcal/mol) do efeito está associada a energia e é obtido quanto considerado explicitamente as moléculas do solvente.

Referências Bibliográficas

- [1] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York (1994).
- [2] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (1978).
- [3] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford Press, Oxford (1996).
- [4] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, D. Van Nostrand Company, New Jersey (1970).
- [5] K. Coutinho e S. Canuto, *Adv. Quantum Chem.*, 28, 89 (1997).
- [6] N. M. Metropolis, A. W. Rosenbluth, A. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 21, 1087 (1953).
- [7] P. M. Allen e D. J. Tildesley, *Computer simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [8] W. L. Jørgensen, A. S. Maxwell e J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 10593 (1996).
- [9] W. D. Cornell e colaboradores, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5179 (1995).
- [10] K. Coutinho, S. Canuto e M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.*, 112, 9874 (2000).
- [11] K. Coutinho, *Modelo Discreto de Solvente. Solvatocromismo no Espectro de Absorção Molecular*, Instituto de Física - USP, São Paulo, 1998.

- [12] J. Olsen, B. O. Roos, P. Jørgensen e H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 89, 2185 (1988).
- [13] P. Å. Malmqvist, A. Rendel e B. O. Roos, *J. Phys. Chem.*, 94, 5477 (1990).
- [14] MOLCAS Version 5. Kerstin Andersson, Maria Barysz, Anders Bernhardsson, Margareta R. A. Blomberg, D. L. Cooper, Timo Fleig, Markus P. Fülcher, Coen de Graff, Bernd A. Hess, Gunnar Karlström, Roland Lindh, Per-Åke Malmqvist, Pavel Neogrady, Jeppe Olsen, Björn O. Roos, Andrzej J. Sadlej, Martin Schütz, Bernd Schimmelpfennig, Luis Seijo, Luis Serrano-Andrés, Per E. M. Siegbahn, Jonna StÅlring, Thorstein Thorsteinsson, Valera Veryazov, and Per-Olof Widmark, Lund University, Sweden, 2000.
- [15] H. J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 73, 2342 (1980).
- [16] H. J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 74, 5794 (1981).
- [17] A. Szabo e N. S. Otlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, edição revisada, Dover, New York, 1996.
- [18] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos Simulação Computacional*, Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [19] B. O. Roos, M. P. Fülcher, P.-Å. Malmqvist, M. Merchán e L. Serrano-Andrés, Theoretical studies of electronic spectra of organic molecules, em: S. R. Langhoff (Ed.), *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995, p. 357.
- [20] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, P.-Å. Malmqvist, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot e M. Merchán, Multiconfigurational perturbation theory: Applications in electronic spectroscopy, em: I. Prigogine, S. A. Rice (Eds.), *Advances in Chemical Physics: New Methods in Computational Quantum Mechanics*, Vol. XCIII:219, John Wiley & Sons, New York, 1996.

- [21] A. C. Borin, Métodos Multiconfiguracionais para o Estudo de Estrutura Eletrônica, Livraria da Física, São Paulo, 2003.
- [22] M. A. L. Marques e E. K. U. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55, 427 (2004).
- [23] K. Burke e E. K. U. Gross, *A Guided Tour of Time-Dependent Density Functional Theory em: Density Functionals: Theory and Applications, Lectures in Physics*, vol 500, D. Jourbert, Springer, Heidelberg, 1998.
- [24] K. Coutinho, S. Canuto, DICE (version 2.8): A general Monte Carlo program for liquid simulation, University of São Paulo, 2002.
- [25] W. Weyl, *Progg. Ann.*, 123, 350 (1864).
- [26] G. Stein, *Diss. Faraday Soc.*, 12, 227 (1956).
- [27] R. L. Platzman, *Nat. Res. Coun. Publ.*, 305, 34 (1953).
- [28] E. J. Hart e J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4090 (1962).
- [29] J. W. Boag e E. J. Hart, *Nature*, 197, 45 (1964).
- [30] A. J. Hart e M. Ambar, *The Hydrated Electron*, Wiley-Interscience, New York (1970).
- [31] L. Kevan, *Acc. Chem. Res.*, 14, 138 (1981)
- [32] F. Jou e G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.*, 83, 2383 (1979).
- [33] J. Schnitker e P. Rossky, *J. Chem. Phys.*, 86, 3471 (1987).
- [34] A. Wallqvist, D. Thirumalai e B. J. Berne, *J. Chem. Phys.*, 86, 6404 (1987).
- [35] C. Romero e C. D. Jonah, *J. Chem. Phys.*, 90, 1877 (1989).
- [36] S. Miura e F. Hirata, *J. Phys. Chem.*, 98, 9649 (1994).
- [37] K. S. Kim, I. Park, S. Lee, K. Cho, J. Y. Lee, J. Kim, e J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 956 (1996).

- [38] J. Schnitker, K. Motakabbir, P. Rossky e R. Friesner, *Phys. Rev. Lett.*, 60, 456 (1988).
- [39] T. H. Murphrey e P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.*, 99, 515 (1993).
- [40] H. Abramczyk e J. Kroh, *J. Phys. Chem.*, 95, 5749 (1991).
- [41] I. A. Shkrob e M. C. Sauer, *J. Phys. Chem. A*, 106, 9120 (2002).
- [42] A. Staib e D. Borgis, *J. Chem. Phys.*, 103, 2642 (1995).
- [43] R. N. Barnett, U. Landman, G. Makov e A. Nitzan, *J. Chem. Phys.*, 93, 6226 (1990).
- [44] C-Y. Yang, K. F. Wong, M. S. Skaf e P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.*, 114, 3598 (2001).
- [45] G. N. Chuev, V. V. Sychyov e O. Y. Sokolova, *Phys. Rev. E*, 63, 61204 (2001).
- [46] G. N. Chuev, *J. Mol. Liquids*, 105, 161 (2003).
- [47] W. M. Bartczak e K. Pernal, *Comput. and Chem.*, 24, 469 (2000).
- [48] C-G. Zhan e D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A*, 107, 4403 (2003).
- [49] M. Boero, M. Parrinello, K. Terakura, T. Ikeshoji e C. C. Liew, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 226403 (2003).
- [50] R. P. Feynman e A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, Mc-Graw Hill, New York, 1965.
- [51] J. Kim, I. Becker, O. Cheshnovsky e M. A. Johnson, *Chem. Phys. Lett.*, 297, 90 (1998).
- [52] P. Ayotte e M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 106, 811 (1997).
- [53] H. M. Lee, S. B. Suh e K. S. Kim, *J. Chem. Phys.*, 118, 9981 (2003).
- [54] A. L. Sobolewski e W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 1130 (2003).

- [55] J. A. Barker, *J. Chem. Phys.*, 70, 2914 (1979).
- [56] D. Chandler e P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.*, 74, 4078 (1981).
- [57] K. A. Motakabbir, J. Schnitker e P. Rossky, *J. Chem. Phys.*, 97, 2055 (1992).
- [58] F. H. Long, H. Lu e K. B. Eisenthal, *Phys. Rev. Lett.*, 64, 1469 (1990).
- [59] A. Migus, Y. Gaquedel, J. L. Martin e A. Antonelli, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1559 (1987).
- [60] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma e W. F. van Gunsteren, *Intermolecular Forces*, ed. B. Pullman, Reidel, Dordrecht, pp 331, (1981).
- [61] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648 (1993); C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1998).
- [62] M. Sprik, R. W. Impey e M. L. Klein, *J. Stat. Phys.*, 43, 967 (1986).
- [63] T. Malaspina, K. Coutinho e S. Canuto, *J. Chem. Phys.*, 117, 1692 (2002).
- [64] E. E. Fileti, K. Coutinho, T. Malaspina e S. Canuto, *Phys. Rev. E*, 67, 61504 (2003).
- [65] V. Ludwig, K. Coutinho, A. C. Borin e S. Canuto, *Int. J. Quantum Chem.*, 95, 572 (2003).
- [66] B. Tabbert, H. Günther e G. zu Putlitz, *J. Low Temp. Phys.*, 109, 653 (1997).
- [67] B. Tabbert, M. Beau, M. Foerste, H. Günther, C. Hönninger, H. Hust, K. Layer, G. zu Putlitz e T. Schumacher, *Z. Phys.*, B98, 399 (1995).
- [68] T. Yabuzaki, T. Kinoshita, K. Fukuda e Y. Takahashi, *Z. Phys.*, B98, 367 (1995).
- [69] H. Bauer, M. Beau, A. Bernhardt, B. Friedel e H.J. Reyher, *Phys. Lett. A*, 137, 217 (1989).
- [70] Y. Takahashi, K. Sano, T. Kinoshita e T. Yabuzaki, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 1035 (1993).

- [71] M. Beau, H. Günther, G zu Putlitz e B. Tabbert, *Z. Phys. B*, 101, 253 (1996).
- [72] F. Dalfovo, *Z. Phys. D*, 29, 61 (1994).
- [73] F. Ancillito, E. Cheng, M.W. Cole e F. Toigo, *Z. Phys. B*, 98, 323 (1995).
- [74] J. Dupont-Roc, *Z. Phys. B*, 98, 383 (1995).
- [75] J. Ispann, *Z. Phys. B* 98, 405 (1995).
- [76] G. De Toffol, F. Ancillito e F. Toigo, *J. Low Temp. Phys.*, 102, 381 (1996).
- [77] K. Coutinho e S. Canuto, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 632, 235 (2003).
- [78] K. Coutinho e S. Canuto, *J. Chem. Phys.*, 113, 9132 (2000).
- [79] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 87, 5968 (1987).
- [80] S.H. Patil, *J. Chem. Phys.*, 94, 8089 (1991).
- [81] F. Luo, G. Kim, G. C. McBane, C. F. Giese e W. R. Gentry, *J. Chem. Phys.*, 98, 9687 (1993).
- [82] A. Nakayama e K. Yamashita, *J. Chem. Phys.*, 114, 780 (2001).
- [83] A. R. Leach, *Molecular Modeling. Principles and Applications*, 2nd ed.; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 2001; cap. 4.
- [84] L. Serrano-Andrés e B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 185 (1996).
- [85] A. C. Borin, L. Serrano-Andrés, M. P. Fülcher e B. O. Roos, *J. Phys. Chem. A*, 103, 1838 (1999).
- [86] M. P. Fülcher, L. Serrano-Andrés e B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 6168 (1997).
- [87] A. C. Borin e L. Serrano-Andrés, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 464, 121 (1999).
- [88] L. Serrano-Andrés e A. C. Borin, *Chem. Phys.*, 262, 267 (2000).

- [89] A. C. Borin e L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys.*, 262, 253 (2000).
- [90] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, A. C. Borin, e J. Stålring, *Int. J. Quantum Chem.*, 84, 181 (2001).
- [91] F. Tomás, J. Catalán, P. Perez e J. Elguero, *J. Org. Chem.*, 59, 2799 (1994).
- [92] P. Escande, J. Galigne e J. Lapasset, *Acta Cryst. B*, 30, 1490 (1974).
- [93] A. Escande, J. Lapasset, R. Faure, E. J. Vincent e J. Elguero, *Tetrahedron*, 30, 2930 (1974)(Erratum, 1975, 31, 2).
- [94] M. H. Palmer, M. M. P. Kurshid, T. J. Rayner e J. A. S. Smith, *Chem. Phys.*, 182, 27 (1994).
- [95] B. Velino, E. Canè, L. Gagliardi, A. Trombetti e W. Caminati, *J. Mol. Spectrosc.*, 161, 136 (1993).
- [96] J. Catalán, P. Pérez e J. Elguero, *J. Org. Chem.*, 58, 5276 (1993).
- [97] E. Cané, A. Trombetti e B. Velino, *J. Mol. Spectrosc.*, 158, 399 (1993).
- [98] E. Jalviste e A. Treshchakiv, *Chem. Phys.*, 172, 325 (1993).
- [99] G. Berden, E. Jalviste e W. L. Meerts, *Chem. Phys. Lett.*, 305, 226 (1994).
- [100] J. E. Jr. Fagel e G. W. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4360 (1951).
- [101] A. Maquestiau, Y. Van Haverbeke, R. Flammang, M. C. Pardo, J. Elguero, *J. Org. Mass. Spectrom.*, 7, 1267 (1973).
- [102] W. Roth, D. Spangenberg, C. Janzen, A. Westphal e M. Schmitt, *Chem. Phys.*, 248, 17 (1999).
- [103] B. O. Roos, The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations, em: K. P. Lawley (Ed.), *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*, Vol. 69, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 1987, p. 399.

- [104] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions. I. First row atoms, *Theor. Chim. Acta*, 77, 291 (1990).
- [105] MOLPRO is a Package of *ab initio* Programs Written by H.-J. Werner and P. J. Knowles, with Contributions from J. Almlöf, R. D. Amos, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, S. T. Elbert, C. Hampel, R. Lindh, A. W. Loyd, W. Meyer, A. Nicklass, K. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone, P. R. Taylor, M. E. Mura, P. Pulay, M. Schütz, H. Stoll, and T. Thorsteinsson.
- [106] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán e V. Molina, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 388, 257 (1996).
- [107] L. T. Ueno, R. O. Ribeiro, M. S. Rocha, M. E. V. Suárez-Iha, K. Iha e F. B. C. Machado, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 664, 207 (2003).
- [108] F. Negri, W. Caminati, *Chem. Phys. Lett.*, 260, 119 (1996).
- [109] J. R. Platt e *J. Chem. Phys.*, 17, 489 (1949).
- [110] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma e W. F. van Gunsteren, in: *Intermolecular Forces*, ed. B. Pullman, Reidel, Dordrecht, 1981, pp. 331.
- [111] W. L. Jørgensen, J. M. Briggs e M. L. Contreras, *J. Phys. Chem.*, 94, 1683 (1990); W. L. Jørgensen e D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 4768 (1990).
- [112] C. M. Breneman e K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.*, 11, 361 (1990).
- [113] R. Krätschmer, K. Binder e D. Stauffer, *J. Stat. Phys.*, 15 267 (1976).
- [114] Z. Lippert, *Elektrochem*, 61, 962 1957; N. G. Bakhshiev, *Opt. Spektrosk.*, 16, 821 (1964).
- [115] M. Karelson e M. C. Zerner, *J. Phys. Chem.*, 96, 6949 (1992).
- [116] L. C. Sowers, G. V. Fazakerley, R. Eritja, B. E. Kaplan e M. F. Goodman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 83, 5434 (1986).

- [117] P. R. Callis *Annu. Rev. of Phy. Chem.*, 34, 329, (1983).
- [118] T. M. Nordlund, S. Andersson, L. Rigler, A. Gräslund e L. W. McLaughlin, *Biochemistry*, 28, 9095 (1989).
- [119] S. M. Law, R. Eritja, M. F. Goodman e K. Breslauer, *Biochemistry*, 35, 12329 (1996).
- [120] C. R. Guest, R. A. Hochstrasser, L. C. Sowers e D. P. Millar, *Biochemistry*, 30, 3271 (1991).
- [121] R. A. Hochstrasser, E. Seibert, J. T. Stivers e R. Osman, *Biochemistry*, 40, 957 (2001).
- [122] A. Holmén, B. Nordén e B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 3114 (1997).
- [123] E. L. Rachofsky, J. B. Alexander Ross, M. Kraus e R. Osman, *J. Phys. Chem. A*, 105, 190 (2001).
- [124] A. Broo e A. Holmén, *Chem. Phys.*, 211, 147 (1996).
- [125] S. K. Mishra, M. K. Shukla e P. C. Mishra, *Spectrochim. Acta Part A*, 56, 1355 (2000).
- [126] A. Broo, *J. Phys. Chem. A*, 102, 526 (1998).
- [127] J. M. Jean e K. B. Hall, *J. Phys. Chem. A*, 104, 1930 (2000).
- [128] B. Mennucci, A. Toniolo e J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A*, 105, 4749 (2001).
- [129] M. R. Harden, R. L. Jarvest, A. M. Z. Slawin e J. J. Williams, *Nucleosides Nucleotides*, 9, 499 (1990).
- [130] K. Evans, D. Xu, Y. Kim e T. M. Norlund, *J. Fluor.*, 2, 209 (1992).
- [131] J. Samagowicz e K. L. Wierzchowiski, *J. Lumin.*, 8, 210 (1974).
- [132] S. K. Pal, J. Peon, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, 363, 57 (2002).

- [133] R. Zhang, X. Ai, X. Zhang, Q. Zhang, *J. of Mol. Struc. (Theochem)*, 680, 21 (2004).
- [134] C. Santhosh e P. C. Mishra, *Spectrochim. Acta* 47B, 1685 (1991).
- [135] E. C. Lim, *J. Phys. Chem.*, 90, 6770 (1986).
- [136] A. K. McCullough, M. L. Dodson, O. D. Scharer, R. S. Lloyd, *J. Biol. Chem.*, 272, 27210 (1997).
- [137] M. Kabelác e P. Hobza, *J. Phys. Chem. B*, 105, 5804 (2001).
- [138] F. Moroni, A. Famulari e M. Raimondi, *J. Phys. Chem. A*, 105, 1169 (2001).
- [139] E. González, A. Deriabina, A. Teplukhin, A. Hernández e V. I. Poltev, *Theor. Chem. Acc.*, 110, 460 (2003).
- [140] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bond*. Oxford Univ. Press, Oxford, 1997.
- [141] I. K. Yanson, A. B. Teplitsky e L. F. Sukhodub, *Biopolymers*, 18, 1149 (1979).
- [142] N. C. Seeman, J. M. Rosemberg e A. Rich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 73, 804 (1976).
- [143] J. Woda, B. Schneider, K. Patel, K. Mistry e H. M. Berman, *Biophys. J.*, 75, 2170 (1998).
- [144] J. Pranata, S. G. Wierschke e W. L. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2810 (1991).
- [145] A. D. Becke, *Chem. Phys.*, 98, 5648 (1993); C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1998).
- [146] S. F. Boys e F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 19, 553 (1970).
- [147] C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, J. G. Snijders e E J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 4117 (2000).

- [148] R. Rivelino, V. Ludwig, E. Rissi e S. Canuto, *J. Mol. Struct.*, 615, 257 (2002).
- [149] J. M. Rosenberg, N. C. Seman, R. O. Day e A. Rich, *J. Mol. Biol.*, 104, 145 (1976).
- [150] B. Schneider e H. M. Berman, *Biophys. J.*, 69, 2661 (1995).
- [151] N. U. Zhanpeisov e J. Leszczynski, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 487, 107 (1999).
- [152] N. U. Zhanpeisov J. Sponer e J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A*, 102, 10374 (1998).