UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

Estudos Teóricos de Misturas Álcool–Água e Seus Efeitos em Propriedades Eletrônicas em um Derivado de Quinolina

Evanildo Gomes Lacerda Júnior

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kaline Coutinho

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

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Kaline Rabelo Coutinho (IF/USP)

Prof. Dr. André de Pinho Vieira (IF/USP)

Prof. Dr. Hubert Karl Stassen (IQ/UFRGS)

Prof. Dr. Omar Abdel Moneim Abou El Seoud (IQ/USP)

Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno (IF/UFBA)

São Paulo, 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Lacerda Junior, Evanildo Gomes

Estudos teóricos de misturas álcool—água e seus efeitos em propriedades eletrônicas em um derivado de quinolina. – São Paulo, 2013.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Geral

Orientador: Profa. Dra. Kaline Coutinho

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Física molecular; 2. Fluídos complexos; 3. Mecânica estatística; 4. Mecânica quântica; 5. Espectroscopia molecular.

USP/IF/SBI-103/2013

Aos meus pais, Evanildo e Cida.

Agradecimentos

Esta tese não seria possível sem o auxílio de inúmeras pessoas. Em especial gostaria de agradecer

- Aos meus pais, pelo apoio incondicional.
- À minha prima Núbia, pela hospitalidade fundamental para minha adaptação à cidade de São Paulo.
- À minha orientadora, Kaline Coutinho, por todo o suporte, sugestões e direcionamentos, pelas horas de conversa nas reuniões e pela preocupação em formar bons cientistas para o país.
- Aos funcionários do departamento de Física Geral: Valdir, Dirce, Silvana e Fátima e também aos funcionários da CPG: Éber, Maria Izabel, Cristiano. Obrigado pela cordialidade e prestatividade.

Também não poderia deixar de agradecer ao povo brasileiro, por manter universidades públicas de alta qualidade como a Universidade de São Paulo. Agradecer ao suporte financeiro das agências de fomento CAPES e CNPq, que disponibilizarão as bolsas durante a realização do doutorado. E também agradecer à rede nBioNet Fluidos Complexos, e à FAPESP.

“To accomplish the
extraordinary, you must seek
extraordinary people.”

James Lee Byars

Resumo

Neste trabalho usamos simulações computacionais para estudar inicialmente a estrutura das redes de ligação de hidrogênio (HB) formadas pelas misturas de metanol-água e 1-propanol-água e em seguida como essas misturas afetam as propriedades eletrônicas da sonda solvatocrômica 1-metilquinolin-8-olato (QB). Para a primeira parte fizemos uso do formalismo de redes complexas na análise das redes de HB formadas nas misturas. Com essa abordagem foi possível verificar o comportamento do sistema como um todo em diferentes concentrações de água nas misturas por meio do cálculo de diversas propriedades de rede. Da análise dessas propriedades pudemos, por exemplo, constatar bastante similaridade na conectividade dos dois tipos de misturas, entender melhor comportamentos anômalos, observar microsegregação, e verificar uma mudança na conectividade das moléculas de água em misturas com 1-propanol. Na parte seguinte, onde investigamos os efeitos das misturas nas propriedades eletrônicas da QB, foi necessário modelar uma parametrização adequada para o campo de força da sonda utilizado nas simulações. Essa parametrização incluiu adaptação de parâmetros geométricos da sonda e do conjunto de cargas atômicas polarizadas. Nessa último tópico, adaptamos o procedimento iterativo de polarização, dentro de uma abordagem sequencial de mecânica quântica e mecânica molecular. De posse desses parâmetros realizamos a simulação da QB em misturas de álcool-água em sete frações molares de água distintas. Analisamos a distribuição do solvente ao redor da QB e a solvatação preferencial. Em configurações amostradas nas simulações calculamos os efeitos das misturas no dipolo induzido, comprimento de onda de excitação eletrônica, índices globais de reatividade e blindagem magnética da QB. Fomos especialmente atentos em correlacionar esses efeitos com as propriedades estruturais

do sistema, e percebemos quais das propriedades eletrônicas calculadas para a QB podem ser divididas nas duas classes: as que são mais susceptíveis às interações de curto alcance, como HB com o solvente e a solvatação preferencial; e as que são mais susceptíveis às interações de longo alcance.

Abstract

In this work we use computer simulations to initially study the hydrogen bond (HB) networks formed in mixtures of methanol–water and 1-propanol–water and subsequently how these mixtures can affect the electronic properties of the solvatochromic probe 1-methylquinolin-8-olate (QB). For the first part, we use the complex networks formalism to analyse HB networks formed in mixtures. With this approach it was possible to verify the behavior of the system as a whole in different water concentrations by calculating several network properties. As a result we note, for example, the connectivities of the two types of mixtures are quite similar. We were also able to better understand the system anomalous behavior, observe microsegregation and verify a change in the connectivity of water molecules in mixtures with 1-propanol. In the following part, in which we investigated the effects of mixtures on the electronic properties of the QB, it was necessary to model an appropriate parameterization for the force field of the probe used in the simulations. This parameterization included adjustments for both the geometric parameters and the polarized atomic charges. In this last topic, we adapt the iterative polarization process within a sequential approach using quantum mechanics and molecular mechanics. With these parameters we performed the simulation of the QB in mixtures of alcohol–water in seven distinct water fractions. We analyzed the solvent distribution around the QB and the preferential solvation. Using configurations sampled in the simulations we calculate the mixtures effects on induced dipole, wavelength electronic excitation, global indices of reactivity and magnetic shielding of the QB. We were especially attentive to correlate these effects with the structural properties of the system, and realize that of the electronic properties calculated for the QB can be divided into two classes: those that are

more susceptible to short-range interactions, such as solute-solvent HB and preferential solvation, and those which are more susceptible to long-range interactions.

Sumário

Lista de Abreviaturas	xv
Lista de Símbolos	xvii
Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxvii
1 Introdução	1
2 Fundamentos Teóricos	13
2.1 Solventes e Misturas de Solventes	15
2.2 Solutos em Misturas de Solventes	17
2.3 Métodos Teóricos para Estudo de Efeitos de Solventes	18
2.4 Propriedades Eletrônicas de Moléculas	19
3 Métodos	25
3.1 Mecânica Quântica	27
3.1.1 Introdução	27
3.1.2 Equação de Schrödinger	28
3.1.3 Separação de Born-Oppenheimer	29
3.1.4 Aproximação de Hartree-Fock	30
3.1.5 Aproximação de Base Finita	32
3.1.6 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	37
3.1.7 Teoria do Funcional de Densidade	39

3.1.8	DFT Dependente do Tempo	41
3.1.9	Modelo Contínuo Polarizável para Solventes	42
3.1.10	Método CHELPG para Cálculo do Conjunto de Cargas Atômicas	43
3.2	Dinâmica Molecular	44
3.2.1	Introdução	44
3.2.2	Campo de Força	46
3.2.3	Algoritmo de Integração Leap-Frog	49
3.2.4	Termostato	50
3.2.5	Barostato	52
3.2.6	Correção de Longo Alcance	52
3.2.7	Parâmetros das Simulações	54
3.3	Redes Complexas	55
3.3.1	Introdução	55
3.3.2	Contagem das Ligações de Hidrogênio	57
3.3.3	Ferramentas Computacionais Utilizadas	57
3.3.4	Propriedades Calculadas	58
4	Resultados e Discussões sobre a Estrutura das Misturas Álcool-Água	61
4.1	Introdução	63
4.2	Simulação Computacional	63
4.3	Densidade	64
4.4	Distribuição Radial de Pares	66
4.5	Redes de Ligações de Hidrogênio	71
4.5.1	Introdução	71
4.5.2	Número de Ligações de Hidrogênio	72
4.5.3	Fração de Moléculas Conectadas	78
4.5.4	Agrupamento de Moléculas	84
4.5.4.1	Maior Componente	84
4.5.4.2	Distribuição de Componentes	87
4.5.5	Interconectividade	92

4.5.5.1	Densidade de Rede	92
4.5.5.2	Coeficiente de Clustering Médio	93
5	Resultados e Discussões sobre o Efeito do Solvente de Misturas Álcool-Água	99
5.1	Introdução	101
5.2	Parametrização do Campo de Força para a Sonda	101
5.2.1	O Problema da Transferência de Parâmetros	101
5.2.2	Parametrização da QB	102
5.2.3	Dinâmica Molecular Preliminar da Sonda em Metanol e Água . . .	107
5.2.4	Flexibilidade da Sonda	109
5.3	Procedimento de Polarização da Sonda nas Misturas Álcool-Água	109
5.4	Propriedades Estruturais	119
5.4.1	Simulação Computacional	119
5.4.2	Camada de Solvatação	119
5.4.3	Ligações de Hidrogênio	123
5.5	Propriedades Eletrônicas	126
5.5.1	Dipolo Induzido	126
5.5.2	Excitação Eletrônica	128
5.5.3	Índices Globais de Reatividade	134
5.5.3.1	Sonda Isolada e em Modelo Contínuo de Solvente	134
5.5.3.2	Energia de Ionização	135
5.5.3.3	Afinidade Eletrônica	138
5.5.3.4	Eletronegatividade	140
5.5.3.5	Rigidez	142
5.5.3.6	Eletrofilicidade	143
5.5.4	Blindagem Magnética	145
5.6	Sumário da Correlação Entre as Propriedades Eletrônicas e Estruturais . .	149
6	Sumário e Conclusões	151

Referências Bibliográficas	159
A Aproximação de Hartree-Fock	177
B Teoria de Perturbação de Møller-Plesset	185
C Campo de Força da Sonda	193
D Cargas Atômicas Médias para a Sonda	197
E Arquivo de Entrada para Configurar uma Simulação por DM	199
F Matriz de Correlação entre as Propriedades da QB	203
G Programas Computacionais Desenvolvidos	205
G.1 Programa para o Análise das Redes de Ligação de Hidrogênio	205
G.2 Programa para o Procedimento Iterativo S-MM/QM	210

Lista de Abreviaturas

CPMD	Dinâmica Molecular de Car-Parrinello
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DM	Dinâmica Molecular
HB	Ligação(ões) de Hidrogênio
HF	Aproximação ou método de Hartree-Fock
MC	Monte Carlo
MPPT	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset
QB	Molécula 1-metilquinolin-8-olato
RSPT	Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schödinger
TD-DFT	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo

Lista de Símbolos

σ_p	Desvio padrão
X_W	Fração de água no solvente
X_{1W}	Fração de água na primeira camada de solvatação
X_{2W}	Fração de água na segunda camada de solvatação
n_{HB}	número de ligações de hidrogênio
q	Carga atômica
μ	Momento de dipolo
λ_{max}	Comprimento de onda de excitação eletrônica
I	Energia de ionização
A	Afinidade eletrônica
χ	Eletronegatividade
η	Rigidez
ω	Eletrofilicidade
σ	Blindagem magnética

Lista de Figuras

1.1	Gráficos extraídos da Ref. [1], onde temos as curvas de absorção e velocidade do som em função da fração molar do álcool para misturas de (a) metanol-água e (b) 1-propanol-água.	6
1.2	Estrutura química da molécula de 1-metilquinolin-8-olato (QB).	9
1.3	Energia de transição da primeira banda do espectro eletrônico da sonda QB, $E(QB)$, em função da fração molar da água X_W numa mistura metanol-água (MeOH-W) e 1-propanol-água (1-PrOH-W). Dados retirados da Ref. [36].	10
2.1	Estruturas e pontos de ebulição (PE) das moléculas de pentano, e também do álcool 1-pentanol.	16
2.2	Imagem extraída da Ref. [51], em que vemos as cores que diferentes soluções assumem na presença de uma mesma sonda solvatocrômica. Nessa imagem os solventes são misturas binárias de diclorometano e hexano respectivamente nos seguintes percentuais molares de hexano: (1) 0%, (2) 50%, (3) 75%, (4) 90%, (5) 95% e (6) 100%.	17
2.3	Espectro eletrônico de absorção da molécula QB.	21
2.4	Ao ser submetida à um campo magnético B_0 cada átomo da QB sente o campo de maneira atenuada devido ao efeito de blindagem magnética local exercido pelos elétrons na molécula.	23
3.1	Caixa cúbica contendo moléculas de metanol e água.	46

3.2	Geometria da molécula de água. Os rótulos nos átomos são definidos pelo campo de força SPC/E.	48
3.3	Representação em grafos das redes de ligação de hidrogênio. Os círculos escuros representam as moléculas de 1-propanol e os círculos claros as moléculas de água.	56
3.4	Ilustração de uma ligação de hidrogênio. Temos R_{OO} , a distância entre o oxigênio doador e o aceitador; R_{OH} a distância entre o oxigênio aceitador e o hidrogênio ligado ao oxigênio doador; e θ_{OOH} ângulo entre a reta que liga os átomos de oxigênio e a reta que liga o oxigênio doador ao seu átomo de hidrogênio.	57
3.5	Exemplo de convergência de C para o 1-propanol líquido, onde temos em (a) como os valores de C se deslocam para a média final com o aumento do número de configurações Γ usadas do cálculo da média, onde as barras de erro são dadas pelo desvio padrão. Também mostramos em (b) a distribuição dos valores de C	60
4.1	Gráfico da densidade ρ das misturas de (a) metanol-água (MeOH-W) e (b) 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função da fração molar da água, X_W . Os círculos abertos são valores experimentais [139] (dados usados na ref. [36]) e os símbolos fechados foram obtidos em nossas simulações.	65
4.2	Gráfico da RDF entre os átomos de oxigênio (O_m e O_p) dos álcoois nas misturas de (a) metanol-água (MeOH-W) e (b) 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função da fração molar da água, X_W . Para $X_W = 1$ foi grafada a RDF dos átomos de oxigênio da água.	68
4.3	Gráfico da RDF entre os átomos de oxigênio (O_w) das moléculas de água nas misturas de (a) metanol-água (MeOH-W) e (b) 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função da fração molar da água, X_W	69

4.4	Gráfico da RDF entre os átomos de oxigênio (O_w) das moléculas de água e os átomos de oxigênio dos álcoois nas misturas de (a) metanol-água ($MeOH-W$) e (b) 1-propanol-água ($1-PrOH-W$) em função da fração molar da água, X_W	70
4.5	Representação em grafos das redes de ligação de hidrogênio. Os círculos escuros representam as moléculas de álcool (metanol ou 1-propanol) e os círculos claros as moléculas de água. As linhas entre os pontos representam as HB formadas entre as moléculas.	72
4.6	Número médio de HB formadas por cada molécula (n_{HB}) nas misturas de metanol-água ($MeOH-W$) e 1-propanol-água ($1-PrOH-W$) em função de X_W	74
4.7	Gráficos dos valores do número médio de HB formadas de acordo com o tipo de par ligado. Por exemplo, $n_{HB}(M-M)$ refere-se ao número médio de HB que uma molécula de metanol forma com outra molécula de metanol e $n_{HB}(M-W)$ o número médio de HB que moléculas de metanol e água formam entre si.	76
4.8	A distribuição de n_{HB} nas misturas de metanol-água ($MeOH-W$) e 1-propanol-água ($1-PrOH-W$).	77
4.9	Fração média de moléculas que não formam HB (f_u) nas misturas de metanol-água ($MeOH-W$) e 1-propanol-água ($1-PrOH-W$) em função de X_W	79
4.10	Gráfico de $X_{ROH-ROH}$, X_{ROH-W} e X_{W-W} em função de X_W	81
4.11	Valores do parâmetro de segregação $zeta$, para as misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W	82

- 4.12 Em (a) temos um gráfico extraído da Ref. [142], onde o percentual de associação entre as moléculas de metanol, água, e metanol-água em função da concentração de metanol, também em unidades de $\%(v/v)$, unidade diferente de fração molar. Em (b) temos o gráfico extraído da Ref. [143] para o excesso de energia livre de Gibbs (ΔG^E) em unidades de cal.g/mol, em função da fração molar do álcool ($X_A = 1 - X_W$) para misturas de metanol-água (linha pontilhada), etanol-água (quadrado), 1-propanol-água (círculo fechado) e 2-propanol-água (linha tracejada). 82
- 4.13 Gráfico extraído da Ref. [5] mostra a variação do excesso de energia livre de Gibbs (ΔG^E), excesso de entalpia (ΔH^E) e do excesso de entropia ($T\Delta S^E$) em função da fração molar do álcool (X) para misturas de metanol-água (quadrado aberto), etanol-água (círculo com borda fina) e 1-propanol-água (círculo com borda mais grossa). 83
- 4.14 Representação esquemática da estrutura de uma rede de ligações de hidrogênio, onde em destaque estão as componentes (ou clusters) formados, com a maior componente destacada com sombreamento mais escuro. 85
- 4.15 Fração média de moléculas contidas na maior componente (f_{gc}) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W 86
- 4.16 Distribuição P_c de componentes com m_c moléculas. 88
- 4.17 Distribuição P_c de componentes m_c moléculas, para $m_c < 200$ 90
- 4.18 Distribuição P_c de componentes m_c moléculas, para $m_c > 900$ 91
- 4.19 Densidade da rede de ligações de hidrogênio (d_r) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W 92
- 4.20 Coeficiente de clustering médio da rede de ligações de hidrogênio (C) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W 93
- 4.21 Gráficos do coeficiente de *clustering* médio (C) [$\times 10^{-3}$] da rede de HB apenas com moléculas de álcool (MeOH e 1-PrOH) ou apenas com moléculas de água (W) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. 96

4.22	Representação da rede de HB formadas em misturas com $X_W = 0.5$ para uma configuração i , e respectivo valor do coeficiente de <i>clustering</i> médio C_i , com: (a) apenas com as moléculas de MeOH, ou (b) apenas moléculas de W numa mistura MeOH-W; (c) apenas as moléculas de 1-PrOH, ou (d) apenas as moléculas de W numa mistura 1-PrOH-W.	97
5.1	Valores de E em cada configuração N obtida pela dinâmica molecular das topologias (a) qb-opls-00 e (b) qb-opls-04. No gráfico também mostramos o valor médio E ponderado pela força do oscilador [(a) $\langle E \rangle_f = 15940\text{cm}^{-1}$; (b) $\langle E \rangle_f = 17085\text{cm}^{-1}$] (linha tracejada) em comparação com o valor experimental (linha sólida) $E^{\text{exp}} = 17418\text{cm}^{-1}$	106
5.2	Distribuição ponderada pelas forças do oscilador dos valores de E_T (barras verticais) obtidos nas 100 configurações e sua convolução lorentziana para a QB em metanol. No gráfico também mostramos o valor calculado $\lambda_{\text{max}}^{\text{Teo}} = 462 \pm 26\text{nm}$ (linha tracejada) em comparação com o valor experimental $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exp}} = 471\text{nm}$ (linha sólida) [34].	108
5.3	Distribuição ponderada pelas forças do oscilador dos valores de E_T (barras verticais) obtidos nas 100 configurações e sua convolução lorentziana para a QB em água. No gráfico também mostramos o valor calculado $\lambda_{\text{max}}^{\text{Teo}} = 413 \pm 22\text{nm}$ (linha tracejada) em comparação com o valor experimental $\lambda_{\text{max}}^{\text{Exp}} = 443\text{nm}$ (linha sólida) [34].	108
5.4	Superposição de configurações da QB nas simulação em água (TIP4P). . .	109
5.5	Estrutura e numeração dos átomos da QB.	110
5.6	(a) Valores do momento de dipolo μ da QB em cada passo do processo de polarização e (b) seu histograma, onde a média 12.2D é mostrada juntamente com o desvio padrão de 0.7D.	111
5.7	Histograma dos valores de carga assumidos pelo átomo O da QB em água durante o processo de polarização. O valor médio de $-1.04e$ é apresentado juntamente com o desvio padrão de $0.04e$	112

- 5.8 Estrutura molécula de QB (a) em sua forma quinoidal (q-QB) e (b) em sua forma benzenoidal (b-QB). 114
- 5.9 Gráfico do momento de dipolo médio (μ) da QB em função de X_W obtidos com o processo de polarização nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Os traços horizontais que definem os valores de μ_{PCM} se relacionam a geometria quinoidal para a QB em vácuo, 1-propanol e metanol (6.78D, 9.77D e 10.23D respectivamente), e a geometria benzenoidal para a QB em água (11.75D). 115
- 5.10 Distâncias C-O médias r_{C-O} em função de X_W obtidas com a polarização da QB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Também mostramos nessa figura os valores de r_{C-O} para as geometrias q-QB e b-QB. 116
- 5.11 Variação nas cargas parciais nos átomos O, C7 e N da QB em função de X_W obtidos com a polarização da QB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. As barras de erro não aparecem nos gráficos por causa de seu baixo valor. 118
- 5.12 Função de distribuição de mínima distância (FDMD) para os líquidos puros 1-propanol (1-PrOH), metanol (MeOH) e água (W) em torno da QB. . . . 120
- 5.13 Percentual de moléculas de água contidas na primeira camada de solvatação da QB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W . 122
- 5.14 Número de ligações de hidrogênio formadas (a) com as moléculas de metanol e 1-propanol (ROH); (b) com as moléculas de água (W); (c) que todas as moléculas de solvente (total) para cada X_W , e; (d) p_W , que é a fração de moléculas de água, dentre todas as moléculas que formam HB com QB. 124
- 5.15 Distribuição de moléculas de solvente ao redor da QB feita por meio da sobreposição de 500 configurações da QB em metanol-água com $X_W = 0.6$. As moléculas de água são representadas por linhas rosas (mais claras) e as moléculas de metanol por linhas azuis (mais escuras). 125

- 5.16 Valores do dipolo médio μ [D] obtidos pela média sobre 200 mil configurações geradas nas simulações de DM em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p 127
- 5.17 Distribuição ponderada pelas forças do oscilador dos valores de E_T (barras verticais) obtidos nas 100 configurações e sua convolução lorentziana para a QB em água. Em (a) vemos as três bandas do espectro de absorção eletrônica da QB, com a banda menos energética (a primeira banda) na região de λ entre 360nm e 500nm; em (b) essa banda é mostrada detalhadamente, com o valor de λ_{max} destacado pela linha tracejada. 131
- 5.18 Valores de λ_{max} [nm] nas misturas de (a) metanol-água e (b) 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . Valores experimentais obtidos da ref. [36]. 132
- 5.19 Valores de λ_{max} [nm] nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . Valores experimentais obtidos da ref. [36]. 133
- 5.20 Valores de I nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . O valor de I para a QB (geometria quinoidal) em vácuo é de 5.75eV e de 6.32eV em água com modelo contínuo PCM (geometria benzenoidal) também são mostrados. 137
- 5.21 Valores de A nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . O valor de A para a QB (geometria quinoidal) em vácuo é de 1.47eV e de 1.30eV em água com modelo contínuo PCM (geometria quinoidal) também são mostrados. 139
- 5.22 Valores de χ nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . O valor de χ para a QB (geometria quinoidal) em vácuo é de 3.61eV e de 3.88eV em água com modelo contínuo PCM (geometria benzenoidal) também são mostrados. 141

5.23	Valores de η nas misturas de (a) metanol-água e (b) 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . O valor de η para a QB (geometria quinoidal) em vácuo de 2.14eV e de 2.45eV em água com modelo contínuo PCM (geometria benzenoidal) também são mostrados.	142
5.24	Valores de ω nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . O valor de ω para a QB (geometria quinoidal) em vácuo é de 3.04eV e de 2.85eV em água com modelo contínuo PCM (geometria quinoidal) também são mostrados .	145
5.25	Valores blindagem magnética σ , para os átomos N, O, C7, H17 e H18 da QB em misturas de metanol-água (MeOH-W) e 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função de X_W . As barras de erro são dadas por σ_p	148
C.1	Estrutura e numeração dos átomos da QB.	193

Lista de Tabelas

4.1	Número médio de HB formadas por cada molécula de metanol [$n_{HB}(MeOH)$], de água [$n_{HB}(W)$] e a média total [n_{HB}] nas misturas de metanol-água; σ_p refere-se ao desvio padrão.	73
4.2	Número médio de HB formadas por cada molécula de 1-propanol [$n_{HB}(1-PrOH)$], de água [$n_{HB}(W)$] e a média total [n_{HB}] nas misturas de 1-propanol-água; σ_p refere-se ao desvio padrão.	73
4.3	Valores do número médio de HB formadas de acordo com o tipo de par ligado. Por exemplo, $n_{HB}(M-M)$ refere-se ao número médio de HB que uma molécula de metanol forma com outra molécula de metanol e $n_{HB}(M-W)$ o número médio de HB que moléculas de metanol e água formam entre si.	74
4.4	Fração média de moléculas que não formam HB (f_u) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água; σ_p refere-se ao desvio padrão.	78
4.5	Valores de $X_{MeOH-MeOH}$, X_{MeOH-W} e X_{W-W} , onde σ_p é o desvio padrão respectivo. Também mostramos os valores do parâmetro de segregação química ζ	79
4.6	Valores de $X_{1-PrOH-1-PrOH}$, $X_{1-PrOH-W}$ e X_{W-W} , onde σ_p é o desvio padrão respectivo. Também mostramos os valores do parâmetro de segregação química ζ	80
4.7	Fração média de moléculas contidas na maior componente (f_{gc}) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água; σ_p refere-se ao desvio padrão.	86

4.8	Valores do tamanho médio da maior componente (s_{gc}) em termos do número de moléculas que a compõe, e de σ_p , o desvio padrão.	87
4.9	Valores do expoente γ e do coeficiente de correlação r para a distribuição $P_c \sim m_c^{-\gamma}$ em cada fração molar de água X_W nas misturas metanol-água (MeOH-W) e 1-propanol-água (1-PrOH-W). Para $X_W = 1.0$ não há pontos suficientes para a realização do ajuste da curva de lei de potência.	89
4.10	Somatória do percentual de componentes nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água para os intervalos $2 \geq m_c \leq 100$ e $m_c > 900$	89
4.11	Densidade da rede de HB, d_r [$\times 10^{-3}$] nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água; σ_p é o desvio padrão.	92
4.12	Coeficiente de <i>clustering</i> médio C [$\times 10^{-3}$] da rede de HB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água; σ_p é o desvio padrão.	93
4.13	Coeficiente de <i>clustering</i> médio (C) [$\times 10^{-3}$] da rede de HB apenas com moléculas de álcool (MeOH e 1-PrOH) ou apenas com moléculas de água (W) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água; σ_p refere-se ao desvio padrão.	94
5.1	Resultados do ajuste feito nos parâmetros do campo de força em cada etapa do procedimento. Temos qb-bl3lyp como a geometria da QB minimizada em vácuo pelo método quântico B3LYP/6-311+G**, e de qb-opls-00 à qb-opls-04 as geometrias minimizadas com os parâmetros de referência modificados. Os termos S_r e S_θ se referem respectivamente à soma dos módulos dos desvios das distâncias e ângulos de ligação em relação a geometria de referência qb-b3lyp (ver eq.[5.1] e [5.2]).	105
5.2	Valores médios do momento de dipolo da QB, μ , obtidos com o processo de polarização nas misturas de metanol-água (MeOH-W) e 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função de X_W . Onde σ_p é o desvio padrão.	114

5.3	Valores do momento de dipolo μ [D] e cargas atômicas $[e]$ da QB nas geometrias quinoidal (q-QB) e benzenoidal (b-QB) calculadas em solvente com modelo contínuo PCM usando o método quântico BHandHLYP/6-311+G**/CHELPG	114
5.4	Número médio de moléculas de metanol (N_{1m} N_{2m}) e água (N_{1w} e N_{2w}) encontradas nas primeira e segunda camada de solvatação definidas respectivamente pelas distâncias r_1 e r_2 em relação à QB. Também mostramos a fração de moléculas de água contidas na primeira e na segunda camada de solvatação (X_{1W} e X_{2W}).	120
5.5	Número médio de moléculas de 1-propanol (N_{1p} e N_{2p}) e água (N_{1w} e N_{2w}) encontradas nas primeira e segunda camada de solvatação definidas respectivamente pelas distâncias r_1 e r_2 em relação à QB. Também mostramos a fração de moléculas de água contidas nas primeira e na segunda camada de solvatação (X_{1W} e X_{2W}).	121
5.6	Número médio de HB formadas entre a QB e as moléculas que compõem as misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Também mostramos p_W , que é a fração de moléculas de água, dentre todas as moléculas que formam HB com QB.	123
5.7	Valores médios μ [D] obtidos pela média sobre 200 mil configurações geradas nas simulações de DM nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W ; σ_p é o desvio padrão.	127
5.8	Valores teóricos e experimentais de λ_{max} [nm] para a QB em misturas de metanol-água. O valor $\Delta\lambda_{max}$ mede o deslocamento de λ_{max} em relação ao valor para a QB em metanol e σ_p é o desvio padrão da medida.	129
5.9	Valores teóricos e experimentais de λ_{max} [nm] para a QB em misturas de 1-propanol-água. O valor $\Delta\lambda_{max}$ mede o deslocamento de λ_{max} em relação ao valor para a QB em 1-propanol e σ_p é o desvio padrão da medida.	129

- 5.10 Valores dos índices globais de reatividade energia de ionização I , afinidade eletrônica A , eletronegatividade χ , rigidez η e eletrofilicidade ω para as geometrias quinoideal (q-QB) e benzenoidal (b-QB) calculadas isoladamente e em solvente com modelo contínuo PCM usando o método quântico BHandHLYP/6-311+G**/CHELPG. O símbolo Δ refere-se a diferença entre a propriedade em água e seu valor em vácuo. Todas as grandezas estão em eV. 135
- 5.11 Valores teóricos da energia de ionização, I , obtidos como a média sobre 100 configurações para a QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e ΔI ao deslocamento em relação a $I(X_W = 0.0)$. Todos os valores estão em unidade de eV. O valor de I para a QB em vácuo é de 5.75eV. 136
- 5.12 Valores teóricos da afinidade eletrônica, A , obtidos como a média sobre 100 configurações para a QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e ΔA ao deslocamento em relação a $A(X_W = 0.0)$. Todos os valores estão em unidade de eV. 138
- 5.13 Valores teóricos da afinidade eletrônica, χ , para a QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e $\Delta\chi$ ao deslocamento em relação a $\chi(X_W = 0.0)$. Todos os valores estão em unidade de eV. 140
- 5.14 Valores teóricos da rigidez, η , para a QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e $\Delta\eta$ ao deslocamento em relação a $\eta(X_W = 0.0)$. Todos os valores estão em unidade de eV. 142
- 5.15 Valores teóricos da rigidez, η , para a QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e $\Delta\eta$ ao deslocamento em relação a $\eta(X_W = 0.0)$. Todos os valores estão em unidade de eV. 144

5.16	Valores blindagem magnética σ para os átomos N12, O21, C7, H17 e H18 da QB, nas geometrias quinoideal (q-QB) e benzenoidal (b-QB), calculadas isoladamente e em solvente com modelo contínuo PCM usando o método quântico B3LYP/6-311+G**/GIAO. O símbolo Δ refere-se a diferença entre a propriedade em água e seu valor em vácuo. Todos os valores estão em unidade de ppm.	146
5.17	Valores blindagem magnética σ para os átomos N2, O21, C7, H17 e H18 da QB em misturas de metanol-água usando o método quântico B3LYP/6-311+G**/GIAO. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e Δ à diferença entre a propriedade em água e seu valor em álcool puro. Todos os valores estão em unidade de ppm.	146
5.18	Valores blindagem magnética σ para os átomos N2, O21, C7, H17 e H18 da QB em misturas de 1-propanol-água usando o método quântico B3LYP/6-311+G**/GIAO. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e Δ à diferença entre a propriedade em água e seu valor em álcool puro. Todos os valores estão em unidade de ppm.	147
5.19	Correlação entre as variações das propriedades da QB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água.	150
D.1	Valores das cargas atômicas médias obtidas do procedimento de polarização da QB em misturas de metanol-água.	197
D.2	Valores das cargas atômicas médias obtidas do procedimento de polarização da QB em misturas de 1-propanol-água.	198
F.1	Correlação entre propriedades da QB em misturas de metanol-água.	203
F.2	Correlação entre propriedades da QB em misturas de metanol-água.	204

1 | Introdução

Neste capítulo introduziremos os problemas abordados nesta tese de doutorado, exporemos um levantamento da literatura sobre misturas de álcool-água tanto experimentais quanto teóricas. Por fim, apresentaremos os objetivos do trabalho e o sumário com uma visão geral desta tese.

As propriedades de misturas de álcool-água são de grande interesse tanto do ponto de vista teórico quanto do ponto de vista aplicado. Do ponto de vista teórico, uma série de propriedades de misturas álcool-água têm comportamento anômalo com a variação da fração de água, ainda mal compreendido. São exemplos a viscosidade, a absorção do som e propriedades termodinâmicas [1–5]. Para moléculas de álcool primário ($R-CH_2-OH$) essas anomalias são de modo geral atribuídas a competição da interação da água com a parte polar do álcool (OH), capaz de formar HB, e a parte apolar relativa à cadeia carbônica, que é resistente à interação com a água.

A natureza anfipática dos álcoois também faz das misturas de álcool-água um modelo para a compreensão de sistemas mais complexos, como os que têm como componente principal moléculas de fosfolípido, constituídas por uma parte apolar ('cauda') e uma parte polar ('cabeça') e podem gerar sistemas mais complexos como: membranas celulares, bicamadas, filmes e micelas em meio aquoso. Do ponto de vista aplicado, essas misturas são frequentemente usadas no estudo de equilíbrio químico e velocidade de reações [2], solubilização de moléculas hidrofóbicas, e também em diversas aplicações tecnológicas. Adicionalmente, misturas de líquidos como álcool-água ainda fornecem um modelo para a compreensão de fenômenos sociais [6, 7].

Dada a importância das misturas álcool-água, um dos focos desse trabalho é a compreensão das interações entre os componentes dessas misturas e de que modo estas interações podem provocar o comportamento não esperado para certas propriedades. Na literatura, as estruturas de solventes puros e misturas álcool-água em nível molecular são ainda amplamente debatidas tanto por meio de experimentos [3–5, 8–15] quanto por estudos teóricos [16–21]. Começaremos nossa revisão bibliográfica tratando de como se estrutura cada componente da mistura álcool-água em sua forma pura e em seguida lidaremos com a literatura sobre misturas diretamente.

A água (H_2O) é por si só intrigante. É tida como uma substância atípica, por apresentar diversas propriedades anômalas¹ [22]. A origem desse comportamento atípico está

¹Martin Chaplin chega a citar 69 propriedades anômalas da água em relação ao que ocorre com outras substâncias. Dados disponíveis em <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>, acessado em 15/01/2013.

na competição entre a preferência de uma molécula de água formar 4 ligações de hidrogênio (HB), duas como doadora de prótons e outras duas como aceitadora, e a necessidade de um empacotamento eficiente em fase condensada. Isso implica a formação de uma rede intrincada de HB [23, 24]. Como consequência direta, a água tem ponto de ebulição 160°C mais alto que o H₂S, alta constante dielétrica, viscosidade e capacidade térmica, e valor máximo de densidade no estado líquido a 4°C, e não no estado sólido como as demais substâncias [2, 24, 25]. As moléculas de água em estado líquido se ordenam numa estrutura tetraédrica, formando uma rede tridimensional e cooperativa [26, 27] de HB. Esse conceito é amplamente aceito na comunidade científica, mas, como mostra o ensaio de Ball [25], mesmo tal conceito foi alvo de questionamento no século XXI. Wernet e colaboradores [28], usando espectroscopia de absorção de raios-X e espalhamento Raman, afirmam que a maioria das moléculas em água líquida formam apenas 2 HB, uma forte ligação doadora de próton e outra forte ligação aceitadora. Tais debates, segundo Ball, mostram os desafios enfrentados por quem busca compreender a estrutura da água.

Os álcoois primários (R-CH₂-OH) podem, por meio da hidroxila, aceitar prótons e também doar. Evidências experimentais e teóricas mostram que cada molécula de álcool forma em média 2 HB, sendo uma doadora e outra aceitadora [2, 19, 29, 30]. Apesar da natureza cooperativa das HB, o grupo hidrocarboneto nos álcoois seria um impedimento estérico que limitaria as HB entre as moléculas. O metanol e o etanol líquidos, álcoois bastante usados em diversas aplicações, têm suas estruturas bastante investigadas na literatura [8, 29–33]. Wertz [29] afirma por meio de estudos de difração de raios-X que os átomos de oxigênio estão a cerca de 2.7Å de distância em ambos metanol e etanol líquidos, e que 2 HB são formadas por cada molécula. Esses resultados são similares aos obtidos por Magini [31] e também Narten e Habenschuss [32], igualmente utilizando difração de raios-X. Jorgensen [30] realizou o primeiro estudo da estrutura do metanol líquido por meio de simulações computacionais. Esse trabalho foi parte da série de artigos publicados sobre a estrutura e propriedades de diversos líquidos, e, além de mostrar boa concordância com dados experimentais, indica que distribuição de moléculas que formam 0, 1, 2, 3 ou 4 HB é respectivamente 2.5%, 24.5%, 56.1%, 16.5% e 0.6%. Assim, grande parte das moléculas

formam 2 HB. Moléculas que formam 3 HB consistiriam numa conexão do tipo ‘Y’. O tamanho das cadeias de moléculas ligadas por HB também é alvo de investigação. Sarkar e Joarder [8] usando difração de raios-X, e Guo e colaboradores [13], usando espectroscopia de emissão de raios-X, sugerem significativa presença de cadeias cíclicas de seis ou oito moléculas ligadas por HB em metanol líquido.

Misturas de álcool-água chamam a atenção por exibir máximo de determinadas propriedades para composições específicas. Esse é o caso da velocidade e a absorção do som, ambas relacionadas à compressibilidade do líquido. Burton [1], usando difração de ultrassom, mostra que em misturas de etanol-água, isopropanol-água, 1-propanol-água e t-butanol-água a absorção do som apresenta seu máximo quando o álcool compõe respectivamente 27%, 19%, 14% e 11% das misturas (ver exemplos na Figura 1.1). Misturas de metanol-água não apresentam máximo de absorção de som com a composição, mas apresentam máximo de velocidade quando o metanol compõe cerca de 20% da mistura. Misturas de etanol-água, 1-propanol-água, isopropanol-água e t-butanol-água apresentam máximo na velocidade do som quando o álcool compõe da mistura cerca de 12%, 14%, 8% e 5% respectivamente. Para que o som se propague num líquido, sucessivas camadas devem ser postas em movimento. Segundo Roehner [6, 7], dois efeitos influenciam a velocidade do som num meio, quando:

- (1) uma camada com moléculas fortemente conectadas formando um grande aglomerado faz crescer o efeito da inércia e reduz a velocidade do som;
- (2) interações intermoleculares fortes facilitam a transmissão do som de uma camada para a seguinte e tendem a aumentar a velocidade do som.

O efeito (2) prevaleceria em líquidos e sólidos enquanto o (1) prevaleceria em gases. Franks e Ives [2] argumentam que é difícil explicar as variações da compressibilidade das misturas apenas em termos de quebra e formação de HB. Sendo assim, os mecanismos que levam a um máximo da absorção e velocidade do som num meio com a composição dessas misturas ainda não são completamente claros.

Por meio de espectrometria de massa, Wakisaka e colaboradores [11] estudaram misturas metanol-água, etanol-água e 1-propanol-água. Partindo de uma solução puramente

(a) metanol-água

(b) 1-propanol-água

Figura 1.1: Gráficos extraídos da Ref. [1], onde temos as curvas de absorção e velocidade do som em função da fração molar do álcool para misturas de (a) metanol-água e (b) 1-propanol-água.

aquosa e aumentando a fração de álcool na composição eles mostram que ocorre agregação das moléculas de álcool através de interação hidrofóbica da parte apolar. Sendo que quanto maior a cadeia carbônica do álcool, menor é a fração de álcool necessária para iniciar a agregação. Outro trabalho de Dixit e colaboradores [12] usando difração de nêutrons também indica segregação nas misturas álcool-água em nível molecular. Esse resultado é corroborado pelos obtidos por Guo e colaboradores [13] usando difração de raios-X.

Muitos estudos teóricos de misturas álcool-água são realizados usando simulação com Dinâmica Molecular (DM). Wensink e colaboradores [16] realizaram várias simulações com DM para misturas metanol-água, etanol-água e 1-propanol-água, visando calcular propriedades de difusão e viscosidade. Os resultados de suas simulações reproduzem bem as propriedades experimentais, como por exemplo a densidade das misturas, mas apontam que os potenciais empíricos de interação desenvolvidos para os líquidos puros podem não ser adequados para simulação de misturas, uma vez que subestimam as propriedades termodinâmicas calculadas em comparação com os valores experimentais. Noskov e colaboradores [17] fizeram uma análise estrutural detalhada de misturas etanol-água. Eles analisam as camadas de solvatação e a formação de HB e também calculam a entalpia de vaporização, constante dielétrica e a constante de auto-difusão. Zhong e colaboradores [18] estudaram propriedades termodinâmicas, eletrônicas e estruturais de misturas de metanol-água por meio de simulações de DM. Entre os diversos resultados obtidos destacamos a dificuldade de se analisar a formação de microdomínios de metanol através das distribuições radiais de pares atômicos. Bakó e colaboradores [19] analisam configurações da mistura metanol-água geradas por dinâmica molecular usando o formalismo de redes complexas. Tratando cada molécula como um vértice (ou nó) na rede e cada HB como uma ligação entre vértices, o formalismo de redes complexas permite uma caracterização detalhada da estrutura das redes de HB formadas em cada mistura, incluindo a distribuição de HB formadas e a distribuição do tamanho de *clusters* de moléculas. Num trabalho anterior, Mezei e Beveridge [20], usando simulações com Monte Carlo Metropolis, já haviam analisado a estrutura da rede de HB em água líquida, pura ou com íons dissolvidos. Eles calcularam diversas propriedades das redes de HB e mostraram que algumas delas não dependem do tamanho sistema, isto é, do número de moléculas usadas na simulação computacional. Essas propriedades são a fração média de moléculas que não forma HB no líquido, o tamanho médio de *clusters*, a flutuação no tamanho dos *clusters*. Essas mesmas propriedades também não mostraram diferenças se o tipo de critério utilizado para definir uma HB era geométrico (distância e ângulo) ou energético. Também usando simulações com Monte Carlo Metropolis, da Silva e colaboradores [21] estudaram como diversas pro-

priedades das redes de HB formadas em misturas metanol-água eram influenciadas pelo amortecimento das forças de interação intermoleculares.

Um dos objetivos desta tese foi estudar a estrutura das misturas de metanol-água e 1-propanol-água em várias concentrações por meio de simulações com DM, analisando a topologia da rede de HB nas misturas por meio do formalismo de redes complexas.

Além do interesse na estrutura de misturas binárias de álcool-água também nos interessamos pelo efeito dessas misturas nas propriedades de um soluto. Uma série de trabalhos experimentais publicados por El Seoud e colaboradores [34–40] analisa o efeito da solvatação sobre o espectro eletrônico de absorção de algumas moléculas, *sondas* solvato-crômicas, altamente sensíveis a interação com o solvente. Para analisar o solvatocromismo de uma sonda qualquer é comum na literatura compará-la com a escala empírica de polaridade de Reichardt [41] que é baseada na energia eletrônica de transição para a molécula de betaína 30, $E_T(30)$ em kcal/mol, definida pela expressão

$$E_T(30) = \frac{28591.5}{\lambda_{max}}, \quad (1.1)$$

onde λ_{max} é o comprimento de onda do máximo de absorção da primeira banda da betaína 30 num dado solvente. Nessa escala o solvente de menor polaridade é o tetrametilsilano (TMS), com $E_T(30) = 30.7\text{kcal/mol}$ e o maior é a água com $E_T(30) = 63.1\text{kcal/mol}$. É sabido que o solvatocromismo da betaína 30 é devido apenas a modificações em sua estrutura eletrônica na presença do solvente. Para ela não são observados distorções na geometria e nem mudanças isoméricas. Por isso, num gráfico de $E_T(\text{sonda}) \times E_T(30)$ para vários solventes o comportamento linear indica que as interações solvente-sonda são similares às interações solvente-betaína 30. Em misturas binárias de solventes, contudo, tornar-se mais complicado explicar o solvatocromismo devido a solvatação preferencial da sonda por um dos componentes da mistura binária. Ou seja, a composição da primeira camada de solvatação da sonda pode ser diferente da composição do seio (*bulk*) do solvente. Por exemplo, para a molécula de 1-metilquinolin-8-olato (QB) (Figura 1.2) vemos um comportamento não-linear de $E_T(\text{QB})$ com o aumento da fração molar da água X_W em uma mistura álcool-água (ver Figura 1.3), especialmente para álcoois de cadeia maiores

como 1-propanol. Esse comportamento, segundo o modelo de El Seoud e colaboradores [36], é explicado pela solvatação preferencial da QB pelo álcool. Para álcoois de cadeia maiores, como 1-propanol e 2-propanol, os valores observados de $E_T(QB)$ em função de X_W são modelados com a suposição adicional de que existem complexos binários álcool-água formados por HB tanto na microesfera de solvatação da sonda quanto no *bulk* da mistura [35,36]. A suposição da existência de complexos binários no solvente também é utilizada em outros estudos de solvatocromismo [42,43].

A molécula QB pertence à série de betaínas usadas como corante, e, por ser relativamente pequena e sensível a polaridade do ambiente em que está inserida é bastante utilizada na caracterização eletrostática de mistelas, vesículas unilamelares e emulsões de água e óleo [44,45]. Essa molécula também foi objeto de estudo nesta tese. Realizamos simulações com DM da QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água em várias concentrações e utilizando as estruturadas geradas nas simulações realizamos cálculos quânticos para identificar os efeitos das misturas em propriedades eletrônicas e magnéticas da QB e possíveis relações com propriedades estruturais.

Figura 1.2: Estrutura química da molécula de 1-metilquinolin-8-olato (QB).

Sumarizando, os objetivos desta tese foram estudar a estrutura das misturas de metanol-água e 1-propanol-água por meio da análise das redes de ligações de hidrogênio e também estudar teoricamente o efeito dessas misturas binárias nas propriedades eletrônicas da molécula de 1-metilquinolin-8-olato (QB). Nosso intuito foi investigar as interações soluto-

Figura 1.3: Energia de transição da primeira banda do espectro eletrônico da sonda QB, $E(QB)$, em função da fração molar da água X_W numa mistura metanol-água (MeOH-W) e 1-propanol-água (1-PrOH-W). Dados retirados da Ref. [36].

solvente, a solvatação preferencial e os efeitos das misturas nas seguintes propriedades: o comprimento de onda do máximo de absorção da primeira banda, os índices globais de reatividade (energia de ionização, afinidade eletrônica, eletronegatividade, rigidez e eletrofilicidade) e a blindagem magnética.

Quanto a organização da tese, apresentaremos no Capítulo 2 uma visão geral de solventes, dos seus efeitos em solutos e também das abordagens teóricas para o estudo desses efeitos nas propriedades eletrônicas de um soluto.

Os métodos utilizados para a execução desse trabalho são descritos no Capítulo 3, onde abordamos métodos quânticos para a definição da estrutura eletrônica da QB, como Teoria de Perturbação de Møller-Plesset e Teoria do Funcional de Densidade. Também abordamos o método de simulação computacional Dinâmica Molecular, e o campo de força OPLS utilizado. O formalismo de Redes Complexas também é descrito, visto ser fundamental na análise da estrutura de rede de HB.

No Capítulo 4 apresentamos a primeira etapa do trabalho, onde realizamos simulações por DM para as misturas de metanol-água e 1-propanol-água nas seguintes frações de água: $X_W = \{0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0\}$. Uma amostra representativa de configu-

rações moleculares são selecionadas então da simulação por DM para análise usando o formalismo de redes complexas. Os resultados de nossa análise são discutidos à luz de estudos experimentais de misturas bem como de estudos teóricos.

No Capítulo 5 apresentamos os resultados e discussões sobre os efeitos das misturas de álcool-água nas propriedades da molécula QB. Uma vez que a QB não é uma molécula previamente parametrizada por algum campo de força, discutimos a metodologia utilizada para definir os parâmetros geométricos dessa molécula e também o conjunto de cargas atômicas para cada composição de mistura álcool-água. A escolha adequada do conjunto de parâmetros para a QB é parte essencial do trabalho visto que essa molécula é altamente sensível a mudanças geométricas. Para a escolha do conjunto de cargas atômicas para a QB adaptamos o método iterativo de polarização [46] para incluir a flexibilidade do soluto, e essa adaptação é descrita em detalhes. Uma vez parametrizada, simulamos a QB em misturas metanol-água e 1-propanol-água nas mesmas frações de água usadas no capítulo anterior. Amostras representativas foram selecionadas para os cálculos usando diferentes métodos quânticos de propriedades eletrônicas e magnéticas, a saber: o comprimento de onda do máximo de absorção da primeira banda, os índices globais de reatividade (energia de ionização, afinidade eletrônica, eletronegatividade, rigidez e eletrofilicidade) e a blindagem magnética. Os resultados obtidos são analisados e discutidos à luz da literatura e de dados experimentais.

No Capítulo 6 apresentamos um sumário dos principais resultados obtidos e as conclusões dessa tese.

Observação: Nesta tese adotamos a representação numérica internacional, usando o ponto como separador decimal.

2 | Fundamentos Teóricos

Neste capítulo introduziremos os conceitos e problemas que serão abordados neste trabalho. Inicialmente apresentaremos o conceito de solvente, sua estrutura, propriedades e aplicações. Também discutiremos o efeito que misturas de solventes têm sobre a estrutura eletrônica de moléculas e como esse problema é abordado por métodos teóricos.

2.1 Solventes e Misturas de Solventes

O termo ‘solvente’ se refere ao componente de uma solução líquida que corresponde à maior fração dos componentes da solução, aquele que está em maior quantidade. A água foi, sem dúvida, o primeiro dos solventes conhecidos. Historicamente, o estudo de solventes e soluções foi de interesse central no desenvolvimento da química [41]. Em geral, os líquidos usados como solventes podem ser (a) moleculares, como água, álcoois, hidrocarbonetos, haletos, sulfetos, etc; (b) metálicos, como o mercúrio e; (c) iônicos, sendo esses últimos de grande interesse por promover uma ‘química verde’ [47], em acordo com a crescente demanda por desenvolvimento sustentável.

Solventes orgânicos como metanol, etanol e acetona, são largamente empregados na indústria e em laboratórios de pesquisa. A depender de suas propriedades físicas e químicas um solvente pode ser empregado na análise de materiais, promoção de diversas reações químicas e síntese de substâncias, entre outras. No caso de líquidos moleculares, essas propriedades físicas e químicas são definidas pelas propriedades intrínsecas das moléculas do líquido, como massa, volume, forma e a distribuição da carga eletrônica. Como exemplo característico, os pontos de ebulição (PE) dos alcanos isopentano e n-pentano (ver Figura 2.1) são respectivamente de 28 °C e 36 °C [48]. Adicionando-se uma hidroxila (OH) à extremidade do n-pentano temos o álcool 1-pentanol. Essa alteração aumenta a interação entre as moléculas e faz com que o 1-pentanol tenha ponto de ebulição bem maior, de 138 °C. O 1-pentanol apresenta maior momento de dipolo e a presença do grupo OH possibilita a formação de ligações de hidrogênio (HB) entre as moléculas de 1-pentanol. As HB provocam grande associação entre as moléculas de 1-pentanol, aumentando o ponto de ebulição em relação ao n-pentano e isopentano.

Como exemplos de aplicação das propriedades de um líquido temos o etilenoglicol, que é usado para abaixar a temperatura de congelamento da água em radiadores nos países frios; e o etanol, que quando adicionado à gasolina melhora o rendimento do combustível [49].

Os líquidos moleculares podem ser categorizados de acordo com suas propriedades

Figura 2.1: Estruturas e pontos de ebulição (PE) das moléculas de pentano, e também do álcool 1-pentanol.

físicas e químicas [50] como *inertes* (não-reativos, com momento de dipolo baixo ou nulo e baixa polarizabilidade), *inertes-polarizáveis* (como os aromáticos e haletos), *protogênicos* (doadores de próton numa HB), *protófilicos* (aceitadores de próton numa HB), *anfipróticos* (capazes de doar e aceitar prótons numa HB) e *dipolar-apróticos* (não capazes de formar HB mas com grande momento de dipolo). Na interação entre moléculas num líquido pode haver a competição entre várias forças, dentre elas destacamos as devido ao dipolo permanente, ao dipolo induzido e às HB.

Num caso particular de solventes, líquidos constituídos pela mistura de diferentes espécies apresentam propriedades interessantes e de grande aplicação. Misturas em diferentes proporções de espécies podem fornecer os valores desejados em certas propriedades do solvente. Por exemplo, água e 1,4-dioxano são miscíveis em todas as proporções, e, através da mistura desses líquidos é possível fazer variar o valor da constante dielétrica ϵ de 2.8 a 78.5 numa temperatura de 25 °C. Em outro exemplo, misturas de acetonitrila ($\epsilon = 36.2$) e dimetil-formamida ($\epsilon = 36.7$) podem manter praticamente o mesmo valor da constante dielétrica, variando outras propriedades com a mudança na proporção entre as espécies [50]. Também citamos anteriormente aplicações para os álcoois etilenoglicol e etanol misturadas à água e gasolina, respectivamente.

2.2 Solutos em Misturas de Solventes

Uma molécula inserida em meio solvente terá sua nuvem eletrônica afetada, modificando assim suas propriedades eletrônicas e magnéticas. A influência que o meio solvente terá sobre o soluto dependerá das propriedades de ambos. Por exemplo, a natureza do solvente pode mudar o espectro de absorção da luz visível de um soluto fazendo com que ele absorva luz em diferentes comprimentos de onda quando em diferentes solventes (ver exemplo na Figura 2.2).

Figura 2.2: Imagem extraída da Ref. [51], em que vemos as cores que diferentes soluções assumem na presença de uma mesma sonda solvatocrômica. Nessa imagem os solventes são misturas binárias de diclorometano e hexano respectivamente nos seguintes percentuais molares de hexano: (1) 0%, (2) 50%, (3) 75%, (4) 90%, (5) 95% e (6) 100%.

Como mencionado anteriormente, as misturas de solventes são muito utilizadas devido a possibilidade de poder variar certas propriedades continuamente por meio da mudança de concentração dos componentes na mistura. Contudo, quando um soluto X é inserido num meio com duas espécies de solventes, digamos A e B, as forças de interação X–A e X–B podem diferir, causando uma solvatação preferencial do soluto por um dos componentes. A solvatação preferencial pode alterar de forma inesperada a reatividade de um soluto, definindo a região molecular que participará numa reação química a depender da proporção entre os componentes da mistura [52]. Também outras propriedades do soluto como o espectro de absorção eletrônica e propriedades magnéticas podem sofrer influência da solvatação preferencial. Dada sua importância, a solvatação preferencial é investigada tanto por meio de espectroscopia de absorção UV-Vis [34, 36, 37, 53], infravermelho [54], RMN [55], como também por métodos teóricos [56, 57].

2.3 Métodos Teóricos para Estudo de Efeitos de Solventes

Nos últimos 16 anos, nosso grupo de pesquisa vem se dedicando com sucesso ao estudo teórico do efeito de solventes em propriedades estruturais e eletrônicas de moléculas em meio líquido [58–67]. A metodologia usada é o método híbrido que usa mecânica molecular e mecânica quântica de forma sequencial (S-QM/MM) [58,68]. Nesta metodologia, um dos aspectos importantes é que assumindo que é possível gerar, usando mecânica molecular, configurações moleculares que descrevem o sistema em solução, os subsequentes cálculos quânticos são realizados sobre essas configurações e as propriedades eletrônicas médias podem ser obtidas com bastante precisão numérica e riqueza de informações microscópicas. Para tanto, é fundamental ter uma parametrização adequada do campo de força que descreve as interações atômicas na mecânica molecular, principalmente os termos do campo de força que descrevem as interações eletrostáticas entre soluto–solvente e os parâmetros geométricos do soluto. Ao longo desses anos, nosso grupo tem focado atenção nas interações eletrostáticas, e, em particular, se preocupado em incluir nas cargas atômicas do soluto de forma implícita a polarização induzida do meio solvente. Para tanto, foi desenvolvido um procedimento iterativo de polarização [46]. Nesse procedimento inicialmente é usado um conjunto de cargas atômicas proveniente de um cálculo quântico da molécula isolada, em seguida é realizada uma simulação com mecânica molecular utilizando essas cargas na parametrização. Após a simulação é realizado um novo cálculo quântico da molécula embebida com um campo eletrostático do solvente e um novo conjunto de cargas é obtido e utilizado numa nova simulação. Esse procedimento é repetido várias vezes até chegar a um conjunto de cargas convergido. Utilizado em conjunto com o método S-QM/MM, esse procedimento fornece bons resultados para o cálculo de propriedades eletrônicas [64,69,70]. Posteriormente foi mostrado em alguns trabalhos que considerar a polarização do soluto calculada num único cálculo quântico com modelo contínuo polarizável PCM é computacionalmente mais simples e os resultados encontrados são semelhantes aos obtidos com procedimentos iterativos S-QM/MM [71]. As questões

voltadas aos parâmetros geométricos do campo de força para solutos têm sido deixadas de lado em nosso grupo e a maior parte dos trabalhos são realizados com moléculas rígidas com geometrias de equilíbrio em vácuo [72, 73], microsolvatadas [74], modificadas através de uma coordenada de reação [67, 75] e em solução usando modelo contínuo de solvente [71]. Em algumas situações onde as distorções geométricas foram importantes, dinâmica molecular de primeiros princípios (Born-Oppenheimer molecular dynamics) também foi utilizado [76] e nesse caso não são necessários parâmetros de campo de força.

Neste trabalho vamos utilizar a metodologia S-QM/MM para estudar os efeitos das misturas binárias de álcool-água sobre as propriedades eletrônicas de um derivado de quinolina, a molécula da QB, que tem diversas medidas experimentais e cálculos teóricos da energia de absorção eletrônica disponíveis na literatura [34–40, 77, 78]. Embora haja um grande número de trabalhos na literatura sobre o efeito de solventes puros em propriedades moleculares, poucos trabalhos teóricos exploram o efeito de um meio heterogêneo, como uma mistura de solventes, nessas propriedades. Deste modo, dada a já salientada importância de misturas líquidas, pretendemos nessa tese dar sequência ao desenvolvimento de métodos e técnicas que nos permitam estudar as misturas binárias de álcool-água e seus efeitos sobre propriedades eletrônicas e magnéticas de moléculas. Utilizaremos o método de dinâmica molecular para a parte de MM, considerando as moléculas de soluto e solvente inteiramente flexíveis. Desta forma daremos particular atenção aos parâmetros de campo de força que descrevem a geometria e deformação da molécula de soluto e suas interações eletrostáticas, considerando a polarização do soluto na presença das misturas em diferentes concentrações. A estrutura da QB é relativamente pequena, o que faz dela um bom modelo para a implementação de procedimentos e estudos em misturas.

2.4 Propriedades Eletrônicas de Moléculas

Nesta tese calculamos teoricamente algumas propriedades eletrônicas da molécula QB, foram elas: momento de dipolo, espectro de absorção eletrônica, índices globais de reatividade e blindagem magnética. Falaremos nesta seção um pouco sobre cada uma dessas propriedades.

O chamado momento de dipolo permanente de uma molécula é definido como

$$\mu_0 = \int \mathbf{r}\rho(r)dr \quad (2.1)$$

e tem origem na assimetria da distribuição de cargas $\rho(r)$ na molécula. Dispondo do conjunto de cargas atômicas parciais $\{q_i\}$ de uma molécula o momento de dipolo seria calculado por

$$\mu_0 = \sum q_i \mathbf{r}_i. \quad (2.2)$$

O momento de dipolo de uma molécula pode ser medido experimentalmente por diversos métodos [79]. Citando alguns exemplos de medidas experimentais em fase gasosa, para a água (H_2O) temos $\mu_0 = 1.85\text{D}^1$, para a molécula de 1-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) temos $\mu_0 = 1.68\text{D}$ o dióxido de carbono (CO_2) e o etano (CH_3CH_3) temos μ_0 de 0 D. Moléculas como o etano e o dióxido de carbono, com $\mu_0 = 0$, tem seu comportamento eletrônico determinado por ordens superiores de momentos, como o momento de quadrupolo, momento de octopolo e assim por diante [80].

Pela Teoria dos Orbitais Moleculares, moléculas também podem absorver radiação eletromagnética quando a frequência de onda é igual a diferença de energia entre dois orbitais moleculares, promovendo a transição dos elétrons do orbital menos energético para o mais energético. Para ilustrar, mostramos na Figura 2.3 o espectro de absorção da QB em água obtido por métodos teóricos (ver detalhes no Capítulo 3), onde vemos três bandas de absorção, uma intensa (*strong*) na região de 220nm à 270nm e outras duas fracas (*weak*) nas regiões entre 280nm e 330nm, e entre 360nm e 500nm. Essa banda na região de 360nm e 500nm é a primeira banda de absorção eletrônica. As transições eletrônicas que mais contribuem para a primeira banda do espectro são as transições entre os orbitais de fronteira, o último orbital ocupado por elétrons (HOMO^2) e o primeiro orbital desocupado (LUMO^3).

O orbital molecular HOMO pode atuar como um doador de elétrons, e o orbital LUMO,

¹Temos que $1\text{D} = 1 \text{ Debye} = 3.335 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

²Do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*.

³Do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

Figura 2.3: Espectro eletrônico de absorção da molécula QB.

por sua vez, pode atuar como receptor de elétrons. Uma vez que esses dois orbitais são os mais importantes e participativos em reações químicas foram introduzidos, com o auxílio de uma aproximação usando Teoria do Funcional de Densidade (DFT) [81], pode-se definir índices para medir a reatividade de moléculas em termos da energia do orbital molecular mais alto ocupado (ε_{HOMO}) e da energia do orbital molecular mais baixo desocupado (ε_{LUMO}). Esses índices, para uma molécula com N elétrons, são:

- A energia de ionização I , que é a energia necessária para remover um elétron da molécula com carga neutra:

$$I = E(N - 1) - E(N) \cong -\varepsilon_{HOMO}. \quad (2.3)$$

- A afinidade eletrônica A é a energia liberada por um átomo ou molécula neutra quando um elétron é adicionado a sua estrutura:

$$A = E(N) - E(N + 1) \cong -\varepsilon_{LUMO}. \quad (2.4)$$

- A eletronegatividade χ , que mede a capacidade da molécula de atrair elétrons:

$$\chi = \frac{(I + A)}{2} \cong -\frac{(\varepsilon_{LUMO} + \varepsilon_{HOMO})}{2}. \quad (2.5)$$

- A rigidez η , que pode ser interpretada como a resistência à deformação da distribuição eletrônica na molécula:

$$\eta = \frac{(I - A)}{2} \cong \frac{(\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO})}{2}. \quad (2.6)$$

- A eletrofilicidade ω , definida por Parr e colaboradores [82] para medir a capacidade de um átomo ou molécula ser atraída por regiões ricas em elétrons:

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta}, \quad (2.7)$$

onde χ e η são respectivamente a eletronegatividade e a rigidez.

Outra propriedade eletrônica analisada nesta tese foi a blindagem magnética. A distribuição eletrônica numa molécula também é responsável por blindar os átomos do efeito de um campo elétrico externo (ver Figura 2.4). Quando um átomo A é submetido à um campo magnético B_0 , os elétrons distribuídos ao redor de A exercem um efeito de blindagem, fazendo com que a magnitude do campo sentido seja $B_{\text{loc}}^A = (1 - \sigma^A)B_0$. Quando mais elétrons um átomo tiver distribuído próximo a si, maior será o efeito da blindagem, e portanto, a constante de blindagem σ . Os átomos de hidrogênio numa molécula como a QB, por exemplo, quando submetida à um campo magnético, terão diferentes valores de blindagem magnética σ associados, devido a assimetria da distribuição eletrônica. Experimentalmente, os valores da blindagem magnética podem ser obtidos por meio de ressonância magnética nuclear.

Figura 2.4: Ao ser submetida à um campo magnético B_0 cada átomo da QB sente o campo de maneira atenuada devido ao efeito de blindagem magnética local exercido pelos elétrons na molécula.

3 | Métodos

Neste capítulo descrevemos os métodos teóricos que foram utilizados neste projeto. Descreveremos o método de simulação computacional, Dinâmica Molecular; também alguns métodos de cálculos quânticos de estrutura eletrônica, como a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset e Teoria do Funcional de Densidade; e, finalizando, apresentaremos o formalismo de redes complexas.

3.1 Mecânica Quântica

3.1.1 Introdução

A química quântica pode ser definida como o ramo do conhecimento que aplica a mecânica quântica nos problemas da química [83]. Para tanto, é necessário resolver a equação de Schrödinger e obtermos as propriedades eletrônicas e/ou a superfície de energia potencial do sistema molecular em estudo. A dificuldade em resolver a equação de Schrödinger aumenta com o número de átomos no sistema. Várias metodologias foram desenvolvidas com diferentes níveis de precisão para abordarem sistemas moleculares multieletrônicos. Os métodos ditos semi-empíricos como por exemplo RM1 e PM6 são parametrizados, sendo indicados para sistemas maiores (< 1000 átomos). Métodos baseados na aproximação Hartree-Fock (HF) e na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) provêm resultados mais sistemáticos, mas são de uso mais limitado (~ 1000 átomos). Há ainda métodos de alta precisão como os métodos pós-HF: perturbativos (ex: MP2), e *coupled cluster* (CC) com uso em sistemas pequenos ($\sim 10 - 100$) átomos. O desenvolvimento dessas metodologias permitiram que sistemas moleculares fossem abordados com significativa precisão para obtenção de inúmeras propriedades. Por exemplo, é possível obter a geometria de equilíbrio de moléculas, o calor de formação, as diferenças de energia entre conformações, o momento de dipolo, energia de ionização, afinidade eletrônica, o espectro eletrônico de absorção; pode-se mesmo analisar possíveis mecanismos de reações químicas, entre outros.

Em nosso projeto pretendemos usar os métodos baseados em DFT dependente do tempo para obtermos o espectro eletrônico de absorção da sonda solvatocrômica QB nas misturas entre água e álcool. Também pretendemos, entre outras coisas, efetuar a busca de geometria de equilíbrio e o cálculo de distribuição de cargas atômicas na QB na presença desses solventes e frações molares diferentes da mistura. Sendo assim, descrevemos abaixo os métodos quânticos utilizados nessa tese: aproximação HF, Teoria de Perturbação de Møller-Plesset, Teoria do Funcional de Densidade simples e dependente do tempo. Além disso, também descreveremos outros tópicos relacionados que serão utilizados nos cálculos quânticos: conjuntos de funções de base, método para cálculo de cargas atômicas e modelo

contínuo polarizável para o solvente.

Utilizamos o programa GAUSSIAN 03 [84] para a realização dos cálculos quânticos DFT e TD-DFT deste trabalho.

3.1.2 Equação de Schrödinger

É um dos objetivos da mecânica quântica entender o comportamento de sistemas constituídos de prótons, nêutrons e elétrons. Parte da compreensão desses sistemas consiste em encontrar Ψ , a solução da equação de Schrödinger não-relativista e independente do tempo,

$$\mathcal{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi. \quad (3.1)$$

Nessa equação temos o operador Hamiltoniano $\mathcal{H}$ agindo sobre a função de onda Ψ , cujo autovalor $\mathcal{E}$ é a energia total do sistema. Considerando um sistema com N elétrons e M núcleos, o operador Hamiltoniano em unidades atômicas seria

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

onde M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa de um elétron i , ∇_i^2 e ∇_A^2 referem-se ao operador Laplaciano relativo as coordenadas dos elétrons i e núcleos A respectivamente, r_{iA} é a distância entre um elétron i e um núcleo A , r_{ij} a distância entre dois elétrons i e j , e R_{AB} a distância entre dois núcleos A e B . Os primeiro e segundo termos da Eq.3.2 referem-se ao operadores para a energia cinética dos elétrons e núcleos, o terceiro termo refere-se à atração coulombiana entre elétrons e núcleos, e o quarto e quinto termos referem-se respectivamente a repulsão entre elétrons e entre núcleos.

A solução exata da equação de Schrödinger não é possível para sistemas com mais de duas partículas interagentes. Esse conhecido problema de muitos corpos leva à busca de novas abordagens e estratégias, como aproximações de campo médio, uso de soluções numéricas e métodos de perturbação.

3.1.3 Separação de Born-Oppenheimer

Dada a impossibilidade de resolvermos exatamente a equação de Schrödinger para sistemas moleculares, aproximações são necessárias. Nesse contexto, a aproximação de Born-Oppenheimer aparece com uma das mais importantes em química quântica. Os núcleos atômicos são três ordens de grandeza mais pesados que os elétrons, assim, quaisquer mudanças nas posições nucleares são praticamente acompanhadas de imediato pelos elétrons do sistema molecular. Como uma boa aproximação, pode-se considerar os elétrons se movendo em um campo de núcleos fixos, desacoplando o movimento dos elétrons do movimento do núcleo.

Com a separação de Born-Oppenheimer o termo cinético nuclear da eq.(3.2) pode ser desprezado e o Hamiltoniano do sistema escrito como,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (3.3)$$

onde

$$\mathcal{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.4)$$

A função de onda eletrônica depende parametricamente das coordenadas nucleares $\mathbf{R}$, uma vez que diferentes coordenadas nucleares modificam a distribuição eletrônica. Desse modo teremos

$$\mathcal{H}_{ele} \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathcal{E}_{ele}(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.5)$$

onde $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$ é o conjunto de coordenadas eletrônicas, e similarmente $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_A\}$ é o conjunto de coordenadas nucleares. Temos também $\mathcal{E}_{ele}(\mathbf{R})$ como a energia eletrônica dependente de $\mathbf{R}$ e $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ como a função de onda dos elétrons, que depende explicitamente das coordenadas eletrônicas $\mathbf{r}$ mas de um modo paramétrico de $\mathbf{R}$.

A solução a equação de Schrödinger pode ser escrita usando as auto-funções de $\mathcal{H}_{ele}$, com coeficientes explicitamente dependentes de $\mathbf{R}$:

$$\Psi = \sum_l \phi_l(\mathbf{R}) \psi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (3.6)$$

A substituição da eq.(3.6) na eq.(3.1) leva a termos de acoplamento ditos não-adiabáticos, que, na aproximação de Born-Oppenheimer são considerados nulos, o que permite reescrever a eq.(3.6), sem perdas de informação, simplesmente como

$$\Psi = \phi_{nuc}(\mathbf{R}) \psi_{ele}(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (3.7)$$

Na ref. [85] pode-se encontrar mais detalhes sobre a aproximação de Born-Oppenheimer.

3.1.4 Aproximação de Hartree-Fock

Resoluções mais precisas da eq.(3.5), a parte eletrônica da equação de Schrödinger, são o principal alvo dos esforços por parte da comunidade científica interessada em química quântica. O termo $1/r_{ij}$ correlaciona o movimento de todos os elétrons do sistema, aumentando o desafio em resolver essa equação. Nesse contexto, a aproximação de Hartree-Fock foi o primeiro grande passo na busca de soluções mais precisas. Ela é uma aproximação de campo médio, em que o elétron é tratado como independente, mas com o efeito dos outros elétrons incluso por meio de um potencial médio de interação. Nesta seção apresentaremos um breve resumo da aproximação de Hartree-Fock, com maiores detalhes sendo expostos no Apêndice A. Abordagens detalhadas da aproximação de Hartree-Fock podem ser encontradas também nos manuais didáticos das referências [85] e [86].

Dado um sistema de N -elétrons, a função de onda anti-simétrica mais simples que descreve o estado fundamental é dada pelo determinante de Slater:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.8)$$

Nesse determinante o termo $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização, as funções χ são os

spin-orbitais ocupados pelos N elétrons do sistema. Cada função χ é o produto de uma função orbital espacial $\psi(\mathbf{r})$ por uma função de spin, $\alpha(\omega)$ representando o spin para cima ($\uparrow$) ou $\beta(\omega)$ o spin para baixo ($\downarrow$) (ver eq.(A.2)). Por fim temos que $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$.

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ ou \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.9)$$

A energia do sistema, na notação de Dirac, é dada por

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle. \quad (3.10)$$

Consequentemente a energia do sistema é um funcional da função de onda, isto é,

$$E \equiv E[\Psi]. \quad (3.11)$$

Segundo o teorema variacional, qualquer que seja o estado $|\Psi\rangle$ do sistema descrito por $\mathcal{H}_{ele}$, o valor médio de sua energia será igual ou maior do que a energia E_0 do estado fundamental $|\Psi_0\rangle$. Assim, para encontrar a menor energia possível é preciso escolher os spin-orbitais $(\chi_i, \chi_j, \dots)$ mais adequados. Tais spin-orbitais são solução da equação canônica de Hartree-Fock,

$$\mathcal{F}(1) |\chi_i(1)\rangle = \epsilon_i |\chi_i(1)\rangle, \quad (3.12)$$

onde $\mathcal{F}$ é operador de Fock, e ϵ_i a energia do orbital χ_i . Uma vez que o próprio operador de Fock $\mathcal{F}$ depende dos spin-orbitais $\{\chi_i\}$, a eq.(3.12) é não-linear e deve ser resolvida iterativamente.

Esse problema foi redefinido em termos de operações matriciais por Slater [87] e formalmente por Roothaan [88], que propuseram expandir a parte espacial dos spin-orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções de base conhecidas. Isso deu origem ao assim chamado procedimento autoconsistente da aproximação de Hartree-Fock. Esse

procedimento fornece uma maneira de determinar a função de onda eletrônica para um sistema de N elétrons num campo de M cargas pontuais relativas aos núcleos com carga Z_A dispostas nas posições $\{\mathbf{R}_A\}$. Adicionando os termos de repulsão núcleo-núcleo à energia eletrônica temos a energia total como uma função das coordenadas nucleares. Com a repetição do procedimento para um conjunto de coordenadas nucleares diferentes é possível explorar a superfície de energia potencial, e por exemplo, encontrar o conjunto de coordenadas que minimizam a energia total.

3.1.5 Aproximação de Base Finita

A escolha do conjunto de bases $\{\phi_\mu\}$ pode ter grande influência na precisão do cálculo quântico realizado. A precisão do cálculo quântico realizado e o custo computacional dependem competitivamente do número de funções de base escolhido e também do tipo de função. Há portanto o interesse de se encontrar o menor conjunto de bases de produzam os melhores resultados. Comumente dois tipos de função são utilizadas como bases: (i) funções do tipo Slater (STO¹), e (ii) funções do tipo Gaussianas (GTO²).

As STO foram propostas por Slater em 1930 [89] para representarem a parte radial de um orbital atômico, sob a forma

$$r^{n^*-1} e^{-[\frac{Z-s}{n^*}]r}, \quad (3.13)$$

onde Z é o número atômico do átomo, n^* é o número quântico efetivo do átomo e s uma constante. No modelo de Slater, ambos n^* e s seriam determinados experimentalmente. Posteriormente, em 1963, Roothaan e Bagus [90] escreveram um código autoconsistente para átomos e introduziram as funções

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = N(n, \alpha) r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.14)$$

onde

¹Do inglês: *Slater-type orbital*.

²Do inglês: *Gaussian-type orbital*.

$$N(n, \alpha) = (2n!)^{-1/2} (2\zeta)^{n+1/2} \quad (3.15)$$

e n , l , e m são os números quânticos principais, de momento angular e magnético respectivamente, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ é a função harmônico esférico correspondente à l e m , e ζ o expoente orbital de Slater. O valor de ζ é otimizado variacionalmente com respeito à energia atômica total. O ζ determina quão difusa será a função de base, um valor alto implica uma função concentrada e densa, um valor baixo implica uma função difundida pelo espaço. Quando o conjunto de bases utilizado tem uma função base para representar cada camada eletrônica (K, L, M, ..., definida por n e l) chamamos tal conjunto de base mínima para o sistema.

As STO's descrevem mais corretamente as características de um orbital molecular. Para o orbital $1s$ do átomo de hidrogênio, por exemplo, a solução exata é a função de Slater $(\pi)^{-1/2} e^{-r}$ [86]. Por outro lado, o cálculo de integrais de dois-elétrons [eq.(A.8)] para spin-orbitais centrados em átomos diferentes é muito difícil e computacionalmente custoso. Nesse contexto, as funções de bases gaussianas surgem como alternativas mais viáveis por exigirem menos esforço computacional para o cálculo das integrais. A razão do menor esforço é que o produto de duas funções gaussianas centradas em, digamos, $\mathbf{R}_A$ e $\mathbf{R}_B$ resulta numa terceira função centrada em $\mathbf{R}_C$. Isso reduz a integral de dois-elétrons de quatro para dois centros, facilitando o seu cálculo.

As GTO's foram propostas em 1950 por Boys [91] e McWeeny [92]. Elas são definidas por

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = N(n, \alpha) r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.16)$$

onde

$$N(n, \alpha) = (2)^{n+1} [(2n-1)!!]^{-1/2} (2\pi^{-1/4} \alpha^{(2n+1)/4}) \quad (3.17)$$

e, como na eq.(3.14), l , e m são os números quânticos de momento angular e magnético respectivamente, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ é a função harmônico esférico correspondente à l e m , e α o

expoente orbital de Gaussiano. Temos também que

$$n = l + 1, l + 3, l + 5, \dots \quad (3.18)$$

com $n = l + 1$ sendo geralmente usado.

As de mais simples implementação, as GTO's cartesianas são,

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) \propto x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.19)$$

onde temos que

- para orbitais do tipo s :

$$i + j + k = 0, \quad (3.20)$$

$$e^{-\alpha r^2};$$

- para orbitais do tipo p :

$$i + j + k = 1, \quad (3.21)$$

$$(x, y, z) e^{-\alpha r^2};$$

- para orbitais do tipo d :

$$i + j + k = 2, \quad (3.22)$$

$$(x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx) e^{-\alpha r^2};$$

- para orbitais do tipo f :

$$i + j + k = 3, \quad (3.23)$$

$$(x^3, y^3, z^3, x^2y, x^2z, y^2x, y^2z, z^2x, z^2y, xyz) e^{-\alpha r^2}.$$

Por um lado, funções de Slater descrevem melhor os orbitais atômicos e moleculares, por outro, funções Gaussianas facilitam bastante os cálculos computacionais por serem de mais simples integração. Esses fatores levaram à proposta de um conjunto de base de funções Gaussianas contraídas, onde cada função de base Gaussianiana é escrita como uma combinação linear de funções Gaussianas. Em outras palavras, cada função de base Gaussianiana é *contraída* em termos de funções *primitivas* [86]. Assim, se ϕ_μ é a função de base Gaussianiana contraída, temos que

$$\phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} g_{p\mu}(\alpha_{p\mu}, \mathbf{r} - \mathbf{R}_P) \quad (3.24)$$

onde $\alpha_{p\mu}$ e $d_{p\mu}$ são respectivamente os expoentes e coeficientes de contração, L é o comprimento da contração, e a coordenada $\mathbf{R}_P$ refere-se a uma eventual mudança de centro de coordenadas. As funções $g_{p\mu}$ são as primitivas. Por exemplo, as funções primitivas Gaussianas dos orbitais $1s$ e $2p$ são,

$$g_{1s} = \left(\frac{8\alpha^3}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\alpha r^2}, \quad (3.25)$$

$$g_{2s} = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} x e^{-\alpha r^2}. \quad (3.26)$$

Um conjunto de base de funções Gaussianas contraídas pode ser otimizado para se aproximar das funções de Slater ou os orbitais atômicos de Hartree-Fock, por exemplo. A otimização dessas funções é feita pelo ajuste do conjunto de parâmetros $\{\alpha_{p\mu}, d_{p\mu}, \mathbf{R}_P\}$. Há um grande ganho de desempenho computacional com a contração de funções de base visto que o número de integrais de dois-elétrons cresce com a quarta potência em relação ao número de funções de base.

A base mínima para cálculos com funções Gaussianas contraídas é a STO-3G. Uma STO-3G usa 3 primitivas gaussianas para cada função de base, onde os expoentes e coeficientes de contração são escolhidos para que a base se aproxime das funções de Slater. De forma geral, podemos ter bases mínimas do tipo STO- L G, onde L é o número de primitivas usadas para cada função de base.

Devido à grande limitação da base mínima em cálculos quânticos de moléculas outras bases foram propostas para o aperfeiçoamento dos cálculos. O conjunto de base usa duas funções de base de Slater por camada eletrônica ao invés de uma é conhecido como conjunto de funções de base dupla-zeta, já que agora dois expoentes ζ_1 e ζ_2 precisam ser calculados. O raciocínio é similar para a construção de tripla-zetas e quádrupla-zetas. Calcular a base dupla-zeta de cada camada demanda grande esforço computacional. Para contornar esse problema pode-se optar por calcular a base dupla-zeta apenas para o orbital de valência, deixando as camadas internas descritas por uma única função de Slater. Essa separação causa pouca efeito em propriedades de interesse como momento de dipolo, densidade de carga, energia de dissociação e etc. Assim, temos o surgimento um conjunto de funções de base de valência explícita. Fazem parte, por exemplo, desse tipo de base as os conjunto do tipo 3-21G, 4-31G, e 6-31G. O acrônimo 6-31G significa que a primeira função de base da camada de valência descrita por uma dupla-zeta é contraída por 3 primitivas gaussianas e a segunda função de base é contraída por uma primitiva gaussiana, já as funções de base das camadas internas seriam contrações de 6 primitivas gaussianas. De forma semelhante, se a camada de valência é descrita por uma função de base tripla-zeta teríamos o acrônimo 6-311G, com a terceira função de base de Slater da camada de valência sendo contraída também por uma primitiva gaussiana.

Ainda para melhorar as funções de base, pode-se adicionar funções de polarização. Isto é, adicionar funções do tipo d para os átomos pesados da primeira fila (Li-F) ou, no caso do hidrogênio, funções do tipo p . Assim obtemos os conjuntos de base 6-31G* e 6-31G**, onde (*) significa apenas a adição de funções do tipo d aos átomos pesados e (**) implica também na adição de funções do tipo p para os átomos de hidrogênio. Sendo que a melhora mais significativa no conjunto de base vêm com a adição das funções do tipo d . Também pode-se adicionar funções difusas do tipo s e p ao conjunto de base para átomos pesados, o que pode melhorar a descrição da distribuição eletrônica em ânions e de interações mais fracas, como ligações de hidrogênio [93]. A adição de funções difusas é simbolizada pela inclusão de um “+” ao acrônimo do conjunto de base, assim com essa adição o conjunto 6-311G** se torna 6-311+G**.

O conjunto de base 6-311+G** mantém um bom compromisso entre a precisão na descrição das camadas eletrônicas e a velocidade nos cálculos computacionais. Por esse motivo nós a utilizamos para a realização dos cálculos quânticos desse trabalho.

3.1.6 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Em 1934, Møller e Plesset [94] basearam-se na teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger para o tratamento de um sistema eletrônico. A abordagem ficou conhecida como a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MPPT, *Møller-Plesset Perturbation Theory*) e usa os termos da teoria de perturbação até a segunda ordem. Nesta seção apresentaremos um breve resumo da Teoria de Perturbação de Møller-Plesset, com maiores detalhes sendo expostos no Apêndice B. Mais detalhes sobre a RSPT e a MPPT podem ser encontrados nas referências [85,86,95].

A MPPT considera o hamiltoniano não perturbado $\mathcal{H}_0$ como a soma dos operadores de Fock,

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mu} \mathcal{F}(\mu) = \sum_{\mu} h(\mu) + \sum_{\mu,i} [\mathcal{J}_i(\mu) - \mathcal{K}_i(\mu)], \quad (3.27)$$

onde temos como energia de ordem zero a soma das energias orbitais de todos os spin-orbitais ocupados $|\chi_a\rangle$ contidos na função de onda de Slater [eq.(A.1)] para o estado fundamental $|\Psi_0\rangle$,

$$E_0^{(0)} = \langle 0 | \mathcal{H}_0 | 0 \rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{\mu=1}^N \mathcal{F}(\mu) \right| \Psi_0 \right\rangle = (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N) \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle. \quad (3.28)$$

Logo, $E_0^{(0)}$ é dada pela soma das energias dos orbitais ocupados,

$$E_0^{(0)} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a. \quad (3.29)$$

A perturbação é dada por

$$\mathcal{V} = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0, \quad (3.30)$$

onde $\mathcal{H}$ é o hamiltoniano eletrônico da eq.(3.4). Assim temos

$$\mathcal{V} = \sum_{\mu>\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} - \sum_{\mu,i} [\mathcal{J}_i(\mu) - \mathcal{K}_i(\mu)]. \quad (3.31)$$

Aplicando o operador de perturbação para obtermos a energia de primeira ordem temos,

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0 | \mathcal{V} | \Psi_0 \rangle \quad (3.32)$$

Se somarmos as duas primeiras contribuições par a energia total temos,

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b} \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle = E(HF), \quad (3.33)$$

onde usamos a notação

$$\langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle = \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle. \quad (3.34)$$

Esse resultado é a energia de Hartree-Fock para o estado fundamental. Assim, de acordo com a MPPT o método de Hartree-Fock é correto até a primeira ordem, com as ordens superiores correspondendo a correlação eletrônica. O mesmo é válido para momentos de dipolo, densidade de carga e outras propriedades eletrônicas [94,95].

A correção de segunda ordem é dada por

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle \chi_a \chi_b | | \chi_r \chi_s \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}, \quad (3.35)$$

onde usamos os índices a e b para spin-orbitais ocupados e r e s para spin-orbitais desocupados.

O termo de segunda ordem, segundo Cremer e He [96], explica cerca de 70% da energia de correlação total de moléculas que não contêm átomos eletronegativos, e cerca de 95% da energia de correlação total para moléculas que contêm átomos eletronegativos, ligações múltiplas e metais de transição, isto é, moléculas com maior concentração de elétrons em regiões específicas. Desde 1990 a MPPT até a segunda ordem $[E_0^{(2)}]$, ou MP2, tem sido foco principal de desenvolvimento [95].

Neste trabalho de doutoramento utilizamos o método MP2 em diversas etapas de

cálculos quânticos para cálculo de geometrias mais estáveis e potencial eletrostático para gerar as cargas atômicas com o método CHELPG.

3.1.7 Teoria do Funcional de Densidade

Os métodos desenvolvidos sob o guarda-chuva da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) contribuíram para reduzir custos computacionais de cálculos de estrutura eletrônica de moléculas sem perda significativa de precisão em vários casos. Apresentaremos resumidamente nessa sessão aspectos essenciais dessa teoria que dispõe de abundante literatura. Uma abordagem mais detalhada é encontrada, por exemplo, no capítulo 3 da referência [97] e também na referência [85].

Os primeiros passos para a construção da teoria do funcional de densidade vieram com os trabalhos independentes de Thomas em 1927 e Fermi em 1928 sobre gás de elétrons [85]. Na aproximação de Thomas-Fermi, o potencial externo é escrito como um funcional da densidade eletrônica ρ do sistema. Mais tarde (1964), Hohenberg e Kohn [98] propoem os dois teoremas fundamentais da DFT.

Teorema 1. *O potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.*

Teorema 2. *A energia do estado fundamental $E[\rho]$ é mínima para a densidade ρ_0 exata. Ou seja, dada uma densidade ρ , teremos*

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] \quad (3.36)$$

Apesar da DFT estar fundamentada, só foi possível sua implementação computacional após o trabalho de Kohn e Sham [99], que formularam equações auto-consistentes conhecidas como equações de Kohn-Sham. Essas equações são resolvidas por métodos iterativos, de maneira análogas às equações de Hartree-Fock. Por meio delas pode-se obter a densidade eletrônica convergida do sistema e assim efetuar o cálculo das propriedades de interesse. A energia eletrônica total de um sistema com N elétrons pode ser escrita

como

$$E[\rho] = \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr, \quad (3.37)$$

onde Ψ é candidata a solução da equação de Schrödinger para o estado fundamental; T o termo de energia cinética dos elétrons; e V_e o operador de repulsão elétron-elétron. Kohn e Sham reescreveram a eq.(3.37) como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_a \rho_b}{|r_a - r_b|} dr_a dr_b + \int \rho(r) v(r) dr, \quad (3.38)$$

onde $T_s[\rho]$ é uma aproximação para o funcional de energia cinética, onde se considera um sistema de elétrons que não interagem entre si, e $E_{xc}[\rho]$ é o funcional de troca-correlação, responsável por descrever a interação elétron-elétron não-clássica. Para a resolução das equações de Kohn-Sham é necessária a escolha arbitrária de um funcional de troca-correlação, $E_{xc}[\rho]$. Há inúmeros modelos para $E_{xc}[\rho]$. Em alguns casos, os nomes desses modelos são dados pela combinação do nome do modelo do funcional de troca, $E_x[\rho]$, com o nome do modelo do funcional de correlação, $E_c[\rho]$. Por exemplo, o modelo ou método B3LYP é composto do modelo de correlação ‘LYP’, desenvolvido por Lee, Yang, e Parr [100, 101]. O modelo de troca do funcional B3LYP foi desenvolvido por Becke [102] e é composto por uma fração de troca de Hartree-Fock de 20%. Dessa forma, para utilizar o funcional B3LYP é necessário resolver inicialmente a equação de Schrödinger usando a aproximação de HF.

Objetivando detectar a influência do funcional utilizado nos cálculos das propriedades eletrônicas de sonda em misturas, utilizamos neste trabalho de doutoramento 3 tipos funcionais de densidade, B3LYP, BHandHLYP, e LC-PBE. Os dois primeiros se mostram bastante adequados ao estudo de moléculas orgânicas, segundo Yu e colaboradores [103]. Eles ressaltam especialmente o funcional BHandHLYP, que tem o modelo de troca desenvolvido usando 50% de troca de Hartree-Fock. O funcional LC-PBE, que inclui correção de longo-alcance de Hirao [104] ao funcional desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof [105, 106], também foi usado. Nesse funcional a fração de potencial de troca de

Hartree-Fock é nula.

3.1.8 Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo

Calcular o espectro de absorção eletrônica da QB e estudar o efeito de misturas de álcool-água sobre ele é um dos objetivos desse trabalho. Para esse cálculo utilizamos o formalismo da DFT dependente do tempo (TD-DFT), que, como mostraram Petersilka e colaboradores [107], pode ser usado para extrair as energias de excitação eletrônica de um dado sistema. Na referência [108] temos uma ótima revisão do formalismo TD-DFT, desde seus fundamentos teóricos a aplicações.

Resumidamente, o teorema central da TD-DFT mostra que há uma correspondência unívoca entre o potencial externo $v(r, t)$ e a densidade eletrônica $\rho(r, t)$ para um sistema de muitos corpos que evolui de um estado inicial bem definido [109]. Assim, obtendo-se a densidade eletrônica do sistema quântico, podemos por meio dela obter todas as outras propriedades que nos interessam. De posse do teorema central, também conhecido como teorema de Runge-Gross, é possível construir um esquema similar às equações de Kohn-Sham e resolvê-las iterativamente.

O formalismo TD-DFT provê maneiras de investigarmos processos de absorção de luz por sistemas moleculares [107, 110]. A Teoria de Resposta Linear é uma das metodologias para a obtenção das energias de transição para os estados excitados. Dada a função χ_s , que mede a mudança na densidade ($\delta\rho$) quando o sistema é perturbado por uma pequena variação no potencial externo (δv), teremos

$$\delta\rho = \chi_s(r, t)\delta v \quad (3.39)$$

A função χ_s é chamada de função de resposta linear da densidade do sistema. É possível escrever χ_s dependendo explicitamente da frequência ω do fóton absorvido. Os pólos de $\chi_s(\omega)$ são justamente as energias de excitação do sistema não perturbado [107, 108].

3.1.9 Modelo Contínuo Polarizável para Solventes

A interação com o meio solvente pode ter grande influência nas propriedades eletrônicas e estruturais de uma molécula. Essa influência é especialmente importante para solutos polares ou carregados. Por exemplo, o valor do momento de dipolo da molécula de acetona em água é cerca de 60% maior que o momento de dipolo calculado em fase gasosa [46]. O mesmo efeito de polarização também é observado na molécula de *orto*-betaína, molécula bastante estudada devido a sua alta sensibilidade ao efeito do solvente. Ela tem seu momento de dipolo acrescido de 75% quando o efeito do solvente água é incluído [67]. Sendo assim, quando queremos comparar os resultados de cálculos teóricos com medidas experimentais feitas em meio solvente é necessária a inclusão do efeito do solvente nos cálculos das propriedades.

O modelo contínuo polarizável (PCM) [111] provê uma maneira de incluir o efeito do solvente nos cálculos quânticos de propriedades do soluto. Nesse modelo, o solvente é tratado como um material dielétrico, caracterizado principalmente pela constante dielétrica ϵ . O soluto é inserido no meio dielétrico através de uma cavidade formada por esferas centradas nos átomos desse soluto com os raios de van der Waals acrescidos de cerca de 20% . A distribuição de cargas do soluto dentro da cavidade em um meio dielétrico induz um campo elétrico sobre o soluto como resposta a interação dos momentos de multipolos do soluto (principalmente do dipolo) com o meio. Esse campo é conhecido como campo de reação [112]. Em uma ilustração simples, a magnitude do campo de reação R produzido pelo dielétrico de constante ϵ em um soluto de momento de dipolo μ inserido numa cavidade esférica de raio a foi definido por Onsager como sendo

$$R = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \frac{\mu}{a^3}. \quad (3.40)$$

Esse campo de reação, devido à polarização da molécula, produz uma redistribuição de cargas no soluto que modifica seu dipolo e isso modifica a magnitude de R . Fazendo um procedimento autoconsistente chega-se a uma situação de equilíbrio entre a distribuição de cargas do soluto e ao campo de reação do solvente. Modelos com cavidades não-

esféricas que considerem outros termos do multipolo apresentam equações para R mais complicadas.

É possível assim, no modelo PCM, realizar um tratamento quântico das interações não específicas do soluto com o solvente. Os resultados são especialmente satisfatórios nesses casos, mas deixam a desejar quando, por exemplo, o soluto forma HB com o solvente.

Utilizamos em nosso trabalho o modelo PCM implementado no programa GAUSSIAN 03 [84].

3.1.10 Método CHELPG para Cálculo do Conjunto de Cargas Atômicas

Em simulações clássicas de sistemas moleculares usando mecânica molecular é preciso dispor da *carga atômica parcial* de cada átomo que compõe o sistema. Existem campos de força para diversos sistemas moleculares como por exemplo aminoácidos, bases nitrogenadas do DNA, água, álcoois e outros líquidos que obtêm essas cargas pontuais de forma a reproduzirem as propriedades eletrostáticas desses sistemas. O método CHELPG³ [113] é uma das maneiras de obtermos as cargas atômicas parciais de uma molécula. Ele é especialmente útil quando nos deparamos com moléculas não previamente parametrizadas, como no caso da sonda QB, estudada neste trabalho.

No método CHELPG, as cargas atômicas parciais são ajustadas para reproduzirem o potencial eletrostático da molécula num determinado número de pontos circundantes. Na primeira etapa do procedimento, define-se uma grade tridimensional, centrada na molécula, de pontos regularmente espaçados. Todos os pontos contidos no interior das esferas centradas nos átomos com o raio de van der Waals específico e diferente para cada átomo são descartados. Na segunda etapa o potencial eletrostático da molécula é calculado em cada ponto da grade. Em seguida, as cargas atômicas parciais são ajustadas, posicionadas nos núcleos atômicos, de modo a melhor reproduzir o potencial eletrostático. As cargas atômicas parciais obtidas em geral reproduzem com ótima precisão o momento de dipolo da molécula e todos os multipolos.

³do inglês, *CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method*.

O método CHELPG foi utilizado para obtenção das cargas atômicas parciais utilizadas para a sonda QB.

3.2 Dinâmica Molecular

3.2.1 Introdução

Muitos dos sistemas moleculares que são objetos de estudo por meio de modelagem molecular são demasiado grandes para serem tratados completamente com mecânica quântica. São exemplos desses sistemas: proteínas de membrana, enzimas, camadas lipídicas e também líquidos moleculares. Uma caixa cúbica com mil moléculas de água, por exemplo, contém dez mil elétrons e mesmo que alguns sejam ignorados com uso de métodos semi-empíricos a simulação quântica da ordem de nanosegundos ainda será computacionalmente custosa. Assim, a mecânica molecular emerge como uma solução prática e computacionalmente factível para sistemas maiores, produzindo resultados satisfatórios e muito mais rapidamente [112].

A mecânica molecular está fundamentada em alguns pressupostos. O primeiro deles é que se pode escrever a energia potencial do sistema molecular em termos das coordenadas nucleares do átomos. A expressão da energia potencial é modelada por funções relativamente simples que descrevem a vibração das ligações químicas, vibração angular, a torção das ligações e a interação eletrostática. O conjunto de parâmetros e formas funcionais usadas para descrever as interações que compõe um sistema molecular é conhecido como campo de força. O segundo pressuposto é o da transferibilidade de parâmetros, que permite que parâmetros desenvolvidos para um determinado conjunto de moléculas sejam utilizados para moléculas ou grupos atômicos, fora desse conjunto. Por exemplo, com base num banco de dados com a geometria de milhares de proteínas pode-se construir um campo de força que em princípio seja apto a descrever qualquer estrutura composta por aminoácidos. Nesse trabalho estamos interessados em campos de força desenvolvidos para sistemas líquidos, sendo assim optamos por utilizar o campo de força OPLS [114] (do inglês, *Optimized Potentials for Liquid Simulations*).

De forma geral, os ingredientes para execução de uma simulação por Dinâmica Molecular (DM) são:

- Configuração geométrica inicial do sistema molecular simulado.
- Campo de força para o sistema.
- Algoritmo para integração das equações de movimento.
- Passo δt e tempo total da simulação.
- Ensemble.
- Termostato e Barostato acoplados ao sistema.
- Correção de longo alcance.

A construção da configuração inicial foi feita usando o DICE [115], programa baseado no método Monte Carlo com algoritmo de Metropolis desenvolvido em nosso grupo de pesquisa. Com o DICE, facilmente podemos definir o número de moléculas de cada tipo que desejávamos ter numa caixa cúbica com a exemplificada na Figura 3.1, gerando uma configuração com as moléculas distribuídas aleatoriamente. Essa configuração aleatória foi submetida a uma primeira termalização, e então levada para a simulação por DM com uso do programa GROMACS [116, 117].

Nas próximas subseções vamos descrever brevemente alguns dos principais aspectos das nossas simulações realizadas por DM.

Figura 3.1: Caixa cúbica contendo moléculas de metanol e água.

3.2.2 Campo de Força

O campo de força OPLS foi desenvolvido por Jorgensen e colaboradores para líquidos orgânicos, com uso de 34 tipos diferentes de líquidos na parametrização inicial, incluindo álcoois. As principais propriedades utilizadas na parametrização foram conformação de equilíbrio, densidade, calor de vaporização e funções de distribuição radial de pares. Para os líquidos de metanol e 1-propanol, os dois álcoois que usamos nesta tese, o campo de força OPLS reproduz satisfatoriamente o calor de vaporização, com erros percentuais de 0.2% para o metanol e 4.4% para o 1-propanol; e a densidade, com erros percentuais de 0.8% para o metanol e 1.3% para o 1-propanol [114].

O campo de força OPLS é composto pelos seguintes termos:

- Potencial de vibração de ligação (1° vizinho):

$$V_{lig} = \sum_{\text{ligações}} K_r (r - r_0)^2, \quad (3.41)$$

onde K_r é a constante de força da ligação e r_0 é a distância de equilíbrio.

- Potencial de vibração angular (2° vizinho):

$$V_{ang} = \sum_{\text{ângulos}} K_{\theta}(\theta - \theta_0)^2, \quad (3.42)$$

onde K_{θ} é a constante de força angular e θ_0 é o ângulo de equilíbrio.

- Potencial para ângulos de torção (3° vizinho):

$$V_{tor} = \frac{v_1}{2}[1 + \cos(\phi + f_1)] + \frac{v_2}{2}[1 - \cos(2\phi + f_2)] + \frac{v_3}{2}[1 + \cos(3\phi + f_3)] \quad (3.43)$$

onde v_1 , v_2 e v_3 são as constantes torcionais e f_1 , f_2 e f_3 , as fases angulares, são nulas.

- Potencial de interações não-ligadas (além do 3° vizinho na mesma molécula ou em moléculas distintas):

$$V_{n-lig} = \sum_{i < j} f_{ij} \left[\frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \right] \quad (3.44)$$

onde $f_{ij} = 0.5$ para o 4° vizinho e 1.0 para os demais, q_i e q_j são as cargas atômicas. Os termos ϵ_{ij} e σ_{ij} os parâmetros do potencial Lennard-Jones, que podem ser obtidos dos parâmetros atômicos ϵ_{ii} e σ_{ii} , através da combinação geométrica $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$ e $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}$ ou combinação aritmética para σ_{ij} ⁴. No caso do campo de força OPLS, normalmente se usam combinações geométricas dos parâmetros atômicos.

Para a água, utilizamos os modelos SPC/E [118] e TIP4P [119]. O arquivo que contém as informações sobre o campo de força utilizado é chamado de arquivo de topologia. Para uma molécula de água (ver Figura 3.2), o arquivo de topologia usado no GROMACS tem a forma abaixo. O marcador “[atoms]” define a seção de informações sobre os átomos, como as cargas. Pela definição do tipo (“type”) de átomo o programa estabelece os parâmetros ϵ_{ii} e σ_{ii} usados para o átomo i . O marcador “[bonds]” define os valores de r_0 e a K_r

⁴Isto é:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$$

entre os átomos i e j , e similarmente o marcador “[angles]” define os valores de θ_0 e K_θ para os átomos i , j e k .

Figura 3.2: Geometria da molécula de água. Os rótulos nos átomos são definidos pelo campo de força SPC/E.

```
[ atoms ]
;  nr   type  resnr residue  atom   cgnr      charge      mass
   1  opls_116   1    SOL     OW      1     -0.8476
   2  opls_117   1    SOL     HW1      1      0.4238
   3  opls_117   1    SOL     HW2      1      0.4238

[ bonds ]
; i     j       funct      r0 [nm]      Kr [kJ/mol]
1     2         1         0.100     345000
1     3         1         0.100     345000

[ angles ]
; i     j       k       funct      theta_0    K_theta
2     1       3         1         109.47     383
```

Usamos o princípio da transferenciabilidade para a parametrização da QB. Com o auxílio do programa MKTOP [120] geramos a classificação inicial dos átomos, refinando em seguida com o objetivo de reproduzir com máxima precisão a geometria de equilíbrio da QB obtida por cálculos quânticos. Esse procedimento de refinamento será descrito na seção 5.2. O campo de força para a molécula de QB no formato do arquivo de topologia do GROMACS se encontra no Apêndice C. Uma boa parametrização é crucial, uma vez que o espectro eletrônico de absorção da molécula é fortemente afetado pela geometria.

3.2.3 Algoritmo de Integração Leap-Frog

Para a evolução temporal das posições e velocidades das partículas e para a geração da trajetória do sistema molecular usamos o algoritmo *leap-frog* [121], que é baseado na técnica de diferenças finitas. Como ponto de partida, assume-se uma posição $\mathbf{r}(t)$ de cada átomo. Conhecendo a posição é possível através do gradiente da energia potencial calcular a aceleração $\mathbf{a}(t)$ em cada átomo. Utilizando as definições de aceleração e velocidade através de limites:

$$\mathbf{a}(t) = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\mathbf{v}(t + \frac{\delta t}{2}) - \mathbf{v}(t - \frac{\delta t}{2})}{\delta t}, \text{ e} \quad (3.45)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{\delta t}{2}) = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t)}{\delta t}. \quad (3.46)$$

Reescrevendo essas equações chega-se nas seguintes equações:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t), \text{ e} \quad (3.47)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \mathbf{v}(t - \frac{1}{2} \delta t) + \delta t \mathbf{a}(t). \quad (3.48)$$

Daí, primeiro calculam-se as velocidades no tempo $t + \frac{1}{2} \delta t$ a partir da velocidade em $t - \frac{1}{2} \delta t$, e da aceleração $\mathbf{a}(t)$. Em seguida, com esses valores, obtém-se $\mathbf{r}(t + \delta t)$. Note que o valor da velocidade sempre é calculada em instante posterior ($t + \frac{1}{2} \delta t$) à posição, que por sua vez “pula” a velocidade e é calculada em $t + \delta t$, daí a nomenclatura *leap-frog*. A velocidade no instante t pode ser calculada pelo valor médio,

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2} \left[\mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) + \mathbf{v}(t - \frac{1}{2} \delta t) \right]. \quad (3.49)$$

Em nossas simulações por DM consideramos que inicialmente todos os átomos do sistema tinham velocidade zero.

3.2.4 Termostato

Na tentativa de realizar a dinâmica molecular de modo que reproduza melhor as condições experimentais do sistema em estudo precisamos manter constante a temperatura. Dentre as várias técnicas disponíveis para esse fim, usamos o termostato de Berendsen [122]. Esse termostato mimetiza o acoplamento do sistema molecular a um banho térmico em temperatura bem definida, que supre ou remove calor do sistema reescalando as velocidades das partículas durante a simulação de acordo com a diferença de temperatura entre o banho térmico (T_o) e o sistema (T) conforme a expressão:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(T_o - T)}{\tau_T}, \quad (3.50)$$

onde τ_T é o parâmetro que determina o grau de acoplamento entre o sistema e o banho térmico. Se o valor de τ_T é alto, o acoplamento será pequeno, e vice-versa. No programa GROMACS, por exemplo, o valor padrão para τ_T é de 0.1ps. Nesse método a temperatura do sistema se moverá exponencialmente em direção a T_0 . As velocidades das partículas, por sua vez, são reescaladas de v para λv usando

$$\lambda = \left[1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (3.51)$$

onde o intervalo δt é o passo da simulação. Para chegarmos na expressão da eq.(3.51) consideremos as energias cinéticas anterior e após ao reescalamento,

$$K_i = \frac{3}{2}NkT \text{ e } K_f = \frac{3}{2}NkT', \quad (3.52)$$

lembrando que

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow T = \frac{m}{3k}v^2 \quad (3.53)$$

e consequentemente

$$T' = \frac{m}{3k}\lambda^2v^2. \quad (3.54)$$

Teremos então a variação de energia cinética no reescalamento dada por

$$\Delta K = K_f - K_i = \frac{3}{2}k(\lambda^2 - 1)T. \quad (3.55)$$

Sabendo que a energia cinética é função de estado e portanto só depende da variação de T devemos ter

$$(\lambda^2 - 1)T = \Delta T. \quad (3.56)$$

Por outro lado, da relação de Berendsen do acoplamento fraco do banho térmico, onde a variação de temperatura do sistema tende à temperatura do banho de forma exponencial, segue que

$$\begin{aligned} \Delta T &= e^{-t/\tau_T} \\ T - T_0 &= e^{-t/\tau_T} \end{aligned} \quad (3.57)$$

Derivando (3.57) em relação ao tempo t temos

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= -\frac{1}{\tau_T}e^{-t/\tau_T} \\ \frac{dT}{dt} &= -\frac{1}{\tau_T}(T - T_0). \end{aligned} \quad (3.58)$$

Usando a aproximação

$$\frac{dT}{dt} \cong \frac{\delta T}{\delta t} \quad (3.59)$$

em substituição na eq.(3.57), obteremos

$$\delta T = \frac{\delta t}{\tau_T}(T_0 - T). \quad (3.60)$$

Usando esse resultado na eq.(3.56) ($\delta T \equiv \Delta T$) e isolando λ obtemos

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0 - T}{T} \right) \quad (3.61)$$

e por fim a eq.(3.51),

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)}.$$

3.2.5 Barostato

Nas simulações a pressão constante utilizamos o barostato de Berendsen [122]. Analogamente ao termostato de Berendsen, o barostato funciona como um ‘banho de pressão’ acoplado ao sistema, ajustando a pressão com o auxílio da expressão

$$\frac{dP}{dt} = \frac{(P_0 - P)}{\tau_p}, \quad (3.62)$$

onde temos a pressão desejada P_0 , e a pressão instantânea do sistema P , que é dada por

$$P = \frac{2}{3V}(T - \Xi). \quad (3.63)$$

Nessa equação V é o volume do sistema e Ξ o virial⁵.

Em cada passo δt o volume da caixa de simulação é reescalada por um fator μ , e as coordenadas por um fator $\mu^{1/3}$, onde

$$\mu = 1 - \frac{\Delta t}{3\tau_p} \beta_T [P_0 - P]. \quad (3.64)$$

Neste caso τ_p é o parâmetro que determina o grau de acoplamento entre o sistema e o ‘banho de pressão’ e β_T é a compressibilidade isotérmica do sistema.

3.2.6 Correção de Longo Alcance

As interações cuja influência é relevante mesmo a relativamente longas distâncias são chamadas de interações de longo alcance. No caso de um sistema molecular, essas interações são representadas pela interação coulombiana entre densidades de cargas localizadas nos

⁵O virial é definido como:

$$\Xi = \frac{1}{2} \sum_{i>j} \mathbf{f}(r_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij}$$

onde $\mathbf{f}(r_{ij})$ é a força entre partículas que distam $\mathbf{r}_{ij}$.

átomos. A energia eletrostática de um sistema com N partículas com condição periódica de contorno pode ser definida como

$$V_{ele} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}^*} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}, \quad (3.65)$$

onde a soma sobre $\mathbf{n}$ significa a soma sobre as cargas imagens nas caixas periódicas adjacentes à caixa de simulação. Nesse caso, para uma caixa cúbica, $\mathbf{n} = (n_x L, n_y L, n_z L)$, onde n_x , n_y e n_z são números inteiros e L a dimensão da caixa. O asterisco indica a omissão da soma para $i = j$ quando $\mathbf{n} = (0, 0, 0)$.

A soma na eq.(3.65) é condicionalmente convergente, contudo, bastante lenta. Na tentativa de tornar mais rápida a soma da eq.(3.65) para um sistema de cristais, Ewald [123], em 1921, a dividiu em três termos, realizando parte dos cálculos no espaço recíproco:

$$V_{ele} = V_{dir} + V_{rec} + V_0 \quad (3.66)$$

onde

$$V_{dir} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}^*} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\beta |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}, \quad (3.67)$$

$$V_{rec} = \frac{1}{2\pi L^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum_{\mathbf{m}^*} \frac{\exp(-(\pi \mathbf{m} / \beta)^2 + 2\pi i \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}_{ij})}{\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}} \quad (3.68)$$

e

$$V_0 = -\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (3.69)$$

Nessas equações temos β , o parâmetro que determina o peso relativo à soma no espaço direto (V_{dir}) e no espaço recíproco (V_{rec}) na taxa de convergência [124]. Crescer β significa tornar mais rápida a convergência da soma no espaço direto. A função $\text{erfc}(x)$ é a função erro complementar⁶ e o vetor $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$, onde m_x , m_y , m_z são números inteiros. Infelizmente, o custo computacional da soma no espaço cresce com N^2 ou $N^{3/2}$ quando

⁶Por definição:

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$$

se ajusta β para minimizar o esforço computacional. Esse custo se torna proibitivo para sistema onde $N > 10^4$.

O *particle-mesh* Ewald (PME) [124,125] é um método alternativo à soma de Ewald para interações de longo alcance. Esse método calcula V_{rec} indiretamente, aproximando a distribuição gaussiana de cargas proposta na eq.(3.68) numa grade de cargas através de uma interpolação com B-splines cardinais. Essa grade sofre então uma transformação de Fourier por meio do algoritmo de transformada rápida de Fourier tridimensional (3DFFT) e assim V_{rec} pode ser obtido numa única soma (detalhes na referência [125]).

O custo computacional do método PME cresce com $N \log N$, mais eficiente que a soma de Ewald e sem perda de precisão. Nesse trabalho utilizamos o método PME como implementado no programa GROMACS para a correção das interações de longo alcance.

3.2.7 Parâmetros das Simulações

Em todas as simulações com DM deste trabalho os seguintes parâmetros foram usados:

- Ensemble NPT, $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1\text{atm}$.
- $N = 1000$ moléculas de solvente nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água para as frações $X_W = \{0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0\}$.
- Programa Gromacs 4.5.4.
- Campos de força OPLS para os álcoois metanol e 1-propanol, e SPC/E, TIP4P para a água.
- Caixa cúbica periódica.
- Termostato e barostato de Berendsen.
- Algoritmo *particle-mesh* Ewald (PME) para correções das interações de longo alcance. O raio de corte varia dependendo da fração de água na mistura e do tipo de álcool.

- Passo de simulação $\delta t = 1\text{fs}$. O tempo total de simulação com o sistema em equilíbrio foi de 5ns para as misturas álcool-água e 20ns para a sonda nessas misturas.

Particularidades de cada simulação serão citadas nos capítulos de resultados. Temos no apêndice E um exemplo arquivo de entrada típico que define os parâmetros de uma simulação com DM no Gromacs.

3.3 Redes Complexas

3.3.1 Introdução

Redes complexas refere-se ao formalismo primariamente originado da teoria dos grafos e da física estatística, e desenvolvido para o estudo de sistemas de interesse científico que são compostos por componentes individuais ligados entre si de algum modo [126, 127]. Podem ser tratadas como redes complexas a *World Wide Web* [128], vista como uma rede de páginas na internet ligadas entre si por *links*; também circuitos eletrônicos [129] onde dispositivos eletrônicos (resistores, capacitores, diodos etc) estão ligados por conectores; sistemas biológicos [130] como redes metabólicas onde reagentes e produtos estão ligados por meio de uma reação química; e sistemas sociais com indivíduos que interagem de algum modo, como pesquisadores ligados pela colaboração na publicação de trabalhos científicos [131]. De modo geral numa rede temos os nós ou vértices e as ligações entre eles (ver exemplo na Figura 3.3). Essas redes não são organizadas de maneira aleatória, mas exibem, por exemplo, leis de distribuições do números de ligações por nó e formação de comunidades com maior número de ligações entre si, além de outras características que são notadas apenas quando se analisa o padrão de conexão entre os nós [132]. Esta é uma grande vantagem do formalismo de redes complexas: a abordagem do sistema como um todo ao invés do foco em seus componentes individuais. Tal abordagem permite a melhor compreensão do comportamento do sistema estudado.

Redes complexas também são aplicadas no estudo da rede de ligações de hidrogênio formada entre moléculas num sistema líquido [19, 21, 133, 134]. Nesta seção apresentaremos

Figura 3.3: Representação em grafos das redes de ligação de hidrogênio. Os círculos escuros representam as moléculas de 1-propanol e os círculos claros as moléculas de água.

o formalismo juntamente com as principais ferramentas que podem ser utilizadas para o estudos dessas redes.

3.3.2 Contagem das Ligações de Hidrogênio

Para definir a formação de ligações de hidrogênio (HB) entre duas moléculas recorremos ao critério geométrico [20, 63] estabelecendo valores de corte para a distância R_{OO} entre os átomos de oxigênios e o ângulo θ_{OOH} entre a reta que liga os átomos de oxigênio e a reta que liga o oxigênio doador ao seu átomo de hidrogênio (veja a Figura 3.4). Os valores escolhidos são para as interações solvente–solvente são $R_{OO} = 3.5\text{\AA}$ e $\theta_{OOH} = 40^\circ$, e para as interações soluto–solvente $R_{OO} = 3.3\text{\AA}$ e $\theta_{OOH} = 40^\circ$.

Figura 3.4: Ilustração de uma ligação de hidrogênio. Temos R_{OO} , a distância entre o oxigênio doador e o aceitador; R_{OH} a distância entre o oxigênio aceitador e o hidrogênio ligado ao oxigênio doador; e θ_{OOH} ângulo entre a reta que liga os átomos de oxigênio e a reta que liga o oxigênio doador ao seu átomo de hidrogênio.

3.3.3 Ferramentas Computacionais Utilizadas

Duas etapas foram necessárias para analisarmos as redes de ligação de hidrogênio em líquidos moleculares. Primeiro, realizamos uma alteração no código `gmx_hbond.c` pertencente ao pacote Gromacs [116, 117] para simulação de dinâmica molecular. Com essa alteração garantimos que ao rodarmos o programa de análise `g_hbond` um arquivo adicional fosse impresso (ver exemplo `hbnetwork.log`), informando quais moléculas se ligavam por meio de HB em cada configuração⁷ salva.

`hbnetwork.log` (exemplo de saída)

```
conf donor_label donor_id donor_atom    acceptor_label acceptor_id acceptor_atom
```

⁷Chamamos de configuração o arranjo espacial das moléculas contidas no líquido num determinado instante de tempo de simulação.

1	PrO	55	O2	SOL	519	OW
1	SOL	855	OW	PrO	451	O2
1	SOL	855	OW	PrO	277	O2
1	PrO	44	O2	SOL	588	OW
1	SOL	588	OW	SOL	621	OW

Na segunda etapa escrevemos um programa na linguagem *Python* que lesse o arquivo de saída (`hbnetwork.log`), construísse a rede de ligação de hidrogênio para cada configuração e calculasse suas propriedades. Esse código está no Apêndice G. Usamos como auxiliar no cálculo das propriedades da rede a biblioteca NetworkX [135] desenvolvida por Hagberg e colaboradores e que contém um grande número de métodos de fácil manuseio.

3.3.4 Propriedades Calculadas

Existe uma ampla variedade de medidas possíveis para a caracterização de redes complexas [132]. Dentre elas, escolhemos calcular aquelas que trariam informações relevantes na análise de redes de ligações de hidrogênio em misturas líquidas. As seguintes propriedades foram calculadas:

- Fração média de moléculas que formam pelo menos uma ligação de hidrogênio, f_m .
- Número médio de ligações de hidrogênio formadas por molécula, n_{HB} .
- Distribuição de probabilidade $P(n_{HB})$ de uma molécula formar $n_{HB} = 1, 2, 3..$ ligações de hidrogênio.
- Fração das moléculas de álcool (ROH) e água (W) em cada uma das associações possíveis por meio de ligação de hidrogênio: ROH–ROH, ROH–W e W–W.
- Fração média de moléculas que pertencem a maior componente (ou *cluster*), f_{gc} . Sendo que uma componente é definida como um conjunto de moléculas que formam ligações de hidrogênio entre si.
- Distribuição de probabilidade P_c de termos componentes com exatamente m_c moléculas, onde $m_c = 1, 2, 3,$

- Densidade da rede, d_r . Define-se d_r como a razão entre o número total de ligações contidas na rede e o número de ligações possíveis se cada molécula se ligasse a todas as outras.
- Coeficiente de *clustering* médio, C . Para cada molécula v que forma HB com um conjunto de moléculas $\Lambda_v = \{u, w, \dots\}$, define-se o coeficiente de *clustering* c_v como a razão entre o número de HB que as moléculas pertencentes à Λ_v formam entre si $n_{HB}(\Lambda_v)$, e o número total de possibilidades $n_{HB}(v)(n_{HB}(v) - 1)/2$. Isto é,

$$c_v = \frac{2n_{HB}(\Lambda_v)}{n_{HB}(v)(n_{HB}(v) - 1)}. \quad (3.70)$$

Para cada configuração molecular Γ_i selecionada para análise temos um coeficiente de *clustering* médio, C_i .

De modo geral, as propriedades citadas foram calculadas para cada uma das N configurações Γ_i salvas do sistema molecular e então tiveram sua média e desvio padrão calculados. Ou seja, sendo x uma propriedade média de rede complexa, calculamos seu valor final por meio de

$$x = \langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_I x_i = \frac{1}{N} \sum_I x(\Gamma_i), \quad (3.71)$$

onde $x(\Gamma_i)$ refere ao valor da propriedade na configuração Γ_i .

Para o cálculo das médias foram usadas 50 mil configurações. Cada uma salva a cada 100ps de simulação por DM. Esse intervalo foi escolhido de forma a ter uma baixa correlação estatística entre as configurações. A quantidade de configurações utilizadas, 50 mil, se mostrou suficiente para garantir a convergência de todas as propriedades calculadas. A convergência obtida é exemplificada na Figura 3.5a, onde vemos como os valores de C variam com o número de configurações incluídas na média. A partir de cerca de 3 mil configurações observamos uma convergência do valor da média. Também mostramos na Figura 3.5b a distribuição nos valores de C obtidos para cada configuração.

Detalhes sobre o formalismo de redes complexas podem ser encontrados nas Refs. [126] e [132] e também no livro de Newman [127].

(a)

(b)

Figura 3.5: Exemplo de convergência de C para o 1-propanol líquido, onde temos em (a) como os valores de C se deslocam para a média final com o aumento do número de configurações Γ usadas do cálculo da média, onde as barras de erro são dadas pelo desvio padrão. Também mostramos em (b) a distribuição dos valores de C .

4 | Resultados e Discussões sobre a Estrutura das Misturas Álcool-Água

Neste capítulo apresentaremos a primeira etapa do trabalho, onde realizamos simulações por DM para as misturas de metanol-água e 1-propanol-água em diferentes frações molares de água. Uma amostra representativa de configurações moleculares foram selecionadas das simulações por DM para análise usando o formalismo de redes complexas. Os resultados dessas análises são discutidos à luz de estudos experimentais de misturas bem como de outros estudos teóricos.

4.1 Introdução

As misturas água-álcool são compostas de protótipos básicos de moléculas capazes de formar HB. A molécula de metanol, por exemplo, contendo uma parte hidrofóbica (CH_3) e uma parte hidrofílica (OH), é o tipo mais simples de molécula anfipática. Realizamos simulações por DM para sete valores de fração molar da água, $X_W = \{0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0\}$. Uma vez que tanto a parametrização do metanol (OPLS [136]), quanto a parametrização da água (SPC/E [118], TIP4P [137]) foram feitos para os líquidos puros, é necessário verificar se tais parâmetros reproduzem medidas experimentais como a densidade das misturas e a distribuição radial de pares.

4.2 Simulação Computacional

A realização das simulações por DM para o estudo da estrutura das misturas de metanol-água e 1-propanol-água se deu com base nos seguintes parâmetros: Ensemble NPT, $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1\text{atm}$, $N = 1000$ moléculas de solvente nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água para as frações molares de água $X_W = \{0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0\}$; campos de força OPLS para os álcoois metanol e 1-propanol, e SPC/E, TIP4P para a água; moléculas definidas como flexíveis em todas as frações molares de água, exceto em água pura, onde restringimos os movimentos das ligações O-H por meio do método LINCS [138]; caixa cúbica periódica; termostato e barostato de Berendsen; algoritmo *particle-mesh* Ewald (PME) para correções das interações de longo alcance do potencial de Coulomb com raio de corte de $15\text{\AA}$, e; passo de simulação $\delta t = 1\text{fs}$, com tempo total de simulação de 5ns do sistema em equilíbrio.

Demais detalhes podem ser vistos no Apêndice E, onde apresentamos dados de um arquivo de entrada típico para a realização de uma simulação usando o Gromacs.

4.3 Densidade

Uma vez que os campos de força utilizados tanto para a água (modelos SPC/E [118] e TIP4P [137]) e para os álcoois (OPLS [136]) foram desenvolvidos para esses líquidos puros, é necessário verificar que seu uso em misturas reproduz bem a estrutura do líquido. Isso pode ser feito por meio da comparação das densidades obtidas nas simulações com os dados experimentais. A Figura 4.1 mostra o gráfico das densidades médias obtidas para cada valor de X_W nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. O desvio padrão em cada valor obtido por simulação é de aproximadamente 0.004 g/cm^3 , apenas 0.5% do valor da medida. Na Figura 4.1a vemos que as misturas de metanol-água com modelo de campo de força TIP4P para a água reproduzem melhor as densidades experimentais em comparação com o uso do modelo SPC/E. Assim, as simulações das misturas de 1-propanol-água foram realizadas utilizando apenas o modelo TIP4P para a água, onde vemos, na Figura 4.1b, que os resultados das densidades médias calculadas reproduzem bem os valores experimentais.

Com as densidades calculadas em concordância com os dados experimentais, podemos passar à etapa de análise da distribuição radial de pares entre os átomos de oxigênio nas misturas.

(a) MeOH-W

(b) 1-PrOH-W

Figura 4.1: Gráfico da densidade ρ das misturas de (a) metanol-água (MeOH-W) e (b) 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função da fração molar da água, X_w . Os círculos abertos são valores experimentais [139] (dados usados na ref. [36]) e os símbolos fechados foram obtidos em nossas simulações.

4.4 Distribuição Radial de Pares

A distribuição radial de pares (RDF, *Radial Distribution Function*) entre átomos é uma das maneiras que podemos usar para avaliar a estrutura das misturas de álcool-água com diferentes valores de X_W . Também é possível comparar os resultados obtidos da simulação com medidas experimentais de modo a verificar se a simulação das misturas está de acordo com os experimentos publicados na literatura.

A Figura 4.2 mostra a RDF entre os átomos de oxigênio dos álcoois nas misturas, onde Om denota o átomo de oxigênio do metanol, Op o átomo de oxigênio do 1-propanol e Ow o átomo de oxigênio da água. A distribuição Om–Om apresenta dois picos bem definidos, com o início do primeiro pico em 2.4Å e fim em torno de 3.3-3.6Å, com máximo em 2.8Å. Esse resultado está em acordo com medidas experimentais de estudo de difração de raios-X para metanol e etanol líquidos que mostram os átomos de oxigênio têm distância média de 2.7Å [29] e 2.8Å [31,32]. O segundo pico da distribuição Om–Om tem máximo em 4.7Å. Notamos que a estrutura dessa distribuição muda pouco com a variação de X_W , alterando de modo mais significativo apenas a intensidade do primeiro pico. A distribuição Op–Op difere da distribuição Om–Om principalmente por ter um primeiro pico mais saliente. Nas misturas de 1-propanol-água o primeiro pico se localiza entre 2.4-3.6Å, com máximo em 2.8Å. O segundo pico tem máximo em 4.7Å e é dois terços menor em intensidade que o segundo pico das misturas metanol-água.

A Figura 4.3 mostra a RDF do par Ow–Ow nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Em ambas as misturas o primeiro pico se localiza entre 2.4-3.4Å, com máximo em 2.8Å. Já o segundo pico das duas misturas têm máximo em torno de 4.4Å e se estende até 5.9Å com pequenas oscilações em torno desse valor nas diversas frações molares de água na mistura.

A Figura 4.4 mostra a RDF entre os pares Om–Ow e Op–Ow. Os dois primeiros picos se posicionaram de forma similar às distribuições anteriores. O primeiro pico se localiza entre 2.4-3.5Å, com máximo em 2.8Å, e o segundo pico termina em torno de até 5.9Å.

De forma geral, a variação de X_W influencia na intensidade dos primeiros picos das

distribuições, que é maior para menores frações molares de água. As localizações do primeiro e segundo picos se mantêm consideravelmente as mesmas com a variação de X_W .

(a) *MeOH-W* (b) *1-PrOH-W*

Figura 4.2: Gráfico da RDF entre os átomos de oxigênio (Om e Op) dos álcoois nas misturas de (a) metanol-água (MeOH-W) e (b) 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função da fração molar da água, X_W . Para $X_W = 1$ foi grafada a RDF dos átomos de oxigênio da água.

(a) *MeOH-W* (b) *1-PrOH-W*

Figura 4.3: Gráfico da RDF entre os átomos de oxigênio (Ow) das moléculas de água nas misturas de (a) metanol-água (MeOH-W) e (b) 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função da fração molar da água, X_w .

(a) *MeOH-W* (b) *1-PrOH-W*

Figura 4.4: Gráfico da RDF entre os átomos de oxigênio (Ow) das moléculas de água e os átomos de oxigênio dos álcoois nas misturas de (a) metanol-água (MeOH-W) e (b) 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função da fração molar da água, X_W .

4.5 Redes de Ligações de Hidrogênio

4.5.1 Introdução

O formalismo de redes complexas oferece ferramentas interessantes e não usuais para a caracterização da rede de ligações de hidrogênio em líquidos moleculares [126,132]. Nele cada molécula que forma HB é tratada como um vértice (ou nó) na rede e cada HB como uma ligação entre vértices (ver exemplos na Figura 4.5). Para citar alguns exemplos, esse formalismo tem sido aplicado na análise da rede de ligações de hidrogênio água e metanol por da Silva e colaboradores [21] e também para o estudo da formamida líquida e de misturas metanol-água por Bakó e colaboradores [19,133], trazendo novas informações sobre a estrutura de uma rede de HB. Na Figura 4.5 facilmente se vêem diferenças entre a rede de HB formada pela água em (a), e a rede formada pelo metanol em (b), que é muito menos interconectada. Nos perguntamos se é possível encontrar relações entre parâmetros facilmente calculáveis dessas redes complexas e as propriedades físicas das misturas de álcool-água. Assim, realizamos a análise das estruturas das redes de HB para nossas misturas metanol-água e 1-propanol-água e comparamos nossos resultados com dados experimentais, bem como com outros resultados teóricos.

Figura 4.5: Representação em grafos das redes de ligação de hidrogênio. Os círculos escuros representam as moléculas de álcool (metanol ou 1-propanol) e os círculos claros as moléculas de água. As linhas entre os pontos representam as HB formadas entre as moléculas.

4.5.2 Número de Ligações de Hidrogênio

Sendo uma das análises convencionalmente feitas e também uma das mais importantes, analisamos o número médio de HB formadas por cada molécula (n_{HB}) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Os resultados são mostrados nas Tabelas 4.1 e 4.2. Os álcoois puros, metanol e 1-propanol, formam aproximadamente 2 HB por molécula. Esses resultados estão em acordo com medidas experimentais de difração de raios-X para o metanol [29, 31, 32], que se encontram entre 1.6-2.0 HB por molécula. Ainda conforme nossos resultados, a água pura forma cerca de 4 HB, consistente com sua conhecida estrutura tetraédrica.

Tabela 4.1: Número médio de HB formadas por cada molécula de metanol [$n_{HB}(MeOH)$], de água [$n_{HB}(W)$] e a média total [n_{HB}] nas misturas de metanol-água; σ_p refere-se ao desvio padrão.

X_W	$n_{HB}(MeOH)$	σ_p	$n_{HB}(W)$	σ_p	n_{HB}	σ_p
0.0	1.95	0.01	-	-	1.95	0.01
0.2	2.08	0.02	3.33	0.05	2.33	0.02
0.4	2.21	0.02	3.48	0.03	2.71	0.02
0.5	2.27	0.03	3.55	0.03	2.91	0.02
0.6	2.34	0.03	3.64	0.03	3.12	0.02
0.8	2.50	0.05	3.80	0.02	3.54	0.02
1.0	-	-	3.94	0.03	3.94	0.03

Tabela 4.2: Número médio de HB formadas por cada molécula de 1-propanol [$n_{HB}(1-PrOH)$], de água [$n_{HB}(W)$] e a média total [n_{HB}] nas misturas de 1-propanol-água; σ_p refere-se ao desvio padrão.

X_W	$n_{HB}(1-PrOH)$	σ_p	$n_{HB}(W)$	σ_p	n_{HB}	σ_p
0.0	1.90	0.01	-	-	1.90	0.01
0.2	1.99	0.02	3.24	0.05	2.24	0.02
0.4	2.09	0.02	3.42	0.04	2.62	0.02
0.5	2.14	0.03	3.51	0.03	2.83	0.02
0.6	2.20	0.03	3.59	0.03	3.04	0.02
0.8	2.34	0.05	3.76	0.03	3.48	0.02
1.0	-	-	3.94	0.03	3.94	0.03

A variação de n_{HB} com X_W é linear para ambas as misturas (ver Figura 4.6), com coeficientes de correlação $r > 0.998$. Os valores de n_{HB} são ligeiramente maiores na mistura de metanol-água, algo possivelmente explicado pelo menor tamanho das moléculas de metanol e portanto menor ocorrência de impedimentos estéricos à formação de HB.

Avaliamos também o número médio de HB que uma molécula faz com outra de mesmo tipo, como metanol com metanol, água com água e 1-propanol com 1-propanol, e a formação de HB entre tipos diferentes, isto é, metanol com água e 1-propanol com água. Esses resultados estão na Tabela 4.3. A Figura 4.7 nos dá uma ideia clara de como a fração molar de água X_W afeta as interconexões. Nela vemos que os valores máximos de $n_{HB}(M-W)$ e $n_{HB}(P-W)$, referentes ao número médio de HB formadas entre as moléculas de álcool (metanol e 1-propanol) e água, ocorre quando $X_W \approx 0.5$. Comparando os dois gráficos na Figura 4.7, percebemos um comportamento bastante similar dos valores de $n_{HB}(A-B)$ com a variação de X_W . Discutiremos na seção 4.5.3 as relações entre a

Figura 4.6: Número médio de HB formadas por cada molécula (n_{HB}) nas misturas de metanol-água (MeOH-W) e 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função de X_W .

associação das moléculas que compõem as misturas e propriedades experimentais.

Tabela 4.3: Valores do número médio de HB formadas de acordo com o tipo de par ligado. Por exemplo, $n_{HB}(M-M)$ refere-se ao número médio de HB que uma molécula de metanol forma com outra molécula de metanol e $n_{HB}(M-W)$ o número médio de HB que moléculas de metanol e água formam entre si.

X_W	MeOH-W			1-PrOH-W		
	$n_{HB}(M-M)$	$n_{HB}(M-W)$	$n_{HB}(W-W)$	$n_{HB}(P-P)$	$n_{HB}(P-W)$	$n_{HB}(W-W)$
0.0	1.9	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0
0.2	1.2	1.0	0.2	1.1	0.9	0.2
0.4	0.6	1.4	0.7	0.6	1.3	0.7
0.5	0.4	1.5	1.1	0.4	1.3	1.1
0.6	0.3	1.3	1.5	0.3	1.2	1.5
0.8	0.1	0.9	2.6	0.1	0.8	2.6
1.0	0.0	0.0	3.9	0.0	0.0	3.9

As distribuições de ocorrências de n_{HB} nas moléculas das misturas pode ser vista da Figura 4.8. Percebemos nessa Figura que para $X_W \leq 0.4$ nas misturas de metanol-água e $X_W \leq 0.5$ nas misturas de 1-propanol-água as moléculas formam preferencialmente 2 HB. Esse valor favorece uma estrutura de rede do tipo cadeia, estrutura bem expressa nas representações de rede das Figuras 4.5b e 4.5c. Para os valores de $X_W \geq 0.6$ as moléculas formam preferencialmente 4 HB, favorecendo uma estrutura de rede tetraédrica

similares à estrutura de rede da Figura 4.5a. Resultados análogos para a distribuição de HB nas misturas de metanol-água foram obtidos por Bakó e colaboradores [19] e Silva e colaboradores [21].

(a) MeOH-W

(b) 1-PrOH-W

Figura 4.7: Gráficos dos valores do número médio de HB formadas de acordo com o tipo de par ligado. Por exemplo, $n_{HB}(M-M)$ refere-se ao número médio de HB que uma molécula de metanol forma com outra molécula de metanol e $n_{HB}(M-W)$ o número médio de HB que moléculas de metanol e água formam entre si.

(a) MeOH-W

(b) 1-PrOH-W

Figura 4.8: A distribuição de n_{HB} nas misturas de metanol-água (MeOH-W) e 1-propanol-água (1-PrOH-W).

4.5.3 Fração de Moléculas Conectadas

O aumento de X_W numa mistura faz crescer também a interconexão entre as moléculas. Podemos então nos perguntar qual a fração de moléculas nas misturas simuladas que não formam nenhuma HB (f_u). A resposta a essa questão é apresentada na Tabela 4.4, onde vemos que é uma pequena minoria a porção de moléculas que não formam sequer uma HB. A maior fração de moléculas não conectadas ocorre em 1-propanol puro, sendo de apenas 2.2%. Imediatamente abaixo temos a mistura de 1-propanol-água ($X_W = 0.2$) e o metanol puro, com cerca de 1.2% das moléculas não participando de ao menos uma HB. Em outro trabalho, Jorgensen [30], por meio de simulações MC, afirma que 2.5% das moléculas em metanol puro estão desconectadas. Com o aumento de X_W nas misturas o valor de f_u decresce rapidamente até que todas as moléculas formem ao menos uma HB. Esse comportamento pode ser visto facilmente na Figura 4.9.

Tabela 4.4: Fração média de moléculas que não formam HB (f_u) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água; σ_p refere-se ao desvio padrão.

X_W	MeOH-W		1-PrOH-W	
	f_u	σ_p	f_u	σ_p
0.0	0.012	0.004	0.022	0.005
0.2	0.006	0.002	0.012	0.004
0.4	0.002	0.002	0.006	0.003
0.5	0.001	0.001	0.004	0.002
0.6	0.001	0.001	0.003	0.002
0.8	0.000	0.000	0.001	0.001
1.0	0.000	0.000	0.000	0.000

Algumas questões emergem da análise da fração de moléculas conectadas por HB. Se, por exemplo, tivermos metade de álcool e de água numa mistura, que parcela de moléculas de álcool formará HB com outras moléculas de álcool? Que parcela das moléculas de álcool formará HB com moléculas de água? Fizemos a análise das misturas para responder essas questões, identificando, do número total de HB formadas nas configurações geradas analisadas: (1) a fração média de HB formadas entre as moléculas do álcool ($X_{\text{ROH-ROH}}$); (2) a fração média de HB formadas entre moléculas de álcool e água ($X_{\text{ROH-W}}$); e (3) a fração média de HB formadas entre moléculas de água ($X_{\text{W-W}}$). Esses resultados são

Figura 4.9: Fração média de moléculas que não formam HB (f_u) nas misturas de metanol-água (MeOH-W) e 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função de X_W .

mostrados nas Tabelas 4.5 e 4.6 e na Figura 4.10. Também calculamos a segregação química, parâmetro comumente utilizado no estudo de *clusters* metálicos [140, 141] e aqui denotado por ζ , definido como

$$\zeta = X_{W-W} + X_{ROH-ROH} - X_{ROH-W}. \quad (4.1)$$

O valor de ζ é máximo (≈ 1) quando o termo de interação entre os dois tipos de componentes da mistura (X_{ROH-W}) é o mínimo possível, indicando a máxima segregação do sistema binário. De outra forma, quanto menor for o valor de ζ maior será o grau de mistura dos componentes do sistema.

Tabela 4.5: Valores de $X_{MeOH-MeOH}$, X_{MeOH-W} e X_{W-W} , onde σ_p é o desvio padrão respectivo. Também mostramos os valores do parâmetro de segregação química ζ .

X_W	$X_{MeOH-MeOH}$	σ_p	X_{MeOH-W}	σ_p	X_{W-W}	σ_p	ζ
0.0	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.00
0.2	0.497	0.008	0.432	0.012	0.071	0.006	0.14
0.4	0.224	0.008	0.526	0.013	0.250	0.008	-0.05
0.5	0.140	0.007	0.499	0.012	0.361	0.007	0.00
0.6	0.084	0.006	0.432	0.011	0.484	0.007	0.14
0.8	0.018	0.003	0.246	0.006	0.736	0.005	0.51
1.0	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	1.00

Tabela 4.6: Valores de $X_{1-\text{PrOH}-1-\text{PrOH}}$, $X_{1-\text{PrOH}-\text{W}}$ e $X_{\text{W}-\text{W}}$, onde σ_p é o desvio padrão respectivo. Também mostramos os valores do parâmetro de segregação química ζ .

X_W	$X_{1-\text{PrOH}-1-\text{PrOH}}$	σ_p	$X_{1-\text{PrOH}-\text{W}}$	σ_p	$X_{\text{W}-\text{W}}$	σ_p	ζ
0.0	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.00
0.2	0.499	0.008	0.417	0.012	0.084	0.007	0.17
0.4	0.228	0.008	0.496	0.015	0.276	0.009	0.01
0.5	0.146	0.007	0.463	0.014	0.391	0.009	0.07
0.6	0.087	0.006	0.403	0.012	0.510	0.008	0.19
0.8	0.020	0.003	0.228	0.007	0.752	0.005	0.54
1.0	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	1.00

Os resultados da análise das misturas mostram que com 20% de água já temos bastante associação entre as moléculas de álcool e as moléculas de água (veja o gráfico $\zeta \times X_W$ na Figura 4.11), com máximo de associação ocorrendo em $X_W = 0.4$ para ambas as misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Medidas experimentais de associação em misturas de metanol-água feitas por Katz e colaboradores [142] exibem um comportamento bastante similar ao obtido por nossa análise (ver Figura 4.12a em comparação com a Figura 4.10a). Adicionalmente, medidas do excesso de energia livre de Gibbs (ΔG^E)¹ realizadas por Lama e Lu [143] para misturas de metanol-água e 1-propanol-água apresentam máximo na mesma região onde a associação entre as moléculas de álcool e água é maior, a saber, em $X_W \approx 0.5$ e $X_W \approx 0.4$ respectivamente (ver Figura 4.12b). Outras medidas de ΔG^E realizadas por Sato e colaboradores [3, 5] para misturas de metanol-água e 1-propanol-água (ver Figura 4.13) indicam a mesma tendência, porém com valor máximo menos definido. Diversos efeitos têm influência nas propriedades termodinâmicas citadas, uma delas seria a inter-associação entre moléculas de álcool e água, que força a quebra de HB entre as moléculas de água, causando a diminuição da entropia do sistema [2].

¹Definida como a diferença entre a energia livre da mistura e a energia livre se a mistura tivesse um comportamento ideal:

$$\Delta G^E = \Delta_{\text{mix}} G - \Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}}.$$

(a) MeOH-W

(b) 1-PrOH-W

Figura 4.10: Gráfico de $X_{\text{ROH-ROH}}$, $X_{\text{ROH-W}}$ e $X_{\text{W-W}}$ em função de X_W .

Figura 4.11: Valores do parâmetro de segregação $zeta$, para as misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W .

Figura 4.12: Em (a) temos um gráfico extraído da Ref. [142], onde o percentual de associação entre as moléculas de metanol, água, e metanol-água em função da concentração de metanol, também em unidades de % (v/v), unidade diferente de fração molar. Em (b) temos o gráfico extraído da Ref. [143] para o excesso de energia livre de Gibbs (ΔG^E) em unidades de cal.g/mol, em função da fração molar do álcool ($X_A = 1 - X_W$) para misturas de metanol-água (linha pontilhada), etanol-água (quadrado), 1-propanol-água (círculo fechado) e 2-propanol-água (linha tracejada).

Figura 4.13: Gráfico extraído da Ref. [5] mostra a variação do excesso de energia livre de Gibbs (ΔG^E), excesso de entalpia (ΔH^E) e do excesso de entropia ($T\Delta S^E$) em função da fração molar do álcool (X) para misturas de metanol-água (quadrado aberto), etanol-água (círculo com borda fina) e 1-propanol-água (círculo com borda mais grossa).

4.5.4 Agrupamento de Moléculas

4.5.4.1 Maior Componente

Podemos encontrar moléculas num líquido formando componentes (ou *clusters*) de diferentes tamanhos por meio de HB, ou seja, moléculas formando vários grupos que estão ligadas por HB entre si. Na representação da Figura 4.14 ilustramos a formação de componentes com 2 moléculas ligadas, com 3, 4 e assim por diante até a maior componente. Na Figura 4.5, por exemplo, comparando o 1-propanol puro (Figura 4.5c) com a água (Figura 4.5a) percebemos que há um número muito maior de componentes no álcool enquanto que na água há maior percolação, formando uma grande componente. Nos interessamos então em verificar como os valores de X_W influenciam na fração de moléculas que pertence à maior componente das configurações obtidas da simulação. Para isso, analisamos a fração média de moléculas contidas na maior componente (f_{gc}) nas configurações selecionadas (ver Tabela 4.7). Na Figura 4.15 mostramos a variação de f_{gc} em função de X_W .

Para o metanol puro temos em média aproximadamente 20% de moléculas na maior componente, enquanto que para o 1-propanol esse valor é de aproximadamente 10%. Quando apenas 20% de água é adicionada, temos mais de 98% das moléculas pertencendo à maior componente, o que mostra a alta capacidade de percolação que a água proporciona à mistura. Esse rápido aumento de f_{gc} para um pequeno aumento no valor de X_W pode ajudar a entender os mecanismos que levam a um máximo da absorção e velocidade do som num meio (medidas experimentais mostradas na Figura 1.1). Como citamos na introdução, segundo Roehner [6,7], a formação de grandes aglomerados faz crescer o efeito da inércia e reduz a velocidade do som. Por outro lado, o aumento da concentração de água numa mistura aumenta a força das interações intermoleculares e facilitaria a transmissão do som de uma camada, aumentando a velocidade do som. Assim, podemos supor que o crescimento da velocidade do som esperado pelo aumento da concentração de água é até certo ponto freado pela formação de grandes componentes, atingindo o máximo apenas após um aumento significativo dessa concentração ($X_W \geq 0.8$).

Na literatura há evidências de segregação molecular [11–13], isto é, evidências da for-

Figura 4.14: Representação esquemática da estrutura de uma rede de ligações de hidrogênio, onde em destaque estão as componentes (ou clusters) formados, com a maior componente destacada com sombreamento mais escuro.

mação de domínios de álcool e domínios de água em misturas. Diante disso, investigamos o número de moléculas contidas nas componentes formadas apenas por moléculas de álcool, ou apenas por moléculas de água, onde analisamos nas redes de HB das misturas o tamanho das maiores componentes formadas apenas por um tipo de molécula. Os resultados estão na Tabela 4.8, onde s_{gc} é o número de moléculas contido na maior componente, e $\%s_{gc}$ o percentual de moléculas do tipo A (MeOH, 1-PrOH ou W) na mistura que pertence a essa maior componente. Para $X_W = 0.4$, por exemplo, temos em média 13 moléculas de metanol na maior componente de um total de 600 moléculas de metanol usadas na simulação. Isso significa que 2.1% delas estão na maior componente. Percentual similar ocorre para X_W igual a 0.5, 0.6 e 0.8, indicando que a dissolução do metanol em água teremos sempre em torno de 2% das moléculas de metanol na maior componente. Comportamento análogo ocorre também com os maiores componentes formados apenas por moléculas de 1-propanol, que para $X_W \geq 0.2$ exibem valores percentuais de s_{gc} iguais a 2.9%, 2.0%,

Tabela 4.7: Fração média de moléculas contidas na maior componente (f_{gc}) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água; σ_p refere-se ao desvio padrão.

X_W	MeOH-W		1-PrOH-W	
	f_{gc}	σ_p	f_{gc}	σ_p
0.0	0.1964	0.0761	0.0956	0.0333
0.2	0.9828	0.0078	0.9221	0.0283
0.4	0.9966	0.0024	0.9841	0.0081
0.5	0.9983	0.0015	0.9913	0.0050
0.6	0.9992	0.0010	0.9959	0.0028
0.8	0.9998	0.0004	0.9993	0.0010
1.0	1.0000	0.0002	1.0000	0.0002

Figura 4.15: Fração média de moléculas contidas na maior componente (f_{gc}) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W .

2.0%, 1.9% e 2.0%. Esses dados indicam que há um limite para a capacidade da água de dissolver as moléculas de metanol e 1-propanol e que para misturas ricas em água teremos aproximadamente 2% das moléculas desses álcoois formando as maiores componentes.

Tabela 4.8: Valores do tamanho médio da maior componente (s_{gc}) em termos do número de moléculas que a compõe, e de σ_p , o desvio padrão.

X_W	MeOH-W						1PrOH-W					
	MeOH			W			1-PrOH			W		
	s_{gc}	σ_p	% s_{gc}	s_{gc}	σ_p	% s_{gc}	s_{gc}	σ_p	% s_{gc}	s_{gc}	σ_p	% s_{gc}
0.0	196	76	19.6	0	0	-	96	33	9.6	0	0	-
0.2	27	7	3.4	9	2	4.6	23	6	2.9	12	4	5.9
0.4	13	3	2.1	78	35	19.6	12	3	2.0	67	26	16.6
0.5	9	2	1.8	378	48	75.5	10	2	2.0	268	73	53.7
0.6	7	2	1.8	574	9	95.6	8	2	1.9	545	23	90.8
0.8	4	1	2.0	799	1	99.8	4	1	2.0	797	2	99.6
1.0	0	0	-	1000	0	100.0	0	0	-	1000	0	100.0

4.5.4.2 Distribuição de Componentes

Além da maior componente, podemos de forma mais geral analisar a distribuição de componentes com exatamente m_c moléculas que aparecem nas misturas. Denotemos por $P_c(m_c)$ essas distribuições. Os resultados de nossa análise podem ser vistos na Figura 4.16, e a partir dela podemos dividir as distribuições em dois grupos:

- (1) distribuição de componentes contendo poucas moléculas ($m_c < 200$) e;
- (2) distribuição de componentes contendo muitas moléculas ($m_c > 900$).

A Figura 4.17 mostra em destaque a distribuição de componentes com poucas moléculas, onde vemos um comportamento típico de lei de potência, da forma

$$P_c \sim m_c^{-\gamma}. \quad (4.2)$$

Para o metanol puro, por exemplo, temos $P_c \sim m_c^{-1.67}$ com coeficiente de correlação $r = 0.99$. Os valores de γ para todas as frações molares de água se encontram na Tabela 4.9, salientando que quanto maior for X_W , menor é a ocorrência de componentes com poucas moléculas. Esse comportamento é esperado visto que, como observado anteriormente, já para $X_W \geq 0.2$ temos mais de 98% das moléculas pertencendo à maior componente. As moléculas fora dessa grande componente se distribuem em componentes de 2, 3, ..., m_c moléculas. Os menores valores de γ nas misturas de 1-propanol-água indica que

(a) *MeOH-W* (b) *1-PrOH-W***Figura 4.16:** Distribuição P_c de componentes com m_c moléculas.

componentes de poucas moléculas são mais frequentes em comparação a frequência dessas componentes nas misturas de metanol-água.

A distribuição de componentes com muitas moléculas não exhibe um comportamento bem definido (ver Figura 4.18). Para $X_W = 0.2$ temos P_c dispersa em todo o gráfico. Demais distribuições se situam próximas ao valor máximo de 1000 moléculas por componente.

Na Tabela 4.10 mostramos o percentual de componentes para intervalos ($2 \leq m_c \leq 100$) e ($m_c > 900$) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Exceto para os álcoois

Tabela 4.9: Valores do expoente γ e do coeficiente de correlação r para a distribuição $P_c \sim m_c^{-\gamma}$ em cada fração molar de água X_W nas misturas metanol-água (MeOH-W) e 1-propanol-água (1-PrOH-W). Para $X_W = 1.0$ não há pontos suficientes para a realização do ajuste da curva de lei de potência.

X_W	MeOH-W		1-PrOH-W	
	γ	r	γ	r
0.0	1.67	0.99	2.67	0.96
0.2	4.54	0.97	3.50	0.98
0.4	5.07	0.99	3.91	0.98
0.5	5.46	0.99	3.83	0.97
0.6	5.26	1.00	4.55	0.97
0.8	6.26	1.00	5.53	0.99
1.0	-	-	-	-

puros e para a mistura 1-propanol-água com X_W de 0.2 todos os componentes se situam nesses dois intervalos. Também aqui vemos que as redes de HB nas misturas de metanol-água percolam com maior amplitude com o aumento de X_W que nas misturas de 1-propanol-água. Por exemplo, para $X_W = 0.5$ apenas 7.98% das componentes nas misturas de metanol-água tem $m_c \leq 100$, em contrapartida, para misturas de 1-propanol-água esse percentual é significativamente maior, de 45.38%.

Tabela 4.10: Somatória do percentual de componentes nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água para os intervalos $2 \leq m_c \leq 100$ e $m_c > 900$.

X_W	$\sum_{m_c} P_c(m_c)$						[%]
	MeOH-W			1-PrOH-W			
	$2 \leq m_c \leq 100$	$m_c > 900$	total	$2 \leq m_c \leq 100$	$m_c > 900$	total	
0.0	95.10	0.00	95.10	99.41	0.00	99.41	
0.2	70.69	29.31	100.00	91.33	7.41	98.73	
0.4	20.84	79.16	100.00	64.58	35.42	100.00	
0.5	7.98	92.02	100.00	45.38	54.62	100.00	
0.6	2.65	97.35	100.00	22.94	77.06	100.00	
0.8	0.16	99.84	100.00	2.60	97.39	100.00	
1.0	0.01	99.99	100.00	0.01	99.99	100.00

(a) *MeOH-W* (b) *1-PrOH-W***Figura 4.17:** Distribuição P_c de componentes m_c moléculas, para $m_c < 200$.

(a) *MeOH-W* (b) *1-PrOH-W***Figura 4.18:** Distribuição P_c de componentes m_c moléculas, para $m_c > 900$.

4.5.5 Interconectividade

4.5.5.1 Densidade de Rede

Analizamos a densidade da rede de ligações de hidrogênio nas misturas. A densidade de rede (d_r) é definida como a razão entre o número de ligações contidas na rede e o número de ligações possíveis se cada molécula se ligasse a todas as outras. Os resultados são mostrados na Tabela 4.11 e na Figura 4.19. Podemos ver que, assim como n_{HB} (seção 4.5.2), o comportamento de d_r em relação a X_W é linear, com coeficiente de correlação $r > 0.99$ para ambas as misturas.

Tabela 4.11: Densidade da rede de HB, d_r [$\times 10^{-3}$] nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água; σ_p é o desvio padrão.

X_W	MeOH-W		1-PrOH-W	
	d_r	σ_p	d_r	σ_p
0.0	1.97	0.02	1.94	0.02
0.2	2.34	0.02	2.27	0.02
0.4	2.72	0.02	2.64	0.02
0.5	2.92	0.02	2.84	0.02
0.6	3.12	0.02	3.05	0.02
0.8	3.54	0.02	3.49	0.02
1.0	3.95	0.03	3.95	0.03

Figura 4.19: Densidade da rede de ligações de hidrogênio (d_r) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W .

4.5.5.2 Coeficiente de Clustering Médio

O coeficiente de *clustering* mede, nesse contexto, a probabilidade de que duas moléculas ligadas a uma terceira estejam ligadas entre si, isto é, a probabilidade de formação de triângulos na rede de HB. Ao calcularmos o coeficiente de *clustering* relativo a cada molécula podemos obter a média global da rede, o coeficiente médio de *clustering* (C). Calculamos os valores de C para cada fração molar de água nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.12 e Figura 4.20.

Tabela 4.12: Coeficiente de *clustering* médio C [$\times 10^{-3}$] da rede de HB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água; σ_p é o desvio padrão.

X_W	MeOH-W		1-PrOH-W	
	C	σ_p	C	σ_p
0.0	10.0	3.9	8.1	3.9
0.2	14.0	4.0	18.0	4.8
0.4	19.0	4.1	24.0	5.0
0.5	20.0	4.0	26.0	4.9
0.6	21.0	3.9	26.0	4.6
0.8	23.0	3.6	25.0	4.0
1.0	29.0	3.6	29.0	3.6

Figura 4.20: Coeficiente de clustering médio da rede de ligações de hidrogênio (C) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W .

O gráfico mostra que C exibi um comportamento que foge à linearidade para misturas

de 1-propanol-água. Quando calculamos os coeficientes de correlação entre C e X_W para as misturas metanol-água obtemos $r = 0.99$. Por outro lado, para misturas de 1-propanol-água temos $r = 0.88$. Exceto nos álcoois puros, os valores de C para as misturas de 1-propanol-água são maiores que os valores para as misturas de metanol-água. Descobrimos o que causa essa diferença quando, assim como fizemos na análise de s_{gc} (ver seção 4.5.4.1), olhamos separadamente nas misturas as redes de HB formadas só por moléculas de álcool ou só por moléculas de água. Quando calculamos os valores de C para essas redes fica claro onde ocorre a diferença de comportamento. Os resultados estão na Tabela 4.13 e na Figura 4.21.

Tabela 4.13: Coeficiente de *clustering* médio (C) [$\times 10^{-3}$] da rede de HB apenas com moléculas de álcool (MeOH e 1-PrOH) ou apenas com moléculas de água (W) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água; σ_p refere-se ao desvio padrão.

X_W	MeOH-W				1PrOH-W			
	C_{MeOH}	σ_p	C_W	σ_p	$C_{\text{1-PrOH}}$	σ_p	C_W	σ_p
0.0	10.4	3.9	0.0	0.0	8.1	3.9	0.0	0.0
0.2	10.4	5.3	8.1	12.4	7.9	4.9	19.4	18.2
0.4	9.7	7.1	15.3	8.4	7.2	6.3	26.7	11.1
0.5	8.9	8.2	18.0	7.3	6.4	7.1	27.7	8.9
0.6	7.7	9.6	19.6	6.1	5.6	8.2	27.3	7.3
0.8	4.1	1.5	21.3	4.4	3.6	12.6	25.0	4.9
1.0	0.0	0.0	29.2	3.6	0.0	0.0	29.2	3.6

Para as redes de HB formadas pelos álcoois metanol e 1-propanol os valores C_{ROH} são menores e se assemelham (ver Figura 4.21a). Por outro lado, as redes formadas pelas moléculas de água tem valores C_W significativamente maiores nas misturas de 1-propanol-água (ver Figura 4.21b). Graficamente isso quer dizer que as redes de HB formadas pela água nas misturas de 1-propanol-água são emaranhadas de uma forma mais próxima, mais fechada. Exemplificamos na Figura 4.22 as redes formadas apenas pelas moléculas de álcool ou apenas pelas moléculas de água para $X_W = 0.5$, onde escolhemos mostrar configurações cujo valor C_i fosse igual ao valor médio C para cada rede de HB. O maior valor de C_W nas redes de HB formada pelas moléculas de água nas misturas de 1-propanol-água pode ter origem no impedimento estérico causado pela cauda carbônica das moléculas de 1-propanol, confinando assim as moléculas de água em espaços menores. Isso facilita

a formação de triângulos na rede de HB entre as moléculas de água.

Sato e Chiba [5] realizaram medidas do tempo de relaxação dielétrica em misturas de 1-propanol-água com o intuito de calcular o excesso de entalpia ΔH^E , entropia ΔS^E e energia livre ΔG^E . Seus resultados mostram que há uma diferença entre estruturas das misturas na região abaixo e superior à $X_W \sim 0.55$, e afirmam que essa diferença ocorre porque na região com menor concentração de água não há moléculas de água suficientes para estabilizar as cadeias formadas por moléculas de 1-propanol. Segundo eles, essa estabilização se daria por meio da ‘hidratação hidrofóbica’, que ocorre quando moléculas de água formam uma rede ao redor de moléculas hidrofóbicas. No gráfico da Figura 4.20 há uma quebra no comportamento linear de C aproximadamente quando $X_W > 0.5$. Assim, podemos especular que a mudança no comportamento de C com X_W contribua para o efeito de hidratação hidrofóbica. Para misturas de metanol-água [3] esse efeito ocorreria acentuadamente quando $X_W > 0.7$.

(a) ROH

(b) W

Figura 4.21: Gráficos do coeficiente de *clustering* médio (C) [$\times 10^{-3}$] da rede de HB apenas com moléculas de álcool (MeOH e 1-PrOH) ou apenas com moléculas de água (W) nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água.

Figura 4.22: Representação da rede de HB formadas em misturas com $X_W = 0.5$ para uma configuração i , e respectivo valor do coeficiente de *clustering* médio C_i , com: (a) apenas com as moléculas de MeOH, ou (b) apenas moléculas de W numa mistura MeOH-W; (c) apenas as moléculas de 1-PrOH, ou (d) apenas as moléculas de W numa mistura 1-PrOH-W.

5 | Resultados e Discussões sobre o Efeito do Solvente de Misturas Álcool–Água

Neste capítulo apresentaremos a segunda etapa do trabalho, onde estudamos o efeito das misturas de metanol–água e 1-propanol–água nas propriedades eletrônicas da QB. Discutimos a metodologia utilizada para definir os parâmetros geométricos dessa molécula e também o conjunto de cargas atômicas polarizadas para cada composição de mistura álcool–água. Uma vez parametrizada, simulamos a QB em misturas de metanol–água e 1-propanol–água em diferentes frações de água. Amostras representativas de configurações foram selecionadas para os cálculos de propriedades eletrônicas e magnéticas da QB usando diferentes métodos quânticos. Os resultados obtidos são analisados e discutidos à luz da literatura e dados experimentais.

5.1 Introdução

Visto que a solvatação preferencial desempenha grande influência sobre as propriedades de uma sonda, queremos nesse etapa do trabalho investigar de que maneira uma mistura pode influenciar nessas propriedades. Para isso, estudamos a molécula de QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Os aspectos que investigamos foram: (a) o papel da polarização eletrônica do soluto na presença de um meio heterogêneo; (b) a solvatação do soluto e; (c) o efeito do meio heterogêneo nas propriedades eletrônicas e magnéticas do soluto.

5.2 Parametrização do Campo de Força para a Sonda

5.2.1 O Problema da Transferência de Parâmetros

Chamamos de campos de força o conjunto de funções e parâmetros empíricos que descrevem as interações intramoleculares e intermoleculares. Os parâmetros intramoleculares dos campos de força descrevem a geometria da molécula e suas deformações, os parâmetros intermoleculares descrevem as interações de médio e curto alcance, por exemplo através do potencial de Lennard-Jones, e as interações eletrostáticas, ditas de longo alcance, através do potencial de Coulomb como mostramos na seção 3.2. Os campos de força existentes foram em sua maioria construídos para descreverem solventes e o comportamento de aminoácidos, bases nucleotídicas, açúcares, álcoois, em suma, moléculas de interesse biológico ou que contêm as principais funções orgânicas (cetona, éter, éster, aldeído, amina, ...). Moléculas fora desse conjunto raramente têm parametrização provida pelos campos de força existentes, tornando necessário valer-se do princípio da transferenciabilidade de parâmetros, em que supomos que grupos similares têm parametrização igual. Em alguns casos é mesmo necessário o uso de cálculos quânticos para estimar constantes de força de ligação, da vibração angular ou os coeficientes do potencial de torção angular. Sondas solvatocrômicas têm, em especial, propriedades eletrônicas altamente sensíveis às mudanças na geometria da molécula. Essa sensibilidade faz com que uma parametrização

precisa seja essencial, uma vez que as configurações geradas na simulação por DM serão posteriormente usadas em cálculos quânticos de propriedades eletrônicas.

Diante da importância de uma correta parametrização, apresentaremos como um dos resultados deste trabalho de doutoramento a metodologia desenvolvida para a parametrização de sondas solvatocrômicas, em particular para a molécula de QB. Nesta seção vamos descrever o procedimento que adotamos para modificar os parâmetros relacionados à geometria da QB com o intuito de ter uma geometria do mínimo do campo de força equivalente à obtida com os cálculos quânticos e com isso descrever bem o espectro eletrônico de absorção da QB em vácuo. Na próxima seção descreveremos o procedimento que adotamos para modificar o conjunto de cargas atômicas da QB para considerar a polarização do meio.

5.2.2 Parametrização da QB

Como ponto de partida para a parametrização da QB, otimizamos a estrutura da molécula isolada por meio do método quântico B3LYP/6-311+G**. Para essa estrutura, que chamaremos de qb-b3lyp, calculamos a energia E_T de excitação da primeira banda de absorção eletrônica e seu respectivo comprimento de onda (λ_{max}) por meio do método TD-DFT, com funcional BHandHLYP/6-311+G**. Esses resultados podem ser vistos na Tabela 5.1 em comparação com valores experimentais, com boa concordância entre eles. Tomamos os conjuntos de distâncias e ângulos de ligação da geometria qb-b3lyp como referência, com o intuito de encontrar um conjunto de distâncias $\{r_0\}$ e ângulos de ligação de equilíbrio $\{\theta_0\}$ para campo de força da QB que satisfaça duas condições quando submetido a uma minimização clássica:

1. reproduza o melhor possível a estrutura de referência qb-b3lyp e;
2. cujos valores de λ_{max} se aproximem do valor experimental.

Como ponto de partida na parametrização da QB tomamos o conjunto de parâmetros $\{r_0, \theta_0\}$ da estrutura de referência qb-b3lyp. Demais parâmetros, incluindo constantes de força ($K_r, K_\theta, \dots$) foram tomados do campo de força OPLS [114] considerando o princípio

da transferenciabilidade. Para a ligação C-O em especial, que é uma dupla ligação em meio não polar mas que sofre o estiramento da ligação em meios polares por causa da separação de cargas no soluto, adotamos uma distância de equilíbrio de ligação dupla e uma constante de força característica de uma ligação C-O simples. Com esse artifício pretendemos facilitar o estiramento da ligação C-O em meios polares como a água. O conjunto de cargas atômicas utilizado foi obtido pelo método CHEPLG/B3LYP/6-311+G** para a geometria qb-b3lyp isolada. Chamaremos essa parametrização inicial da QB de qb-opls-00. Em sequência, realizamos uma minimização da geometria da QB isolada com método de gradiente conjugado usando parametrização qb-opls-00 e comparamos as duas geometrias, a minimizada com mecânica quântica qb-b3lyp e a minimizada com o campo de força clássico qb-opls-00. A comparação é feita por meio de dois parâmetros:

- a soma do valor absoluto da diferença entre cada distância de ligação das duas estruturas,

$$S_r = \sum_{i,j \text{ ligados}} |r_{ij} - r_{ij}^{\text{ref}}|, \quad e \quad (5.1)$$

- a soma do valor absoluto da diferença entre cada ângulo de ligação das duas estruturas,

$$S_\theta = \sum_{i,j,k \text{ ligados}} |\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^{\text{ref}}|. \quad (5.2)$$

Os valores de S_r e S_θ são medidas de o quanto as distâncias e ângulos de ligação de uma geometria se desviam da outra. Para a QB temos 22 distâncias de ligação e 36 ângulos. Para o caso da geometria obtida com a parametrização qb-opls-00 obtemos S_r de 0.214Å e S_θ de 36.5°, valores pequenos mas suficientes para uma diferença de 46nm no comprimento de onda da transição eletrônica obtido para a geometria qb-b3lyp (ver Tabela 5.1).

Na tentativa de melhorar a parametrização adotamos a estratégia de modificar o conjunto de parâmetros $\{r_0, \theta_0\}$ de tal forma que os valores de S_r e S_θ fossem anulados. Assim, se por exemplo a estrutura obtida da minimização clássica da parametrização qb-opls-00 tem a ligação C-O maior em 0.020Å que na estrutura de referência qb-b3lyp, o valor de r_0 para essa ligação deverá ser diminuído em 0.020Å numa nova parametrização.

Essa diminuição faz com que o comprimento de ligação C–O tenda a assumir o valor de referência numa minimização posterior. O mesmo tipo de ajuste é feito para os outros valores de r_0 , de tal forma que numa nova parametrização o conjunto $\{r_0\}$ sofrerá acréscimo ou decréscimo para que se ajuste à geometria de referência qb-b3lyp. Procedimento similar também é feito com o conjunto $\{\theta_0\}$.

Estabelecida a estratégia, nosso procedimento se deu nas seguintes etapas:

1. Parametrização inicial da QB (qb-opls-00) com distâncias e ângulos de ligação de equilíbrio $\{b_0, \theta_0\}$ tomadas da estrutura da QB minimizada isoladamente com uso do método quântico B3LYP (qb-b3lyp).
2. Minimização clássica da QB (qb-opls-00); acréscimo ou decréscimo no conjunto de parâmetros $\{b_0\}$ de acordo com os desvios em relação a geometria de referência qb-b3lyp. Assim obtemos a parametrização qb-opls-01.
3. Minimização clássica da QB (qb-opls-01); acréscimo ou decréscimo no conjunto de parâmetros $\{\theta_0\}$ de acordo com os desvios em relação a geometria de referência qb-b3lyp. Assim obtemos a parametrização qb-opls-02.
4. As etapas 2 e 3 são repetidas até obter a parametrização final.

Na Tabela 5.1 vemos os resultados do ajuste feito nos parâmetros do campo de força em cada etapa do procedimento descrito anteriormente. Após todas as etapas, o valor de λ_{max} e E_T para os parâmetros qb-opls-04 são mais próximos dos valores teóricos para a estrutura qb-b3lyp e também dos valores experimentais.

Nosso próximo passo é verificar o comportamento da QB com a parametrização qb-opls-04 numa simulação por DM. Portanto, realizamos uma simulação com duração de 1ns e selecionamos 100 configurações para submissão ao cálculo quântico para obter E_T e λ_{max} , por meio do método TD-DFT/BHandHLYP/6-311+G**. A título de comparação realizamos os mesmos cálculos também para a parametrização qb-opls-00.

Os resultados obtidos para as energias eletrônicas de transição (E_T) médias das parametrizações qb-opls-00 e qb-opls-04 (ver Figura 5.1) mostram uma melhor aproximação

Tabela 5.1: Resultados do ajuste feito nos parâmetros do campo de força em cada etapa do procedimento. Temos qb-bl3lyp como a geometria da QB minimizada em vácuo pelo método quântico B3LYP/6-311+G**, e de qb-opls-00 à qb-opls-04 as geometrias minimizadas com os parâmetros de referência modificados. Os termos S_r e S_θ se referem respectivamente à soma dos módulos dos desvios das distâncias e ângulos de ligação em relação a geometria de referência qb-b3lyp (ver eq.[5.1] e [5.2]).

	S_r (Å)	S_θ (°)	E_T (cm ⁻¹)	λ_{max} (nm)
qb-b3lyp	0.000	0.0	17605	568
qb-opls-00	0.214	36.5	16067	622
qb-opls-01	0.042	41.6	16479	607
qb-opls-02	0.069	0.1	16913	591
qb-opls-03	0.048	21.2	17016	588
qb-opls-04	0.051	20.5	17129	584
Exp ^a	-	-	17418 ^b	574

^a Valor tomado da ref. [34]. O erro é de $\pm 35\text{cm}^{-1}$.

^b Valor experimental de E_T para a molécula de QB em benzeno líquido, que tem baixa constante dielétrica $\epsilon = 2.3$ e pode ser considerado como um valor muito próximo do vácuo.

do valor calculado do valor experimental de E_T para a parametrização qb-opls-04, indicando melhor escolha dos parâmetros do campo de força para descrever a geometria do estado fundamental e excitações eletrônicas da QB.

(a) qb-opls-00

(b) qb-opls-04

Figura 5.1: Valores de E em cada configuração N obtida pela dinâmica molecular das topologias (a) qb-opls-00 e (b) qb-opls-04. No gráfico também mostramos o valor médio E ponderado pela força do oscilador [(a) $\langle E \rangle_f = 15940 \text{ cm}^{-1}$; (b) $\langle E \rangle_f = 17085 \text{ cm}^{-1}$] (linha tracejada) em comparação com o valor experimental (linha sólida) $E^{\text{exp}} = 17418 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.3 Dinâmica Molecular Preliminar da Sonda em Metanol e Água

Uma vez que os parâmetros do campo de força da QB foram definidos de modo a reproduzirem bem o valor de E_T e λ_{max} para a molécula isolada é importante que verifiquemos se essa mesma parametrização qb-opls-04 nos permite calcular bons valores dessas propriedades em meio líquido. Para isso, realizamos uma simulação por DM para a QB em metanol e em água. A simulação teve duração de 5ns, com uma molécula de QB e 1000 moléculas de solvente (metanol, água). O conjunto de cargas atômicas utilizado para a QB foi diferente para cada solvente, calculado usando o procedimento de ajuste do potencial eletrostático CHELPG (descrito no capítulo 3), com modelo de solvente contínuo PCM para metanol e água. Desta forma, incluímos a polarização da QB nos dois diferentes meios. Selecionamos da simulação por DM 100 configurações para cálculo do espectro eletrônico de absorção, por meio do método TD-DFT/BHandHLYP/6-311+G**. Nos cálculos quânticos a molécula de QB é considerada explicitamente e o solvente tratado como cargas pontuais, onde selecionamos as 500 moléculas mais próximas ao soluto.

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram as distribuições ponderadas pelas forças do oscilador dos valores de E_T obtidos nas 100 configurações e também as convoluções lorentzianas normalizadas dessas distribuições. Para maior precisão, tomamos como valores teóricos para λ_{max} o valor do comprimento de onda que define a máxima intensidade da banda de absorção eletrônica, assim para a QB em metanol temos $\lambda_{max}^{Teo} = 462 \pm 26\text{nm}$ e para a QB em água temos $\lambda_{max}^{Teo} = 413 \pm 22\text{nm}$ (aqui e em todas as apresentações de resultados posteriores usaremos como incerteza da medida o desvio padrão da média). Esses resultados estão em muito bom acordo com os valores experimentais ($\lambda_{max}^{Exp} = 471\text{nm}$ para a QB em metanol e $\lambda_{max}^{Exp} = 443\text{nm}$ para a QB em água). Assim tivemos uma diferença entre o valor experimental e calculado em nosso trabalho de 9nm para a QB em metanol e de 30nm para a QB em água. Isso mostra que a parametrização qb-opls-04 é capaz de reproduzir bem os valores de λ_{max} mesmo com a molécula em meio solvente. Podemos assim, utilizá-la para nosso estudo da QB em misturas de álcool-água.

Figura 5.2: Distribuição ponderada pelas forças do oscilador dos valores de E_T (barras verticais) obtidos nas 100 configurações e sua convolução lorentziana para a QB em metanol. No gráfico também mostramos o valor calculado $\lambda_{max}^{Teo} = 462 \pm 26\text{nm}$ (linha tracejada) em comparação com o valor experimental $\lambda_{max}^{Exp} = 471\text{nm}$ (linha sólida) [34].

Figura 5.3: Distribuição ponderada pelas forças do oscilador dos valores de E_T (barras verticais) obtidos nas 100 configurações e sua convolução lorentziana para a QB em água. No gráfico também mostramos o valor calculado $\lambda_{max}^{Teo} = 413 \pm 22\text{nm}$ (linha tracejada) em comparação com o valor experimental $\lambda_{max}^{Exp} = 443\text{nm}$ (linha sólida) [34].

5.2.4 Flexibilidade da Sonda

A molécula de QB, devido aos dois anéis fundidos que contém, é pouco flexível. Apenas o grupo metila apresenta alta mobilidade na QB. Mostramos na Figura 5.4 a superposição de configurações da QB nas simulações em água. Como esperado, existe pouca flexibilidade nos anéis aromáticos, porém observa-se nitidamente a rotação do grupo metila.

Figura 5.4: Superposição de configurações da QB nas simulação em água (TIP4P).

Os parâmetros do campo de força da QB na parametrização qb-opls-04 estão no Apêndice C. Essa parametrização será utilizada em todos as simulações a partir deste ponto do trabalho.

5.3 Procedimento de Polarização da Sonda nas Misturas Álcool-Água

Quando uma molécula é inserida numa solução, ocorre uma polarização que modifica sua distribuição de cargas. No caso de misturas de componentes no meio solvente, a heterogeneidade do ambiente na sua circunvizinhança não permite que utilizemos um modelo contínuo de solvente para estimar a polarização da sonda. Deste modo, buscamos um procedimento que considere a heterogeneidade do meio solvente e a solvatação preferencial da molécula pelos diferentes componentes da mistura. Adicionalmente, esse procedimento deve levar em consideração a flexibilidade da sonda durante a polarização. Para satisfazer esses critérios fizemos uma adaptação do procedimento iterativo de polarização com o

método S-MM/QM proposto anteriormente [46,65], visando realizar a polarização da QB (Figura 5.5) em misturas binárias de metanol-água e 1-propanol-água.

Figura 5.5: Estrutura e numeração dos átomos da QB.

Em nossa adaptação a etapa de simulação clássica é realizada por DM, que inclui a flexibilidade de todas as moléculas do sistema. Dessa forma, o procedimento envolve os seguintes passos:

1. Realizar cálculo quântico da molécula QB isolada (MP2/6-311+G**/CHELPG) para cálculo de conjunto de cargas inicial. Usando essas cargas $\{q_0\}$ uma simulação com DM é realizada da QB + 1000 moléculas de solvente.
2. Após um intervalo δt usamos a última configuração e calculamos o novo conjunto de cargas atômicas $\{q\}$ do soluto com o mesmo método, tendo as moléculas do soluto rodeada pelo campo eletrostático (cargas pontuais) das moléculas do solvente.
3. Esse novo conjunto $\{q\}$ é atualizado no campo de força do soluto e a simulação é continuada a partir da última configuração. Ao final de um novo intervalo δt repetimos o passo anterior.
4. Após N cálculos do conjunto $\{q\}$ realizamos o cálculo do conjunto de cargas atômicas médias $\{\langle q \rangle\}$ na região de equilíbrio do dipolo do soluto, de forma que para cada átomo i do soluto temos

$$\langle q_i \rangle = \frac{1}{(N - n_{eq})} \sum_{i=n_{eq}}^N q_i, \quad (5.3)$$

onde n_{eq} é o número de passos fora da região de equilíbrio do dipolo que foram desprezados para o cálculo da média.

O código usado para a realização do procedimento de polarização proposto se encontra no Apêndice G.

A flexibilidade da geometria da QB no procedimento que utilizamos permite que ela acesse uma faixa maior de valores de momento de dipolo μ . Como exemplo do comportamento de μ , mostramos na Figura 5.6 o gráfico e histograma dos valores assumidos durante o processo de polarização da QB em água. Nesse procedimento adotamos 100 passos de cálculo do conjunto de cargas atômicas e δt de 50ps, resultando em 5ns de simulação com DM. A média de μ é calculada usando os valores dos 80 últimos passos (nesse caso $n_{eq} = 20$), fornecendo o valor de $12.2 \pm 0.7D$ para μ , quase o dobro do valor inicial de 6.28D para a molécula isolada.

Figura 5.6: (a) Valores do momento de dipolo μ da QB em cada passo do processo de polarização e (b) seu histograma, onde a média 12.2D é mostrada juntamente com o desvio padrão de 0.7D.

Os valores assumidos pelas cargas atômicas da QB sofrem influência das deformações da geometria da molécula e também da interação com as moléculas de solvente. Durante o processo de polarização essas cargas exibem distribuição tipicamente gaussiana, como exemplificamos para o átomo de oxigênio da QB em água na Figura 5.7. Para o caso do átomo O o valor médio da carga é $-1.04 \pm 0.04e$. Em geral, os valores do desvio padrão das cargas atômicas da QB ficam entre $0.02e$ e $0.08e$.

Figura 5.7: Histograma dos valores de carga assumidos pelo átomo O da QB em água durante o processo de polarização. O valor médio de $-1.04e$ é apresentado juntamente com o desvio padrão de $0.04e$.

Para escolhermos o intervalo δt levamos em consideração que com 50ps de intervalo não haveria mais correlação estatística entre as configurações tomadas para o cálculo do conjunto de cargas do soluto. Além disso, quando realizamos o processo de polarização da QB em água com δt de 100ps obtivemos um valor médio de $12.0 \pm 0.8D$ para μ , muito similar ao obtido com δt de 50ps ($12.2 \pm 0.7D$). Para avaliar se 100 passos foram suficientes para convergência da média no processo, realizamos 250 passos e calculamos a média de μ sobre as 230 últimas configurações. O valor obtido é de $12.1 \pm 0.7D$, bastante compatível com valor obtido com 100 passos. Adicionalmente, Murugan [78] calculou o dipolo médio da QB em água usando um procedimento QM/MM, onde as configurações do soluto foram obtidas com uso de uma dinâmica molecular de Car-Parrinello (CPMD). Em sua simulação o soluto e as moléculas de água que formaram HB com o átomo O foram incluídos na região de tratamento quântico, enquanto que o solvente restante foi descrito por meio de um modelo contínuo. Com essa abordagem, Murugan obtém um dipolo médio de 12D, calculado usando 50 configurações tomadas de uma simulação CPMD de 30ps. Esse resultado (12D), somado ao resultado de μ obtido usando 230 configurações ($12.1 \pm 0.7D$), mostra claramente que 100 passos são suficientes para a realização do nosso procedimento de polarização.

Apresentamos a seguir os resultados da polarização da molécula QB em misturas de álcool-água nas seguintes frações de água: $X_W = \{0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0\}$. Analisamos a influência da mistura de solventes no momento de dipolo da QB e também nas cargas dos átomos da QB mais sensíveis ao meio.

A Tabela 5.2 e a Figura 5.9 mostram os valores de μ da QB em função de X_W . Uma das primeiras observações que podemos fazer é que os valores do desvio padrão são em geral similares, da ordem de 0.7D. Contudo, chama a atenção o valor relativamente maior do desvio padrão na mistura de 1-propanol-água para $X_W = 0.2$ ($\sigma_p = 2.8D$). A maior flutuação nos valores de μ nessa mistura pode ser explicada pela grande variação que as moléculas de água podem induzir no dipolo da QB quando presentes na primeira camada de solvatação, e, em especial quando formam HB com a QB. A variação no momento de dipolo da QB é maior porque essa mistura ($X_W = 0.2$) é rica em 1-propanol, tornando, por contraste, o efeito da água presente na circunvizinhança da QB mais pronunciado sobre o dipolo. Para a QB em 1-propanol puro o desvio padrão do valor médio do dipolo é $\sigma_p = 1.6D$, valor em geral duas vezes maior que o valor típico nas frações de água ($\approx 0.8D$). Esse desvio padrão pode sugerir que a formação ou não de HB entre as moléculas de 1-propanol e a QB também causa flutuação significativa nos valores de μ .

Uma observação interessante pode ser feita sobre os valores de μ quando $X_W \geq 0.4$. Podemos ver que as duas curvas na Figura 5.9 se aproximam nessa região, indicando que o campo eletrostático que envolve a QB não é mais significativamente diferente. Trataremos disso em mais detalhes na seção posterior quando estudaremos como os componentes do solvente se organizam ao redor da QB.

Comparamos os valores obtidos de μ na Tabela 5.2 com valores de μ calculados com o solvente descrito pelo modelo contínuo PCM (BHandHLYP/6-311+G**/CHELPG). Para isso, duas geometrias da QB foram submetidas a cálculos quânticos com modelo contínuo de solvente: a geometria quinoideal (q-QB) e a geometria benzenoidal (b-QB) (ver Figura 5.8). A q-QB foi gerada por meio da otimização da QB isolada usando o método B3LYP/6-311+G**. A b-QB foi gerada através da otimização da QB protonada (H^+) em seu átomo de oxigênio, usando o mesmo método DFT e base anterior. Em seguida

Tabela 5.2: Valores médios do momento de dipolo da QB, μ , obtidos com o processo de polarização nas misturas de metanol-água (MeOH-W) e 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função de X_W . Onde σ_p é o desvio padrão.

X_W	MeOH-W		1-PrOH-W	
	μ [D]	σ_p	μ [D]	σ_p
0.0	10.4	0.8	8.9	1.6
0.2	10.7	0.6	9.4	2.8
0.4	11.4	0.8	11.3	0.6
0.5	11.6	0.9	11.3	0.8
0.6	11.7	0.6	11.4	0.7
0.8	11.9	0.8	11.6	0.7
1.0	12.3	0.7	12.3	0.7

o H^+ é retirado e a geometria sem relaxação é chamada de b-QB. Como a formação de HB entre a QB e o solvente e a separação de cargas do soluto causam um estiramento da ligação C-O é interessante incluir a geometria b-QB nos cálculos quânticos, uma vez que nessa geometria a distância C-O é de 1.36Å, maior em 0.11Å que na geometria q-QB (1.25Å). Os resultados para as propriedades calculadas para a q-QB e a b-QB em solvente com modelo contínuo PCM são mostrados na Tabela 5.3.

Figura 5.8: Estrutura molécula de QB (a) em sua forma quinoidal (q-QB) e (b) em sua forma benzenoidal (b-QB).

Tabela 5.3: Valores do momento de dipolo μ [D] e cargas atômicas $[e]$ da QB nas geometrias quinoidal (q-QB) e benzenoidal (b-QB) calculadas em solvente com modelo contínuo PCM usando o método quântico BHandHLYP/6-311+G**/CHELPG .

	q-QB				b-QB			
	μ_{PCM} [D]	$q(O)$	$q(C7)$	$q(N)$	μ [D]	$q(O)$	$q(C7)$	$q(N)$
vácuo	6.78	-0.689	0.553	0.042	7.69	-0.756	0.459	0.010
1-propanol	9.77	-0.800	0.591	0.070	11.05	-0.899	0.505	0.046
metanol	10.23	-0.827	0.597	0.078	11.57	-0.931	0.513	0.054
água	10.38	-0.833	0.599	0.080	11.75	-0.938	0.514	0.057

Para a QB em 1-propanol, o solvente de menor polaridade, o valor de μ_{PCM} da geometria q-QB (9.77D) é mais próximo do valor médio do processo de polarização nesse solvente ($\mu = 8.9 \pm 1.6D$), ainda que um pouco superestimado. Essa proximidade também é encontrada para a QB em metanol, onde temos $\mu_{PCM} = 10.23D$ para a q-QB em comparação com $\mu = 10.4 \pm 0.8D$ obtido no processo de polarização. Para a QB em água é o valor de μ_{PCM} para a geometria b-QB (11.75D) que mais se aproxima do valor obtido no processo de polarização ($\mu = 12.3 \pm 0.7D$), fornecendo evidências de que a deformação da geometria por um solvente polar como a água é importante para a descrição das propriedades eletrônicas da QB. Na Figura 5.9 os traços horizontais que definem os valores de μ_{PCM} relacionam-se à geometria quinoidal para a QB em vácuo, 1-propanol e metanol, e à geometria benzenoidal para a QB em água. É interessante observar nessa Figura que o valor do dipolo obtido com modelo contínuo para a água ($\mu_{PCM} = 11.75D$) usando a geometria b-QB é muito próximo aos valores obtidos para X_W entre 0.6 e 0.8, sendo os valores das misturas de metanol-água mais próximos que as de 1-propanol-água.

Figura 5.9: Gráfico do momento de dipolo médio (μ) da QB em função de X_W obtidos com o processo de polarização nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Os traços horizontais que definem os valores de μ_{PCM} se relacionam a geometria quinoidal para a QB em vácuo, 1-propanol e metanol (6.78D, 9.77D e 10.23D respectivamente), e a geometria benzenoidal para a QB em água (11.75D).

Visando o efeito das misturas nas deformações na geometria da QB e nos valores médios de μ calculamos a distância média da ligação C-O (r_{C-O}) em função de X_W

durante o procedimento de polarização. Os resultados estão na Figura 5.10, onde vemos r_{C-O} em função de X_W e também os valores de r_{C-O} para as geometrias q-QB e b-QB. Os valores de r_{C-O} obtidos do procedimento de polarização crescem de maneira mais suave com o aumento de X_W e, de modo geral, para a QB em misturas de metanol-água r_{C-O} é maior que nas misturas de 1-propanol-água. O valor de r_{C-O} na geometria q-QB é igual ao valor médio obtido em 1-propanol puro (1.25Å), mas o valor de r_{C-O} para a b-QB é bastante superior ao valor médio para a QB em água (1.28Å). Essa superioridade pode ter compensado um efeito menos pronunciado da polarização da QB pelo modelo contínuo para a água, resultando em valores semelhantes de μ e μ_{PCM} . A variação Δr_{C-O} , onde

$$\Delta r_{C-O} = r_{C-O}(W) - r_{C-O}(\text{ROH}), \quad (5.4)$$

é de 0.01Å para água e metanol e de 0.03Å para água e 1-propanol, valores bem inferiores à diferença de r_{C-O} nas geometrias q-QB e b-QB, de 0.11Å. Os valores obtidos por Murugan [78] para r_{C-O} são de 1.27Å para a QB isolada e de 1.31Å para a QB em água, resultando num deslocamento de 0.04Å, valor compatível com o nosso resultado.

Figura 5.10: Distâncias C-O médias r_{C-O} em função de X_W obtidas com a polarização da QB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Também mostramos nessa figura os valores de r_{C-O} para as geometrias q-QB e b-QB.

As cargas atômicas da QB mais sensíveis ao meio solvente são do O, C7 e N. A Figura 5.11 mostra a variação na magnitude dessas cargas em função de X_W . Nessa Figura tam-

bém vemos que o ambiente eletrostático ao redor desses átomos se torna similar em ambas as misturas de metanol-água e 1-propanol-água quando $X_W \geq 0.4$. Notamos também que as maiores variações nas magnitudes das cargas em álcool puro em comparação com as magnitudes em água pura, isto é,

$$\Delta q = q(\text{em água pura}) - q(\text{em álcool puro}), \quad (5.5)$$

ocorrem para as misturas de 1-propanol-água, com valores de Δq para O, C7 e N iguais a $-0.23e$, $+0.07e$ e $+0.08e$ respectivamente. Além desses átomos, os átomos C3 e C4, centrais na QB, exibem Δq de $-0.08e$ e $+0.08e$ respectivamente. Os demais átomos da QB exibem pouca variação nas cargas parciais com o aumento de X_W .

Todas as cargas atômicas médias da QB obtidas pelo procedimento de polarização em cada mistura são apresentadas no Apêndice D. Essas cargas serão utilizadas nas próximas simulações neste trabalho, onde calcularemos os efeitos das misturas nas propriedades da QB.

As cargas calculadas dos átomos O, C7 e N obtidas pelo procedimento de polarização para o 1-propanol puro são mais similares às cargas obtidas com modelo contínuo para o solvente (Tabela 5.3) usando a geometria q-QB ($-0.809e$, $0.532e$ e $0.108e$, em comparação com $-0.800e$, $0.591e$ e $0.070e$, respectivamente). No outro extremo de polaridade de solvente, as cargas obtidas com o procedimento de polarização para a água pura se aproximam mais das cargas com modelo contínuo para o solvente usando a geometria b-QB ($-1.044e$, $0.604e$ e $0.192e$, em comparação $-0.938e$, $0.514e$ e $0.057e$). Especialmente com o solvente água, o procedimento de polarização causa uma maior separação de cargas, uma vez que o campo eletrostático que envolve o soluto sofre a influência de interações específicas como as HB formadas entre o soluto e o solvente.

(a) O

(b) C7

(c) N

Figura 5.11: Variação nas cargas parciais nos átomos O, C7 e N da QB em função de X_w obtidos com a polarização da QB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. As barras de erro não aparecem nos gráficos por causa de seu baixo valor.

5.4 Propriedades Estruturais

5.4.1 Simulação Computacional

Por meio do processo de polarização descrito na seção anterior pudemos definir o melhor conjunto de cargas atômicas parciais para a QB em cada mistura. De posse dessas cargas, fizemos uma série de simulações por DM da QB em misturas de álcool-água. Cada simulação teve duração total de 21ns (1ns de termalização e 20ns de equilíbrio), gerando 200 mil configurações para análise. Demais parâmetros utilizados para simulação com DM são os mesmos listados na seção 4.2. Utilizamos 100 configurações para cálculo das propriedades eletrônicas da QB. As propriedades eletrônicas calculadas foram o comprimento de onda do máximo de absorção da primeira banda do espectro eletrônico (λ_{max}) e os índices globais de reatividade [81,144,145]: energia de ionização I , afinidade eletrônica A , eletronegatividade χ , rigidez η e eletrofilicidade ω . Também calculamos a blindagem magnética de alguns átomos. Em todos esses cálculos a molécula de QB é considerada explicitamente e as mil moléculas de solvente são incluídas como cargas pontuais.

Devido a sua grande influência nas propriedades quânticas, mostraremos como se deu o efeito de solvatação preferencial e a formação de HB com o soluto antes de apresentarmos as propriedades eletrônicas da QB .

5.4.2 Camada de Solvatação

Usamos a função de distribuição de centro de massa molecular para analisarmos como a mistura de solventes se estrutura ao redor da QB e também qual a composição das camadas de solvatação. Como ilustração, na Figura 5.12 mostramos a distribuição para líquidos puros 1-propanol, metanol e água em torno da QB. Os primeiro e segundo picos nos gráficos definem as primeira e segunda camadas de solvatação. Em particular, para as distribuições do metanol e da água percebe-se um primeiro pico intenso e estreito seguindo de um pequeno ‘ombro’. Esse pico mais estreito define a microcamada de solvatação, que contém as moléculas que formam HB com a QB. Todos os picos se originam pouco

depois de $2.0\text{\AA}$ de distância à QB, e em ordem das camadas mais próximas à sonda até a mais distante temos a água, o metanol e o 1-propanol. As Tabelas 5.4 e 5.5 mostram o número de moléculas de álcool e de água encontradas nas primeira e segunda camada de solvatação (N_1 e N_2), e também as distâncias à QB (r_1 e r_2) que definem essas camadas, onde a integração do primeiro é feita de 0 a r_1 e a integração do segundo pico de r_1 a r_2 .

Figura 5.12: Função de distribuição de mínima distância (FDMD) para os líquidos puros 1-propanol (1-PrOH), metanol (MeOH) e água (W) em torno da QB.

Tabela 5.4: Número médio de moléculas de metanol (N_{1m} N_{2m}) e água (N_{1w} e N_{2w}) encontradas nas primeira e segunda camada de solvatação definidas respectivamente pelas distâncias r_1 e r_2 em relação à QB. Também mostramos a fração de moléculas de água contidas na primeira e na segunda camada de solvatação (X_{1W} e X_{2W}).

X_W	MeOH-W									
	1ª camada					2ª camada				
	r_1	N_{1w}	N_{1m}	N_1	X_{1W}	r_2	N_{2w}	N_{2m}	N_2	X_{2W}
0.0	5.0	0	23	23	0.00	8.7	0	84	84	0.00
0.2	5.1	8	21	29	0.26	8.8	14	57	71	0.20
0.4	5.0	15	17	33	0.47	8.8	33	50	83	0.40
0.5	5.0	19	15	34	0.56	8.7	44	43	87	0.51
0.6	5.0	23	13	36	0.64	8.7	56	38	94	0.60
0.8	5.1	35	8	44	0.81	8.4	82	20	102	0.81
1.0	4.7	42	0	42	1.00	7.5	90	0	90	1.00

Nas misturas de metanol-água o valor de N_1 é mínimo quando temos metanol puro. Esse número cresce à proporção que aumenta a fração molar de água nas misturas. Cu-

Tabela 5.5: Número médio de moléculas de 1-propanol (N_{1p} e N_{2p}) e água (N_{1w} e N_{2w}) encontradas nas primeira e segunda camada de solvatação definidas respectivamente pelas distâncias r_1 e r_2 em relação à QB. Também mostramos a fração de moléculas de água contidas nas primeira e na segunda camada de solvatação (X_{1W} e X_{2W}).

1-PrOH-W										
X_W	1ª camada					2ª camada				
	r_1	N_{1w}	N_{1p}	N_1	X_{1W}	r_2	N_{2w}	N_{2p}	N_2	X_{2W}
0.0	5.8	0	40	40	0.00	10.4	0	113	113	0.00
0.2	5.8	7	17	24	0.30	10.3	12	50	62	0.19
0.4	5.5	18	13	31	0.59	10.2	32	45	77	0.42
0.5	5.5	21	12	33	0.64	10.0	43	39	82	0.53
0.6	5.6	25	11	36	0.69	9.9	54	35	89	0.61
0.8	5.5	35	8	43	0.82	9.7	94	23	117	0.81
1.0	4.7	42	0	42	1.00	7.5	90	0	90	1.00

riosamente, notamos a diminuição de N_2 de 84 para 71 moléculas quando passamos do álcool puro para uma mistura com $X_W = 0.2$. Nas misturas de 1-propanol-água vemos um efeito similar na primeira e segunda camadas de solvatação. Em 1-propanol puro temos N_1 igual a 40 moléculas e N_2 igual a 113 na segunda, com 20% de água na mistura com 1-propanol N_1 cai para 24 moléculas e N_2 para 62. As distâncias r_1 e r_2 não mudam significativamente para essas duas distribuições. A diminuição dos valores de N_1 e N_2 quando X_W vai de 0.0 a 0.2 pode estar relacionado ao efeito hidrofóbico, que afasta as moléculas de álcool da região. Para $X_W > 0.2$, o aumento da concentração de água aumenta N_1 .

A solvatação preferencial da QB pode ser verificada por meio do cálculo da fração de moléculas de água presentes na primeira e na segunda camadas de solvatação, onde

$$X_{1W} = \frac{N_{1w}}{N_1} \quad \text{e} \quad X_{2W} = \frac{N_{2w}}{N_2}, \quad (5.6)$$

em comparação com o valor da fração molar da solução X_W .

Os valores de X_{1W} e X_{2W} são mostrados nas Tabelas 5.4 e 5.5. Analisando os dados da Tabela vemos que $X_{1W} \geq X_W$ sempre, tanto para misturas de metanol-água quanto para misturas de 1-propanol-água. A diferença entre os dois tipo de mistura é que nas misturas 1-propanol-água temos X_{1W} maior que nas misturas de metanol-água. Isso pode ser visto graficamente na Figura 5.13. Por sua vez, tanto mas misturas de metanol-água quanto nas misturas de 1-propanol-água a segunda camada de solvatação apresenta uma

concentração de água similar à concentração de água da respectiva mistura. Ou seja, na segunda camada as interações já podem ser consideradas como no seio (*bulk*) na solução.

Figura 5.13: Percentual de moléculas de água contidas na primeira camada de solvatação da QB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W .

Por um lado as moléculas de metanol são mais polares que as de 1-propanol, fazendo das misturas de metanol-água mais capazes de provocar polarização da QB. Por outro lado, X_{1W} é sempre maior nas misturas de 1-propanol-água, também N_{1w} é maior nas misturas de 1-propanol-água para $X_W \geq 0.4$ (comparar Tabelas 5.4 e 5.5). Assim, apesar de o 1-propanol ter menor polaridade, a maior presença da água na primeira camada nas misturas de 1-propanol-água, especialmente para $X_W \geq 0.4$, causa na QB uma polarização similar à causada pelas misturas de metanol-água, como observamos na Figura 5.9, para o dipolo induzido da QB nas diferentes frações molares de água.

A diferença entre as duas misturas pode ser analisada através da grandeza

$$\delta X_{1W} = X_{1W}(\text{MeOH-W}) - X_{1W}(\text{1-PrOH-W}), \quad (5.7)$$

que define a diferença nos valores de X_{1W} nas duas misturas para uma mesma fração molar de água. Esses dados estão tabelados no Apêndice F e serão utilizados em futuras análises de correlação entre propriedades estruturais e eletrônicas.

5.4.3 Ligações de Hidrogênio

A QB é uma molécula aceitadora de HB devido à presença do átomo de oxigênio O21 (ver Figura 5.5). A formação de HB entre o solvente e uma sonda exerce grande influência sobre as propriedades eletrônicas da sonda [46, 71, 145, 146]. Assim, calculamos o número médio de HB formadas (n_{HB}) entre a QB e as moléculas que compõem as misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Também calculamos a quantidade p_W , que definimos como

$$p_W = \frac{n_{HB}(W)}{n_{HB}(W) + n_{HB}(ROH)}, \quad (5.8)$$

a razão entre o número médio de moléculas de água que formam HB com a QB e o número total de moléculas que formam HB com a QB naquela mistura. Em outras palavras, p_W é uma medida da fração de água entre as moléculas que formam HB com a QB. Os resultados da análise da formação de HB são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Número médio de HB formadas entre a QB e as moléculas que compõe as misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Também mostramos p_W , que é a fração de moléculas de água, dentre todas as moléculas que formam HB com QB.

X_W	n_{HB}							
	MeOH-W				1PrOH-W			
	MeOH	W	total	p_W	1-PrOH	W	total	p_W
0.0	2.5	0.0	2.5	0.00	2.1	0.0	2.1	0.00
0.2	1.1	1.7	2.9	0.60	0.9	1.5	2.4	0.62
0.4	0.5	2.6	3.1	0.83	0.2	3.0	3.2	0.94
0.5	0.3	2.9	3.2	0.90	0.1	3.1	3.2	0.96
0.6	0.3	3.0	3.3	0.92	0.2	3.0	3.2	0.95
0.8	0.1	3.4	3.5	0.98	0.1	3.3	3.4	0.98
1.0	0.0	3.9	3.9	1.00	0.0	3.9	3.9	1.00

A QB forma o número mínimo de 2.1HB com o 1-propanol puro, enquanto no outro extremo forma 3.9HB com a água pura. Com o metanol puro a QB forma 2.5HB. Na Figura 5.14 vemos como n_{HB} varia com o aumento de X_W . Notamos, por exemplo, que quando X_W assume os valores de 0.4 e 0.5 os valores de $n_{HB}(W)$ são maior nas misturas de 1-propanol-água, e que para $X_W \geq 0.4$ os valores totais de n_{HB} são praticamente os

Figura 5.14: Número de ligações de hidrogênio formadas (a) com as moléculas de metanol e 1-propanol (ROH); (b) com as moléculas de água (W); (c) que todas as moléculas de solvente (total) para cada X_W , e; (d) p_W , que é a fração de moléculas de água, dentre todas as moléculas que formam HB com QB.

mesmos nos dois tipos de misturas. Em especial, é interessante notar como p_W varia com o aumento de X_W (Figura 5.14d). Por exemplo, com 20% de água nas misturas temos os valores de 0.60 e 0.62 para p_W respectivamente nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água. Com 40% de água nas misturas os valores de p_W sobem para 0.83 e 0.94, mostrando que mesmo em menor concentração na mistura as moléculas de água formam a maior parte das HB com a QB. Para ilustrar esse resultados mostramos na Figura 5.15 a distribuição de moléculas de solvente ao redor na QB por meio da sobreposição de 500 configurações da QB em metanol-água com $X_W = 0.6$. Nessa Figura claramente podemos ver a maior concentração de moléculas de água próximo ao átomo O da QB.

Também é importante notar que a fração de água entre as moléculas que formam HB

Figura 5.15: Distribuição de moléculas de solvente ao redor da QB feita por meio da sobreposição de 500 configurações da QB em metanol-água com $X_W = 0.6$. As moléculas de água são representadas por linhas rosas (mais claras) e as moléculas de metanol por linhas azuis (mais escuras).

com a QB é ainda maior que a fração molar de água na primeira camada de solvatação. É de se esperar que HB formadas entre a QB e a água sejam mais fortes que as formadas entre a QB e o metanol ou QB e o 1-propanol, e consequentemente mais eficientes em distorcer, mesmo que localmente, a nuvem eletrônica da QB. Destacamos também os maiores valores de p_W nas misturas de 1-propanol-água em comparação com os valores nas misturas de metanol-água em todas as frações molares de água.

São duas as principais conclusões extraídas da análise da solvatação preferencial da QB na seção 5.4.2 e da análise de HB formadas com a QB nesta seção: nas misturas de 1-propanol-água as moléculas de água encontram maior facilidade para penetrarem na

primeira camada de solvatação e ainda maior facilidade para formarem HB com a QB.

A diferença entre as duas misturas pode ser analisada através da grandeza

$$\delta n_{HB} = n_{HB}(\text{MeOH-W}) - n_{HB}(\text{1-PrOH-W}), \quad (5.9)$$

que define a diferença nos valores de n_{HB} nas duas misturas para uma mesma fração molar de água e pode ser aplicada tanto no número total de HB, δn_{HB} , quanto nas HB específicas com as moléculas de água, $\delta n_{HB}(\text{W})$, e álcool, $\delta n_{HB}(\text{ROH})$. Esses dados estão tabelados no Apêndice F e serão utilizados em futuras análises.

5.5 Propriedades Eletrônicas

Para mais detalhes sobre as propriedades eletrônicas calculadas nesta seção veja o Capítulo 2.

5.5.1 Dipolo Induzido

Calculamos o momento de dipolo médio da QB durante a simulação por DM. Uma vez que as cargas atômicas da QB estão fixas, são as deformações em sua geometria que provocam a flutuação nos valores de μ em cada mistura. Os resultados são apresentados na Tabela 5.7. Como esperado, essa Tabela apresenta valores de μ similares aos obtidos no processo de polarização, mas com valores menores do desvio padrão visto que as cargas atômicas são constantes. A Figura 5.16 mostra os valores médios μ em função de X_W . Quando comparamos os resultados em metanol-água com os obtidos em 1-propanol-água notamos uma proximidade entre os valores médios para $X_W \geq 0.4$, similar ao observado no gráfico das n_{HB} (Figura 5.14c). Para buscar uma explicação para esse efeito, analisamos a correlação entre a diferença do momento de dipolo para as duas misturas numa mesma fração molar de água,

$$\delta\mu = \mu(\text{MeOH-W}) - \mu(\text{1-PrOH-W}), \quad (5.10)$$

a mudança na fração molar de água X_W e também as diferenças das propriedades estruturais relacionadas à solvatação preferencial, δX_{1W} , $\delta n_{HB}(\text{ROH})$, $\delta n_{HB}(\text{W})$ e δn_{HB} . Os coeficientes de correlação calculados são -0.80 , 0.36 , 0.57 , 0.57 e 0.97 respectivamente. Isso mostra que a propriedade estrutural mais relacionada às diferenças do dipolo induzido na QB, $\delta\mu$, é o número total de HB, que é diferente para $X_W \leq 0.4$ e equivalente para $X_W \geq 0.4$ em ambas as misturas, apresentando um crescimento mais lento com o aumento de X_W .

Tabela 5.7: Valores médios μ [D] obtidos pela média sobre 200 mil configurações geradas nas simulações de DM nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W ; σ_p é o desvio padrão.

X_W	MeOH-W		1-PrOH-W	
	μ	σ_p	μ	σ_p
0.0	10.48	0.23	8.78	0.21
0.2	10.87	0.24	9.05	0.22
0.4	11.45	0.25	11.38	0.24
0.5	11.68	0.25	11.38	0.25
0.6	11.69	0.25	11.46	0.25
0.8	11.99	0.25	11.67	0.25
1.0	12.30	0.25	12.30	0.25

Figura 5.16: Valores do dipolo médio μ [D] obtidos pela média sobre 200 mil configurações geradas nas simulações de DM em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p .

5.5.2 Excitação Eletrônica

Em misturas de metanol-água e 1-propanol-água a primeira banda de absorção da QB, que ocorre na região do espectro visível, se desloca para o azul à medida que se aumenta a concentração de água. O espectro eletrônico de absorção da QB em água (ver Figura 5.17a), por exemplo, contém três bandas, uma intensa (*strong*) na região de 220nm a 270nm e outras duas fracas (*weak*) nas regiões entre 280nm e 330nm, e entre 360nm e 500nm. Essa banda na região de 360nm e 500nm (Figura 5.17b) é a primeira banda de absorção eletrônica. Os valores experimentais para a QB referem-se a essa banda, com λ_{max} definido pelo valor do comprimento de onda para o ponto de máxima intensidade da banda. Assim como fizemos na seção 5.2.3, realizamos a convolução lorentziana da distribuição de energia de excitação da primeira banda de absorção eletrônica e tomamos como valores teóricos para λ_{max} o valor do comprimento de onda que define a máxima intensidade da convolução. Os valores da energia de excitação foram calculados para a QB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água por meio do método TD-DFT usando dois funcionais, BHandHLYP e LC-PBE, e a base gaussiana 6-311+G**.

Os resultados obtidos podem ser vistos nas Tabelas 5.8 e 5.9 respectivamente. Em termos de valores absolutos de λ_{max} , é o funcional BHandHLYP que mais se aproxima dos resultados experimentais. Para a QB em água, por exemplo, obtemos 413nm em comparação com o valor experimental de 443nm. O melhor resultado de Murugan [78] para a QB em água é de 433nm, obtido com CAMB3LYP/6-31+G**, numa abordagem QM/MM em que a QB e as moléculas de água que formam HB são tratadas quanticamente usando uma dinâmica CPMD e o restante do solvente descrito por modelo contínuo.

Os deslocamentos $\Delta\lambda_{max}$ em relação ao valor de λ_{max} para QB em álcoois puros têm comportamento similar com os dois funcionais, sendo ligeiramente melhor descritos com o funcional LC-PBE.

Na Figura 5.18 vemos mais facilmente a curva formada pelos valores de λ_{max} obtidos teoricamente em comparação com os valores experimentais. Principalmente para as misturas de metanol-água, os resultados teóricos, apesar de deslocados, exibem uma tendência similar à experimental. Na Figura 5.19 temos uma comparação direta entre os

Tabela 5.8: Valores teóricos e experimentais de λ_{max} [nm] para a QB em misturas de metanol-água. O valor $\Delta\lambda_{max}$ mede o deslocamento de λ_{max} em relação ao valor para a QB em metanol e σ_p é o desvio padrão da medida.

X_W	BHandHLYP			LC-PBE			Exp. ^a	
	λ_{max}	σ_p	$\Delta\lambda_{max}$	λ_{max}	σ_p	$\Delta\lambda_{max}$	λ_{max}	$\Delta\lambda_{max}$
0.0	456	25	0	404	20	0	471	0
0.2	436	26	20	389	21	15	469	3
0.4	430	25	26	381	21	23	466	6
0.5	425	25	31	377	21	27	464	8
0.6	431	23	25	383	19	21	461	11
0.8	420	24	36	369	21	35	455	18
1.0	413	20	43	370	17	34	443	28

^a Os valores experimentais são da ref. [36].

Tabela 5.9: Valores teóricos e experimentais de λ_{max} [nm] para a QB em misturas de 1-propanol-água. O valor $\Delta\lambda_{max}$ mede o deslocamento de λ_{max} em relação ao valor para a QB em 1-propanol e σ_p é o desvio padrão da medida.

X_W	BHandHLYP			LC-PBE			Exp. ^a	
	λ_{max}	σ_p	$\Delta\lambda_{max}$	λ_{max}	σ_p	$\Delta\lambda_{max}$	λ_{max}	$\Delta\lambda_{max}$
0.0	473	28	0	419	23	0	488	0
0.2	460	28	13	408	22	11	482	6
0.4	426	25	47	378	21	41	475	13
0.5	425	23	48	379	19	40	472	16
0.6	430	24	43	382	20	37	469	19
0.8	419	27	54	376	23	43	463	25
1.0	413	20	60	370	17	49	443	45

^a Os valores experimentais são da ref. [36].

resultados para os dois tipos de mistura. Experimentalmente, a curva $\lambda_{max}(X_W)$ para a mistura de 1-propanol-água se aproxima da curva para a mistura de metanol-água, mas sem tocarem. As curvas $\lambda_{max}(X_W)$ obtidas dos cálculos teóricos colapsam quando $X_W \geq 0.4$. Isso pode ser explicado da mesma forma que explicamos o que acontece com o momento de dipolo induzido da QB com a variação de X_W na mistura. Analisamos a correlação entre a diferença de λ_{max} para as duas misturas numa mesma fração molar de água,

$$\delta\lambda_{max} = \lambda_{max}(\text{MeOH-W}) - \lambda_{max}(\text{1-PrOH-W}), \quad (5.11)$$

à mudança na fração molar de água X_W e também à diferença das propriedades estruturais

relacionadas à solvatação preferencial, δX_{1W} , $\delta n_{HB}(\text{ROH})$, $\delta n_{HB}(\text{W})$ e δn_{HB} . Os coeficientes de correlação calculados são 0.71, -0.38, -0.47, -0.62 e -0.95, respectivamente. Para os valores experimentais λ_{max}^{Exp} , os coeficientes de correlação entre as diferenças são 0.92, 0.10, -0.77, -0.12 e -0.69 respectivamente. Isso mostra que os valores calculados apresentam maior correlação com $n_{HB}(\text{total})$ e os experimentais com X_W , evidenciando um desacordo entre o comportamento da diferença $\delta\lambda_{max}$ obtido por método teórico e o obtido por método experimental. Uma possível fonte de erro no cálculo dos λ_{max} é que as moléculas de solvente estão sendo consideradas apenas como cargas pontuais, ou seja, um campo eletrostático. Nesse caso, estamos desprezando interações entre os orbitais do soluto e do solvente que podem ser importantes. O custo computacional para incluir explicitamente as moléculas de solvente é grande, e por isso realizamos apenas um teste para ver a relevância da interação explícita soluto-solvente. Recalculamos λ_{max} para a QB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água quando $X_W = 0.5$. Dessa vez as moléculas de solvente que formavam HB com a QB foram incluídas explicitamente nos cálculos. Isso significa que em média em cada configuração havia 3 moléculas explícitas (ver Tabela 5.6) incluídas nos cálculos quânticos. Experimentalmente a diferença entre os valores de λ_{max} para as duas misturas quando temos 50% de água é $\delta\lambda_{max}^{Exp} = 8\text{nm}$. Já nos valores calculados essa diferença passa a existir quando incluimos explicitamente as moléculas de solvente que formam HB com QB, sendo $\delta\lambda_{max}^{Calc} = 6\text{nm}$, mostrando que para os cálculos das excitações eletrônicas é importante incluir explicitamente as moléculas de solvente, pelo menos as que formam HB com o soluto.

(a)

(b)

Figura 5.17: Distribuição ponderada pelas forças do oscilador dos valores de E_T (barras verticais) obtidos nas 100 configurações e sua convolução lorentziana para a QB em água. Em (a) vemos as três bandas do espectro de absorção eletrônica da QB, com a banda menos energética (a primeira banda) na região de λ entre 360nm e 500nm; em (b) essa banda é mostrada detalhadamente, com o valor de λ_{max} destacado pela linha tracejada.

(a) MeOH-W

(b) 1-PrOH-W

Figura 5.18: Valores de λ_{max} [nm] nas misturas de (a) metanol-água e (b) 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . Valores experimentais obtidos da ref. [36].

Figura 5.19: Valores de λ_{max} [nm] nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . Valores experimentais obtidos da ref. [36].

5.5.3 Índices Globais de Reatividade

Investigamos o efeito das misturas de álcool-água nos índices globais de reatividade: energia de ionização I , afinidade eletrônica A , eletronegatividade χ , rigidez η e a eletrofilicidade ω (definidos no Capítulo 2). Os cálculos quânticos foram realizados usando os programas Gaussian 03 e 09, com os funcionais de densidade BHandHLYP, LC-PBE e B3LYP e base gaussiana 6-311+G**. Para esses cálculos, devido a dependência das interações de longo alcance das energias ε_{HOMO} e ε_{LUMO} [145] escolhemos levar somente as moléculas distantes no máximo em 23 Å do centro da QB para os cálculos quânticos em cada configuração. Esse raio de corte foi definido com base no tamanho da caixa de simulação da QB em água, que tem o menor volume. Visto que os resultados com os diferentes funcionais foram quase idênticos nos deslocamentos em relação ao valor das propriedades em álcool (mas não nos valores absolutos obtidos) mostraremos apenas os resultados obtidos com o funcional BHandHLYP.

5.5.3.1 Sonda Isolada e em Modelo Contínuo de Solvente

Antes de apresentarmos os valores dos índices globais de reatividade obtidos para a QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água com o solvente incluído nos cálculos quânticos como um campo eletrostático, apresentaremos os valores obtidos para a QB isolada e em modelo contínuo de solvente para 1-propanol, metanol e água. Nesses cálculos utilizamos o modelo contínuo PCM (BHandHLYP/6-311+G**), onde calculamos os índices globais de reatividade para as duas geometrias da QB: a geometria quinoidal (q-QB) e a geometria benzenoidal (b-QB) (ver Figura 5.8). Os resultados obtidos estão na Tabela 5.10. As propriedades I , A , χ e η crescem com o aumento da constante dielétrica ϵ , enquanto ω diminui. Todavia, em regra geral, essas propriedades só mudam quando comparamos os valores em vácuo com os valores em 1-propanol, não exibindo diferenças significativas quando comparamos os valores em 1-propanol, metanol e água entre si. Isso indica um limite na capacidade do solvente descrito com modelo contínuo em afetar esses índices de reatividade.

Para compararmos os índices de reatividade obtidos para a geometria quinoidal e

Tabela 5.10: Valores dos índices globais de reatividade energia de ionização I , afinidade eletrônica A , eletronegatividade χ , rigidez η e eletrofilicidade ω para as geometrias quinoidal (q-QB) e benzenoidal (b-QB) calculadas isoladamente e em solvente com modelo contínuo PCM usando o método quântico BHandHLYP/6-311+G**/CHELPG. O símbolo Δ refere-se a diferença entre a propriedade em água e seu valor em vácuo. Todas as grandezas estão em eV.

	q-QB					b-QB				
	I	A	χ	η	ω	I	A	χ	η	ω
vácuo ($\epsilon = 0.0$)	5.75	1.47	3.61	2.14	3.04	5.79	1.65	3.72	2.07	3.34
1-propanol ($\epsilon = 20.5$)	6.08	1.36	3.72	2.36	2.93	6.27	1.51	3.89	2.38	3.18
metanol ($\epsilon = 32.6$)	6.07	1.30	3.69	2.38	2.85	6.30	1.44	3.87	2.43	3.08
água ($\epsilon = 78.4$)	6.09	1.30	3.69	2.40	2.85	6.32	1.43	3.88	2.45	3.07
Δ	0.34	-0.17	0.08	0.26	-0.19	0.53	-0.22	0.16	0.38	-0.27

benzenoidal calculamos entre diferença da da propriedade em água e em vácuo. Por exemplo, se subtrairmos valor de I em vácuo do valor em água teremos 0.34eV para a q-QB e 0.53eV para b-QB, um valor 56% maior. Para as propriedades A , χ , η e ω os valores com a b-QB são maiores em 29%, 100%, 46% e 42% respectivamente. Assim, vemos que a deformação geométrica da QB desempenha uma papel relevante nas mudanças dessas propriedades.

De posse dos valores dos índices globais de reatividade em vácuo e em modelo contínuo de solvente passaremos ao tratamento detalhado de como cada propriedade é afetada pelas misturas de metanol-água e 1-propanol-água.

5.5.3.2 Energia de Ionização

Os resultados de I para a QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água são mostrados na Tabela 5.11. Na Figura 5.20 vemos como I varia com X_W . Analisando a Figura 5.20 vemos que nas misturas de metanol-água há um pequeno aumento de I até $X_W = 0.4$, quando o valor estabiliza em torno de 6.45eV. Nas misturas 1-propanol-água a energia de ionização da QB cresce até $X_W = 0.5$, diminui um pouco em $X_W = 0.6$ e volta a crescer até atingindo o valor de 6.46eV. Interessante notar que mesmo para a maior fração molar de água na mistura 1-propanol-água, isto é, $X_W = 0.8$, o valor de I (6.04eV) é inferior ao valor para a QB em metanol puro (6.10eV).

Em média, os valores de I nas misturas de metanol-água são cerca de 0.5 à 0.8eV

Tabela 5.11: Valores teóricos da energia de ionização, I , obtidos como a média sobre 100 configurações para a QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e ΔI ao deslocamento em relação a $I(X_W = 0.0)$. Todos os valores estão em unidade de eV. O valor de I para a QB em vácuo é de 5.75eV.

X_W	MeOH-W			1-PrOH-W		
	I	σ_p	ΔI	I	σ_p	ΔI
0.0	6.10	0.26	0.00	5.50	0.77	0.00
0.2	6.22	0.27	0.12	5.49	0.80	-0.01
0.4	6.45	0.31	0.35	5.72	0.63	0.22
0.5	6.44	0.32	0.34	5.85	0.68	0.35
0.6	6.44	0.28	0.34	5.76	0.59	0.26
0.8	6.45	0.34	0.35	6.04	0.45	0.54
1.0	6.46	0.33	0.36	6.46	0.33	0.96

maiores que nas misturas de 1-propanol-água para uma mesma concentração de água. Isso mostra que uma maior estabilidade eletrônica da QB, ou seja, maior dificuldade em remover seu elétron mais externo, na mistura mais polar (metanol-água). Nas misturas de 1-propanol-água os valores de σ_p são o dobro dos observados nas misturas de metanol-água. Essas diferenças podem ser explicadas observando que as moléculas de 1-propanol, pelo seu caráter mais apolar em comparação com as moléculas de metanol, fazem com que ocorra uma variação mais aguda na distribuição de cargas do solvente ao redor da QB, causando maior flutuação nas propriedades calculadas em misturas de 1-propanol-água. Nas misturas de 1-propanol-água a diferença $\Delta I = I(X_W = 1.0) - I(X_W = 0.0)$ é mais que o dobro que nas misturas de metanol-água (0.96eV em comparação com 0.36eV).

Em vácuo, o valor de I para a QB (quinoidal) é de 5.75eV, valor maior que os valores obtidos para a QB em 1-propanol-água para frações molares de água iguais à 0.0, 0.2 e 0.4 (Figura 5.20). Para X_W igual à 0.4 em particular, temos que das 31 moléculas na primeira camada de solvatação da QB 60% são moléculas de água, e apesar disso o valor obtido de 5.72eV para I não se iguala ao valor de I em vácuo. Talvez a flexibilidade da geometria da QB e suas diferentes conformações usadas nos cálculos da média I nessas misturas seja a responsável pela diminuição dos valores obtidos em relação ao valor de vácuo. Em contrapartida, o valor de I para a QB (benzenoidal) em água com modelo contínuo PCM é de 6.32eV, menor que o valor médio de 6.46eV obtido usando um campo eletrostático para a água. Desde modo, o uso de campo eletrostático amplia os valores de

Figura 5.20: Valores de I nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . O valor de I para a QB (geometria quinoidal) em vácuo é de 5.75eV e de 6.32eV em água com modelo contínuo PCM (geometria benzenoidal) também são mostrados.

I para extremos de polaridade do solvente.

A energia de ionização não segue o mesmo comportamento apresentado pelos valores calculados do número de HB total n_{HB} , momento de dipolo induzido μ e excitação eletrônica λ_{max} , onde ambas as misturas apresentam aproximadamente o mesmo efeito para $X_W \geq 0.4$. No caso da energia de ionização, é a fração molar de água X_W que tem maior correlação com as diferenças δI , a diferença para as duas misturas numa mesma fração molar de água

$$\delta I = I(\text{MeOH-W}) - I(1\text{-PrOH-W}), \quad (5.12)$$

com coeficiente de correlação de -0.75 . As diferenças nas propriedades estruturais relacionadas à solvatação preferencial δX_{1W} , $\delta n_{HB}(\text{ROH})$, $\delta n_{HB}(\text{W})$ e δn_{HB} têm coeficientes de correlação com δI iguais à -0.59 , 0.64 , 0.15 e 0.33 respectivamente. Portanto, a energia de ionização da QB é mais susceptível a mudanças no volume (*bulk*) do solvente que a mudanças na distribuição microscópica do solvente ao redor do soluto.

5.5.3.3 Afinidade Eletrônica

Analizamos o efeito das misturas de álcool-água sobre a afinidade eletrônica da QB e como a variação de X_W afeta essa propriedade. Os resultados para as misturas de metanol-água e 1-propanol-água são mostrados na Tabela 5.12 e na Figura 5.21. É interessante observar que ε_{LUMO} é negativo, significando que a QB tem grande afinidade por um adicional. Também notamos que uma maior estabilização desse elétron ocorre na mistura de metanol-água, onde temos maiores valores de A que nas misturas de 1-propanol-água. Analisando a Figura 5.21 vemos que nas misturas de metanol-água há um pequeno aumento de A até $X_W = 0.4$, quando o valor começa a cair suavemente até atingir 1.39eV em água. Nas misturas 1-propanol-água a afinidade eletrônica da QB cresce de modo significativo apenas quando $X_W \geq 0.6$.

Tabela 5.12: Valores teóricos da afinidade eletrônica, A , obtidos como a média sobre 100 configurações para a QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e ΔA ao deslocamento em relação a $A(X_W = 0.0)$. Todos os valores estão em unidade de eV.

X_W	MeOH-W			1-PrOH-W		
	A	σ_p	ΔA	A	σ_p	ΔA
0.0	1.33	0.23	0.00	0.83	0.76	0.00
0.2	1.35	0.27	0.02	0.75	0.78	-0.08
0.4	1.51	0.29	0.18	0.73	0.64	-0.10
0.5	1.46	0.28	0.13	0.86	0.66	0.03
0.6	1.45	0.28	0.12	0.79	0.60	-0.04
0.8	1.38	0.34	0.05	1.01	0.44	0.18
1.0	1.39	0.31	0.06	1.39	0.31	0.56

O valor de ΔA , a diferença entre o valor em água e o valor em álcool, é 0.06eV para a QB em metanol-água e de 0.56eV em 1-propanol-água. Por outro lado, notamos que os valores de σ_p são da ordem 0.30eV nas misturas de metanol-água e de 0.60eV nas misturas de 1-propanol-água. Isso dá margem para a hipótese de que especialmente nas misturas de metanol-água os deslocamentos ΔA podem ser resultados de flutuações estatísticas.

Os valores em A para a QB em solvente com modelo contínuo PCM praticamente não exibem variação com a mudança do solvente (ver Tabela 5.10), mudando de maneira mais significativa em comparação com o resultado obtido para a QB isolada. Contudo, o

Figura 5.21: Valores de A nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . O valor de A para a QB (geometria quinoidal) em vácuo é de 1.47eV e de 1.30eV em água com modelo contínuo PCM (geometria quinoidal) também são mostrados.

sentido dessa mudança é diferente do sentido que ocorre com os valores médios A obtidos com o solvente como campo eletrostático. No primeiro caso A diminui com o aumento de ϵ , no segundo há um ligeiro aumento, para as misturas de metanol-água até $X_W = 0.4$ e para as misturas de 1-propanol-água quando $X_W \geq 0.5$. Tal diferença de comportamento pode estar relacionada com a solvatação preferencial.

Analisando a correlação entre a diferença de afinidade eletrônica,

$$\delta A = A(\text{MeOH-W}) - A(\text{1-PrOH-W}), \quad (5.13)$$

a fração molar de água X_W e também as diferenças nas propriedades estruturais relacionadas à solvatação preferencial δX_{1W} , $\delta n_{HB}(\text{ROH})$, $\delta n_{HB}(\text{W})$ e δn_{HB} obtemos coeficientes de correlação iguais à -0.63 , -0.75 , 0.60 , -0.36 e 0.10 . Isso indica que a propriedade mais associada à afinidade eletrônica da QB é X_{1W} , a fração de moléculas de água na primeira camada.

5.5.3.4 Eletronegatividade

Analizamos o efeito das misturas de álcool-água sobre a eletronegatividade da QB e como a variação de X_W afeta essa propriedade. Os resultados dos valores médios obtidos de χ estão na Tabela 5.13 e na Figura 5.22. Nas misturas de metanol-água há um pequeno aumento de χ até $X_W = 0.4$, se estabilizando para frações maiores até atingir 3.93eV em água. Nas misturas 1-propanol-água a eletronegatividade da QB cresce suavemente até $X_W = 0.5$, diminui um pouco em $X_W = 0.6$ e volta a crescer de forma mais acentuada.

Tabela 5.13: Valores teóricos da afinidade eletrônica, χ , para a QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e $\Delta\chi$ ao deslocamento em relação a $\chi(X_W = 0.0)$. Todos os valores estão em unidade de eV.

X_W	MeOH-W			1-PrOH-W		
	χ	σ_p	$\Delta\chi$	χ	σ_p	$\Delta\chi$
0.0	3.72	0.24	0.00	3.17	0.76	0.00
0.2	3.79	0.26	0.07	3.12	0.78	-0.05
0.4	3.98	0.29	0.26	3.23	0.63	0.06
0.5	3.95	0.29	0.23	3.35	0.66	0.18
0.6	3.94	0.27	0.22	3.28	0.59	0.11
0.8	3.91	0.33	0.19	3.53	0.44	0.36
1.0	3.93	0.31	0.21	3.93	0.31	0.76

Assim como para a energia de ionização e a afinidade eletrônica, os valores do desvio padrão σ_p para as médias χ são cerca de duas vezes maior nas misturas de 1-propanol-água que nas misturas de metanol-água. O que é esperado visto que χ é o valor médio entre I e A . Os deslocamentos da eletronegatividade, a diferença entre o valor em água e o valor em álcool, são de 0.21eV para misturas de metanol-água e de 0.76eV para misturas de 1-propanol-água. Isso significa que em misturas de metanol-água χ quase não sofre variação com X_W . Para as misturas de 1-propanol-água os deslocamentos são significativos apenas para $X_W \geq 0.6$.

Os valores em χ para a QB em solvente com modelo contínuo PCM praticamente não exibem variação com a mudança do solvente (ver Tabela 5.10), mudando de maneira mais significativa em comparação com o resultado obtido para a QB isolada. A comparação com os valores de χ obtidos para as misturas pode ser vista na Figura 5.22. Para $X_W \leq 0.8$ nas misturas de 1-propanol-água, temos um valor de χ menor que o valor em vácuo (3.61eV).

Figura 5.22: Valores de χ nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . O valor de χ para a QB (geometria quinoidal) em vácuo é de 3.61eV e de 3.88eV em água com modelo contínuo PCM (geometria benzenoidal) também são mostrados.

Talvez a flexibilidade da geometria da QB e suas diferentes conformações usadas nos cálculos da média χ em misturas seja a responsável pela diminuição dos valores obtidos em 1-propanol-água em relação ao valor de vácuo. O valor de χ para a QB (benzenoidal) em água com modelo contínuo PCM é de 3.88eV, menor que o valor médio de 3.93eV obtido usando um campo eletrostático para a água.

Analisando a correlação entre a diferença de eletronegatividade,

$$\delta\chi = \chi(\text{MeOH-W}) - \chi(1\text{-PrOH-W}), \quad (5.14)$$

a fração molar de água X_W e também as diferenças nas propriedades estruturais relacionadas à solvatação preferencial δX_{1W} , $\delta n_{HB}(\text{ROH})$, $\delta n_{HB}(\text{W})$ e δn_{HB} obtemos coeficientes de correlação iguais à -0.708 , -0.677 , 0.631 , -0.251 e 0.224 . Isso mostra que a X_W tem maior correlação com as diferenças $\delta\chi$. Portanto, as mudanças da eletronegatividade da QB estão associadas principalmente as mudanças na fração molar de água do seio do solvente.

5.5.3.5 Rigidez

Os valores de η para a QB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água são apresentados na Tabela 5.14 e na Figura 5.23.

Tabela 5.14: Valores teóricos da rigidez, η , para a QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e $\Delta\eta$ ao deslocamento em relação a $\eta(X_W = 0.0)$. Todos os valores estão em unidade de eV.

X_W	MeOH-W			1-PrOH-W		
	η	σ_p	$\Delta\eta$	η	σ_p	$\Delta\eta$
0.0	2.39	0.07	0.00	2.33	0.08	0.00
0.2	2.44	0.08	0.05	2.37	0.08	0.04
0.4	2.47	0.08	0.08	2.49	0.08	0.16
0.5	2.49	0.08	0.10	2.49	0.08	0.16
0.6	2.50	0.08	0.11	2.48	0.08	0.15
0.8	2.53	0.09	0.14	2.51	0.09	0.18
1.0	2.53	0.07	0.14	2.53	0.07	0.20

O comportamento e os valores de η para $X_W \geq 0.4$ são semelhantes em ambas as misturas de álcool-água. Em ambas as misturas η cresce com X_W , sendo esse crescimento mais acentuado nas misturas de 1-propanol-água quando $X_W \leq 0.4$.

Figura 5.23: Valores de η nas misturas de (a) metanol-água e (b) 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . O valor de η para a QB (geometria quinoidal) em vácuo de 2.14eV e de 2.45eV em água com modelo contínuo PCM (geometria benzenoidal) também são mostrados.

Diferentemente da energia de ionização e da afinidade eletrônica, para a rigidez temos

valores de σ_p similares nos dois tipos de mistura, sendo de aproximadamente 0.08eV. Isso nos faz supor que o fator relativo a flutuação de η é cancelado no cálculo da diferença $(I - A)$, contida na definição. O deslocamento $\Delta\eta$, a diferença entre o valor de η em água e o valor em álcool é de 0.14eV nas misturas metanol-água e de 0.20eV nas misturas de 1-propanol-água. Esses valores são aproximadamente o dobro dos valores de σ_p , mostrando que o solvente tem um efeito significativo na rigidez.

Os resultados para η em vácuo e modelo contínuo PCM para 1-propanol, metanol e água (Tabela 5.10) se mostram compatíveis com os valores médios obtidos com uso de campo eletrostático para esses solventes. Como se pode ver na Figura 5.23, o valor de 2.45eV obtido para a QB em água/PCM é alcançado quando $X_W = 0.2$ nas misturas de metanol-água e $X_W = 0.4$ nas misturas de 1-propanol-água. Isso indica que a rigidez sofre maior influência da solvatação preferencial. De fato, é o que vemos quando comparamos a diferença de η para as duas misturas numa mesma fração molar de água

$$\delta\mu = \mu(\text{MeOH-W}) - \mu(1\text{-PrOH-W}), \quad (5.15)$$

a mudança na fração molar de água X_W e também a diferença das propriedades estruturais relacionadas à solvatação preferencial δX_{1W} , $\delta n_{HB}(\text{ROH})$, $\delta n_{HB}(\text{W})$ e δn_{HB} . Os coeficientes de correlação obtidos entre $\delta\eta$ e essas propriedades tem valores de -0.61, 0.55, 0.30, 0.78 e 0.98, mostrando que o número total de HB tem grande influência sobre η nas misturas.

5.5.3.6 Eletrofilicidade

Os valores de ω para a QB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água podem ser vistos na Tabela 5.15 e na Figura 5.24. O comportamento de ω com a variação de X_W é bastante similar ao comportamento de χ em ambas as misturas de álcool-água, sendo possível reproduzir a maioria das análises aqui.

Nas misturas de metanol-água há um pequeno aumento de ω até $X_W = 0.4$, quando o comportamento se inverte e volta a cair. Nas misturas de 1-propanol-água ω cresce apenas quando $X_W \geq 0.6$. Os deslocamentos da eletrofilicidade $\Delta\omega$, a diferença entre o valor em

Tabela 5.15: Valores teóricos da rigidez, η , para a QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e $\Delta\eta$ ao deslocamento em relação a $\eta(X_W = 0.0)$. Todos os valores estão em unidade de eV.

X_W	MeOH-W			1-PrOH-W		
	ω	σ_p	$\Delta\omega$	ω	σ_p	$\Delta\omega$
0.0	2.90	0.35	0.00	2.27	0.92	0.00
0.2	2.96	0.41	0.06	2.18	0.98	-0.09
0.4	3.22	0.47	0.32	2.17	0.78	-0.10
0.5	3.15	0.44	0.25	2.34	0.84	0.07
0.6	3.13	0.43	0.23	2.24	0.76	-0.03
0.8	3.04	0.53	0.14	2.52	0.59	0.25
1.0	3.07	0.48	0.17	3.07	0.48	0.80

água e o valor em álcool, são de 0.17eV para misturas de metanol-água e de 0.80eV para misturas de 1-propanol-água. Isso significa que em misturas de metanol-água ω quase não sofre variação com X_W . Para as misturas de 1-propanol-água os deslocamentos são significativos apenas para $X_W \geq 0.6$.

Os valores em ω para a QB em solvente com modelo contínuo PCM decrescem com o aumento da polaridade do solvente (ver Tabela 5.10). A comparação com os valores de ω obtidos para as misturas pode ser vista na Figura 5.22, onde mostramos o valor para a QB em vácuo e em água/PCM, ambos os valores para a geometria quinoideal. Os valores médios obtidos para as misturas sofrem deslocamentos $\Delta\omega$ maiores que os obtidos em modelo contínuo (0.00eV e 0.08eV respectivamente para metanol e água, e 1-propanol e água).

Analisando a correlação entre a diferença de eletrofilicidade numa mesma fração molar de água,

$$\delta\omega = \omega(\text{MeOH-W}) - \omega(\text{1-PrOH-W}), \quad (5.16)$$

a fração molar de água X_W e também as diferenças nas propriedades estruturais relacionadas à solvatação preferencial δX_{1W} , $\delta n_{HB}(\text{ROH})$, $\delta n_{HB}(\text{W})$ e δn_{HB} obtemos coeficientes de correlação iguais à -0.59, -0.77, 0.55, -0.37 e 0.05. Isso indica que a propriedade mais associada à eletrofilicidade da QB é X_{1W} , a fração de moléculas de água na primeira camada.

Figura 5.24: Valores de ω nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água em função de X_W . As barras de erro são definidas pelos valores de σ_p . O valor de ω para a QB (geometria quinoidal) em vácuo é de 3.04eV e de 2.85eV em água com modelo contínuo PCM (geometria quinoidal) também são mostrados

5.5.4 Blindagem Magnética

Avaliamos o efeito das misturas binárias de álcool-água na blindagem magnética dos átomos da QB. Os átomos escolhidos foram o átomo de oxigênio (O21), o átomo de carbono ligado ao oxigênio (C7), no átomo de nitrogênio (N12) e em dois átomos de hidrogênio representativos (H17 e H18) (ver Figura 5.5). Os cálculos das médias sobre 100 configurações para as misturas incluídas como cargas pontuais foram realizados com uso do funcional de densidade B3LYP, bases 6-311+G** e o método GIAO¹. Para fins de comparação também calculamos a blindagem magnética para a molécula da QB (quinoidal e benzenoidal) isolada e em solvente com modelo contínuo PCM para 1-propanol, metanol e água. Esses resultados estão na Tabela 5.16. Os resultados para as misturas de metanol-água e de 1-propanol-água estão nas Tabelas 5.17 e 5.18 respectivamente, e também na Figura 5.25.

Quando analisamos o deslocamento da blindagem magnética dos átomos avaliados notamos que apenas o átomo de oxigênio apresenta mudanças significativas. Para ele temos os valores $\Delta\sigma(^{17}O)_{\text{MeOH} \rightarrow \text{W}} = 76.3\text{ppm}$ e $\Delta\sigma(^{17}O)_{\text{1-PrOH} \rightarrow \text{W}} = 95.4\text{ppm}$. O átomo C7

¹do inglês, *Gauge-Including Atomic Orbitals*.

Tabela 5.16: Valores blindagem magnética σ para os átomos N12, O21, C7, H17 e H18 da QB, nas geometrias quinoideal (q-QB) e benzenoidal (b-QB), calculadas isoladamente e em solvente com modelo contínuo PCM usando o método quântico B3LYP/6-311+G**/GIAO. O símbolo Δ refere-se a diferença entre a propriedade em água e seu valor em vácuo. Todos os valores estão em unidade de ppm.

q-QB					
	$\sigma(^{15}\text{N})$	$\sigma(^{17}\text{O})$	$\sigma(^{13}\text{C7})$	$\sigma(^1\text{H17})$	$\sigma(^1\text{H18})$
vácuo ($\epsilon = 0.0$)	32.1	-82.0	7.8	25.7	28.7
1-propanol ($\epsilon = 20.5$)	32.1	-14.3	8.4	25.4	28.2
metanol ($\epsilon = 32.6$)	34.0	2.8	8.6	25.1	28.2
água ($\epsilon = 78.4$)	34.1	6.3	8.7	25.1	28.1
Δ	2.1	88.3	0.8	-0.6	-0.6

b-QB					
	$\sigma(^{15}\text{N})$	$\sigma(^{17}\text{O})$	$\sigma(^{13}\text{C7})$	$\sigma(^1\text{H17})$	$\sigma(^1\text{H18})$
vácuo ($\epsilon = 0.0$)	32.7	-133.2	-2.0	25.5	28.8
1-propanol ($\epsilon = 20.5$)	34.1	-8.2	3.1	25.1	28.2
metanol ($\epsilon = 32.6$)	36.3	16.4	4.5	24.8	28.2
água ($\epsilon = 78.4$)	36.5	21.7	4.8	24.7	28.2
Δ	3.8	154.9	6.8	-0.8	-0.6

Tabela 5.17: Valores blindagem magnética σ para os átomos N2, O21, C7, H17 e H18 da QB em misturas de metanol-água usando o método quântico B3LYP/6-311+G**/GIAO. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e Δ à diferença entre a propriedade em água e seu valor em álcool puro. Todos os valores estão em unidade de ppm.

X_W	$\sigma(^{15}\text{N})$	σ_p	$\sigma(^{17}\text{O})$	σ_p	$\sigma(^{13}\text{C7})$	σ_p	$\sigma(^1\text{H17})$	σ_p	$\sigma(^1\text{H18})$	σ_p
0.0	129.7	5.3	46.2	21.8	7.6	4.0	25.1	0.6	26.5	0.8
0.2	130.2	4.4	79.2	19.6	8.2	4.5	24.8	0.6	26.6	0.8
0.4	130.9	4.9	95.5	22.0	8.3	4.3	24.8	0.6	26.7	1.0
0.5	130.9	5.3	106.0	20.8	9.4	3.9	24.8	0.6	26.7	0.9
0.6	131.1	4.9	107.1	16.5	9.0	4.7	24.7	0.6	26.7	1.0
0.8	130.3	4.8	119.5	17.4	9.2	4.2	24.6	0.5	26.5	0.9
1.0	131.6	5.0	122.5	18.2	3.5	5.1	25.6	0.5	27.0	1.2
Δ	1.9		76.3		-4.2		0.5		0.4	

teve o segundo maior deslocamento, bastante inferior de $\Delta\sigma(^{13}\text{C7})_{\text{MeOH} \rightarrow \text{W}} = -4.2\text{ppm}$ e $\Delta\sigma(^{13}\text{C7})_{1-\text{PrOH} \rightarrow \text{W}} = -4.1\text{ppm}$. Demais átomos (N, C's, H's) não apresentam deslocamentos significativos. Assim como teve maior descolamento, o átomo O também apresentou o maior desvio padrão para os valores médios da blindagem magnética, com valores em torno de 20ppm.

Os valores da blindagem magnética obtidos com modelo contínuo se aproximam dos

Tabela 5.18: Valores blindagem magnética σ para os átomos N2, O21, C7, H17 e H18 da QB em misturas de 1-propanol-água usando o método quântico B3LYP/6-311+G**/GIAO. O símbolo σ_p se refere ao desvio padrão e Δ à diferença entre a propriedade em água e seu valor em álcool puro. Todos os valores estão em unidade de ppm.

X_W	$\sigma(^{15}N)$	σ_p	$\sigma(^{17}O)$	σ_p	$\sigma(^{13}C7)$	σ_p	$\sigma(^1H17)$	σ_p	$\sigma(^1H18)$	σ_p
0.0	130.5	4.8	27.1	23.6	7.7	5.1	25.1	0.5	26.6	0.8
0.2	129.9	4.7	43.3	26.6	8.0	4.7	25.2	0.5	26.6	0.9
0.4	130.1	4.7	102.4	18.8	8.5	4.9	24.8	0.6	26.6	1.0
0.5	129.3	4.7	106.4	18.8	7.7	4.4	24.8	0.5	26.4	0.9
0.6	130.4	5.4	100.3	19.4	8.5	4.4	24.9	0.5	26.5	0.9
0.8	130.4	4.7	114.0	21.5	9.6	5.3	24.8	0.6	26.5	0.9
1.0	131.6	5.0	122.5	18.2	3.5	5.1	25.6	0.5	27.0	1.2
Δ	1.1		95.4		-4.1		0.5		0.4	

valores médios obtidos para as misturas apenas para os átomos menos eletronegativos C7, H17, e H18 (comparar a Tabela 5.16 com as Tabelas 5.17 e 5.17). Por outro lado, a blindagem magnética dos átomos N e O, mais eletronegativos, exibem valores de σ significativamente maiores que os obtidos para a QB em solvente com modelo contínuo. Quando analisamos a correlação entre as diferenças entre os valores de $\sigma(^{15}N)$ para uma mesma fração molar de água,

$$\delta\sigma(^{15}N) = \sigma(^{15}N)(\text{MeOH-W}) - \sigma(^{15}N)(1\text{-PrOH-W}) \quad (5.17)$$

a fração molar de água X_W e também as diferenças nas propriedades estruturais relacionadas à solvatação preferencial δX_{1W} , $\delta n_{HB}(\text{ROH})$, $\delta n_{HB}(\text{W})$ e δn_{HB} obtemos coeficientes de correlação iguais à 0.18, -0.81, -0.13, -0.51 e 0.60. Mostrando as diferenças na blindagem magnética o átomo N nos dois tipos de misturas está mais correlacionada com as diferenças da fração molar de água na primeira camada de solvatação δX_{1W} . Fazendo a mesma análise para o átomo O obtemos uma correlação muito forte de 0.96 entre $\delta\sigma(^{17}O)$ e δn_{HB} , evidenciando a influência da formação de HB com o solvente sobre a blindagem magnética do átomo de oxigênio. As diferenças $\delta\sigma(^{13}C17)$, $\delta\sigma(^1H17)$ e $\delta\sigma(^1H18)$ não exibem correlações significativas com as propriedades estruturais da QB.

Figura 5.25: Valores blindagem magnética σ , para os átomos N, O, C7, H17 e H18 da QB em misturas de metanol-água (MeOH-W) e 1-propanol-água (1-PrOH-W) em função de X_w . As barras de erro são dadas por σ_p .

5.6 Sumário da Correlação Entre as Propriedades Eletrônicas e Estruturais

Avaliamos a correlação entre o comportamento das propriedades relativas à solvatação (X_W , X_{1W} , n_{HB}) e as propriedades eletrônicas da QB. Graficamente, por exemplo, o comportamento dos valores do momento de dipolo da QB na Figura 5.16 nas duas misturas se assemelha ao comportamento dos valores de n_{HB} na Figura 5.14c, o que nos leva a supor que as HB formadas com a QB têm grande influência sobre a magnitude de μ . Por outro lado, propriedades como o índices de reatividade χ (ver Figura 5.22) não parecem sofrer influência da solvatação preferencial. Assim, investigamos se a variação da fração molar de água, ou especialmente a solvatação preferencial e as HB formadas têm maior ou menor influência sobre as propriedades eletrônicas da QB. Para isso, calculamos a diferença entre essas propriedades da QB relativas à solvatação para mesma fração molar de água nas duas misturas e comparamos com as diferenças ocorridas nas propriedades eletrônicas. Os resultados foram apresentados ao longo das seções anteriores e podem ser resumidos na Tabela 5.19, onde apresentamos em negrito os valores do coeficiente de correlação de Pearson (r) que são estatisticamente significativos, isto é, com 95% de chances de correlação não fortuita. Os maiores valores estão destacados por um retângulo.

É possível notar que as diferenças das propriedades eletrônicas podem ser divididas em três grupos principais:

- (A) As que se correlacionam com as diferenças no número total de HB: cargas q dos átomos C7, N e O, momento de dipolo induzido μ , comprimento de onda de excitação eletrônica calculado teoricamente λ_{max}^{Calc} , rigidez η e blindagem magnética $\sigma(^{16}O)$.
- (B) As que se correlacionam com as diferenças na fração molar de água na primeira camada: afinidade eletrônica A , eletrofilicidade ω e blindagem magnética $\sigma(^{15}N)$.
- (C) As que se correlacionam com a fração molar de água na mistura: comprimento de onda de excitação eletrônica medido experimentalmente λ_{max}^{Exp} , energia de ionização I e eletronegatividade χ .

Tabela 5.19: Correlação entre as variações das propriedades da QB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água.

r_{ij}	X_W	δX_{1W}	$\delta n_{HB}(\text{ROH})$	$\delta n_{HB}(\text{W})$	δn_{HB}
$\delta q(\text{C7})$	-0.673	0.324	0.426	0.52	0.814
$\delta q(\text{N})$	-0.845	0.358	0.674	0.41	0.893
$\delta q(\text{O})$	0.709	-0.351	-0.428	-0.67	-0.963
$\delta \mu$	-0.804	0.358	0.568	0.566	0.967
$\delta \lambda_{max}^{Calc}$	0.709	-0.381	-0.471	-0.623	-0.948
$\delta \lambda_{max}^{Exp}$	0.923	0.104	-0.766	-0.122	-0.687
δI	-0.752	-0.591	0.639	-0.147	0.330
δA	-0.633	-0.752	0.596	-0.356	0.096
$\delta \chi$	-0.708	-0.677	0.631	-0.251	0.224
$\delta \eta$	-0.608	0.554	0.296	0.782	0.975
$\delta \omega$	-0.585	-0.772	0.553	-0.373	0.049
$\delta \sigma(^{17}\text{O})$	-0.58	0.427	0.261	0.791	0.957
$\delta \sigma(^{15}\text{N})$	0.174	-0.810	-0.132	-0.51	-0.596
$\delta \sigma(^{13}\text{C7})$	-0.047	-0.409	-0.022	-0.263	-0.277
$\delta \sigma(^1\text{H17})$	0.197	-0.086	0.093	-0.692	-0.603
$\delta \sigma(^1\text{H18})$	0.076	-0.686	0.014	-0.659	-0.633

As propriedades listadas nos itens A e B podem ser classificadas como propriedades mais susceptíveis a interações de curto alcance, enquanto que as propriedades do item C são suscetíveis principalmente às interações de longo alcance.

As matrizes de correlação entre as propriedades estruturais e eletrônicas da QB em metanol-água e em 1-propanol-água podem ser vistas no Apêndice F.

6 | Sumário e Conclusões

Neste trabalho usamos simulações computacionais para estudar (1) a estrutura das redes de HB formadas pelas misturas de metanol-água e 1-propanol-água e; (2) como essas misturas afetam as propriedades eletrônicas da sonda solvatocrômica 1-metilquinolin-8-olato (QB).

Para a realização da parte (1) fizemos uso do formalismo de redes complexas na análise das redes de HB formadas nas misturas. Com essa abordagem pudemos verificar o comportamento do sistema como um todo em diferentes concentrações de água nas misturas. Diversas propriedades médias, como a fração de moléculas conectadas, a distribuição dos tamanhos dos *clusters* formados, o grau de segregação dos componentes da mistura, puderam ser calculadas. Da análise dessas propriedades pudemos entender melhor alguns comportamentos anômalos das misturas medidas em laboratório, como os máximos da velocidade do som para concentrações bem definidas de água. Destacamos a seguir as principais observações feitas sobre a relação entre a fração de água X_W e a estrutura das redes de HB nas misturas de metanol-água e 1-propanol-água:

- Número total médio de HB formadas por molécula (n_{HB}) cresce linearmente com X_W (Figura 4.6). As misturas de propanol-água apresentam valores ligeiramente inferiores de n_{HB} .
- A distribuição $P(n_{HB})$ é similar em ambos os tipos de misturas (Figura 4.8).
- Mais de 97% das moléculas nos líquidos puros metanol, 1-propanol ou nas misturas com a água estão conectadas por HB à ao menos a uma outra molécula. Para $X_W \geq 0.4$ temos mais de 99% das moléculas nas misturas formando ao menos uma HB, sendo que esse percentual é sempre maior nas misturas de metanol-água.
- A fração de moléculas de álcool que forma HB com moléculas de água X_{ROH-W} tem comportamento similar aos obtidos experimentalmente por Katz e colaboradores [142] para a misturas de metanol-água.
- Assim como a distribuição $P(n_{HB})$, os valores de X_{ROH-W} , $X_{ROH-ROH}$ e X_{W-W} são similares quando comparamos as misturas de metanol-água com as de 1-propanol-

água, assim esperamos que as maiores diferenças entre as redes de HB nessas misturas se manifestem na intensidade das interações moleculares.

- A análise de maior aglomerado (componente) mostra o grande poder de percolação da água, que compondo apenas 20% de uma mistura com álcool já faz com que a maior parte das moléculas pertençam à maior componente, percentualmente 98% e 92% respectivamente para misturas de metanol-água e 1-propanol-água (Figura 4.14).
- Misturas 1-propanol-água têm maior resistência à percolação da rede de HB, e consequentemente contêm mais aglomerados (componentes) de tamanhos menores em comparação com misturas de metanol-água.
- A análise de maiores aglomerados (componentes) formados apenas por moléculas de álcool indica que há um limite para a capacidade da água de dissolver as moléculas de metanol e 1-propanol e que para misturas ricas em água teremos aproximadamente 2% das moléculas desses álcoois formando as maiores componentes.
- As moléculas de 1-propanol em misturas com a água em média dobram, em comparação com misturas de metanol-água, o valor do coeficiente de clustering C da rede de HB considerando apenas as moléculas de água. Nossa hipótese é que esse fenômeno ocorreria para facilitar a hidratação das moléculas de 1-propanol que são mais hidrofóbicas que o metanol.

O uso do formalismo de redes complexas abre um amplo espectro de possibilidades para o estudo de redes de HB em líquidos, especialmente em misturas. Assim, como um desdobramento natural deste trabalho de doutorado pretendemos continuar investigando misturas de solventes, a estrutura da rede de HB e sua relação com propriedades anômalas que exibem máximo para composições específicas. Em misturas de álcool-água, pretendemos detalhar o estudo da região rica em água, $X_W = [0.8, 1.0]$, visto que nessa faixa há bastantes anomalias em propriedades como velocidade e absorção do som e propriedades termodinâmicas como ΔH^E [1, 5]. O estudo de misturas binárias entre a água e outros

componentes miscíveis que não formam HB, como DMSO, ou não miscíveis, como benzeno, também poderá trazer novas compreensões sobre como a rede de HB é afetada, a depender da natureza dos solventes. A generalização do conceito de HB [24] pode permitir também que outros sistemas sejam estudados com o formalismo de redes complexas. E, em princípio, podemos ampliar o estudo para misturas com 3, 4, 5, ..., n espécies de solvente. Também podemos caracterizar a rede de HB formadas por fluidos em diferentes condições termodinâmicas, como os fluidos supercríticos.

Investigando os efeitos das misturas nas propriedades eletrônicas de uma sonda, a QB, somos especialmente atentos em correlacionar esses efeitos com as propriedades estruturais do sistema, como ligação de hidrogênio e solvatação preferencial. Antes, porém, do cálculo das propriedades eletrônicas da sonda em misturas de álcool-água, foi necessário modelar uma parametrização adequada para o campo de força da sonda utilizado nas simulações desses sistemas. Essa parametrização incluiu adaptação de parâmetros geométricos da sonda e um procedimento iterativo de polarização, dentro de uma abordagem sequencial de mecânica quântica e mecânica molecular, da distribuição de cargas da sonda nas misturas de álcool-água, um meio heterogêneo. De posse desses parâmetros realizamos a simulação da QB em misturas de metanol-água e 1-propanol-água com 7 frações de água distintas. Analisamos a distribuição do solvente ao redor da QB e a solvatação preferencial. Um total de 100 configurações de cada uma das simulações por DM foi selecionado para o cálculo do momento de dipolo induzido, comprimento de onda de excitação eletrônica, índices globais de reatividade e blindagem magnética da QB. As principais observações e conclusões dessa etapa do trabalho foram:

- É possível, por meio de um procedimento sistemático, ajustar os parâmetros geométricos do campo de força da sonda para uma melhor reprodução de resultados experimentais de espectro de absorção eletrônica.
- O procedimento de polarização proposto neste trabalho proveu resultados coerentes para o conjunto de cargas atômicas da QB em meio heterogêneo.
- Em ambas as misturas de metanol-água e 1-propanol-água a QB é solvatada prefe-

rencialmente pelas moléculas de água. As moléculas de água também são a maioria entre as que formam HB com a QB já a partir de 20% de água nas misturas. Esse resultado mostra a grande relevância da solvatação preferencial de uma molécula em mistura.

- A segunda camada de solvatação da QB apresenta a mesma concentração de água que o seio (*bulk*) do sistema.
- As propriedades eletrônicas calculadas para a QB podem ser divididas em duas classes: (i) as que são mais susceptíveis à interações de curto alcance (X_{1W} e n_{HB}); (ii) as que são mais susceptíveis às interações de longo alcance (X_W). Na classe (i) encontram-se as cargas dos átomos mais eletronegativos, o momento de dipolo induzido, o comprimento de onda de excitação eletrônica calculado teoricamente, a afinidade eletrônica A , a rigidez η , a eletrofilicidade ω e as blindagens magnéticas dos átomos O e N da QB. Na classe (ii) temos a energia de ionização I e a eletronegatividade χ .
- Para $X_W = 0.5$ as medidas experimentais de λ_{max} indicam que há uma diferença de 8nm entre o valor medido em metanol-água e o valor medido em 1-propanol-água. Quando consideramos o solvente como carga pontual nos cálculos teóricos de λ_{max} essa diferença é desprezível. Por outro lado, com a inclusão explícita das moléculas que formam HB com QB obtivemos uma diferença de 6nm, indicando que os resultados das tendências teóricas podem ser melhorados se os cálculos incluírem explicitamente as moléculas que formam HB com a QB.

O desenvolvimento de uma metodologia que permita estudar as propriedades de uma molécula inserida em uma mistura facilita consideravelmente a compreensão de fenômenos associados ao efeito de um solvente heterogêneo. As mesmas técnicas podem inclusive ser empregadas no estudo do efeito de fluidos supercríticos em propriedades eletrônicas de moléculas. Um fluido supercrítico é caracterizado por uma distribuição não homogênea das moléculas do solvente, dando origem a espaços vazios que podem ser vistos como um componente de polaridade nula. Podem-se estudar efeitos como polarização do soluto, a

transferência de cargas, a solvatação preferencial, e alteração em propriedades eletrônicas. Dada a natureza estatística de um líquido inerente à sua condição termodinâmica, o estudo de propriedades eletrônicas de dímeros, trímeros e assim diante em líquidos pode ser facilitado pelo uso das ferramentas de redes complexas. Com elas podemos selecionar agrupamentos de moléculas, ligadas por algum critério, em diversos arranjos, para o cálculo dessas propriedades. Novos passos serão dados no sentido de refinar as metodologias apresentadas nesse trabalho de doutoramento para o estudo de moléculas, e agrupamentos de moléculas, em meio heterogêneo.

Referências Bibliográficas

- [1] C. Burton, “A study of ultrasonic velocity and absorption in liquid mixtures,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 521, p. 186, 1948.
- [2] F. Franks e D. Ives, “The structural properties of alcohol–water mixtures,” *Quarterly Reviews, Chemical Society*, vol. 20, p. 1, 1966.
- [3] T. Sato, A. Chiba e R. Nozaki, “Hydrophobic hydration and molecular association in methanol–water mixtures studied by microwave dielectric analysis,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, p. 2924, 2000.
- [4] T. Sato, A. Chiba e R. Nozaki, “Dynamical aspects of mixing schemes in ethanol–water mixtures in terms of the excess partial molar activation free energy, enthalpy, and entropy of the dielectric relaxation process,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, p. 2508, 1999.
- [5] T. Sato, A. Chiba e R. Nozaki, “Composition-dependent dynamical structures of 1-propanol–water mixtures determined by dynamical dielectric properties,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, p. 9748, 2000.
- [6] B. M. Roehner, “A bridge between liquids and socio-economic systems: the key role of interaction strengths,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 348, p. 659, 2005.
- [7] B. M. Roehner, *Driving Forces in Physical, Biological and Socio-economic Phenomena*. Cambridge University Press, 2007.

- [8] S. Sarkar e R. N. Joarder, “Molecular clusters and correlations in liquid methanol at room temperature,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, p. 2032, 1993.
- [9] S. Dixit, W. C. K. Poon e J. Crain, “Hydration of methanol in aqueous solutions : a Raman spectroscopic study Hydration of methanol in aqueous solutions,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, p. 323, 2000.
- [10] P. Petong, R. Pottel e U. Kaatz, “Water–Ethanol Mixtures at Different Compositions and Temperatures. A Dielectric Relaxation Study,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, p. 7420, 2000.
- [11] A. Wakisaka, S. Komatsu e Y. Usui, “Solute-solvent and solvent-solvent interactions evaluated through clusters isolated from solutions: Preferential solvation in water-alcohol mixtures,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 90, p. 175, 2001.
- [12] S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney e A. K. Soper, “Molecular segregation observed in a concentrated alcohol-water solution.,” *Nature*, vol. 416, p. 829, 2002.
- [13] J. H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, S. Kashtanov, J. E. Rubensson, D. Shuh, H. Agren e J. Nordgren, “Molecular Structure of Alcohol-Water Mixtures,” *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 1, 2003.
- [14] E. Hanke, K. von Roden e U. Kaatz, “Hydrogen network fluctuations of associating liquids: dielectric relaxation of ethylene glycol oligomers and their mixtures with water.,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, p. 084507, 2006.
- [15] J.-J. Max e C. Chapados, “Infrared spectroscopy of methanol-hexane liquid mixtures. II. The strength of hydrogen bonding,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, p. 124513, 2009.
- [16] E. J. W. Wensink, A. C. Hoffmann, P. J. van Maaren e D. van der Spoel, “Dynamic properties of water/alcohol mixtures studied by computer simulation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, p. 7308, 2003.

- [17] S. Y. Noskov, G. Lamoureux e B. Roux, “Molecular dynamics study of hydration in ethanol-water mixtures using a polarizable force field.,” *The journal of physical chemistry. B*, vol. 109, p. 6705, 2005.
- [18] Y. Zhong, G. L. E. E. Warren e S. Patel, “Thermodynamic and Structural Properties of Methanol – Water Solutions Using Nonadditive Interaction Models,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 29, p. 1142, 2007.
- [19] I. Bakó, T. Megyes, S. Bálint, T. Grósz e V. Chihaia, “Water-methanol mixtures: topology of hydrogen bonded network.,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, p. 5004, 2008.
- [20] M. Mezei e D. Beveridge, “Theoretical studies of hydrogen bonding in liquid water and dilute aqueous solutions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, p. 622, 1981.
- [21] J. A. B. da Silva, F. G. B. Moreira, V. M. L. Dos Santos e R. L. Longo, “Hydrogen bond networks in water and methanol with varying interaction strengths,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, p. 593, 2011.
- [22] H. Stanley e S. Buldyrev, “Unsolved mysteries of water in its liquid and glassy phases,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, p. 403, 2000.
- [23] J. R. Errington e P. G. Debenedetti, “Relationship between structural order and the anomalies of liquid water.,” *Nature*, vol. 409, p. 318, 2001.
- [24] A. D. Buckingham, J. E. Del Bene e S. A. C. McDowell, “The hydrogen bond,” *Chemical Physics Letters*, vol. 463, p. 1, 2008.
- [25] P. Ball, “Water - an enduring mystery,” *Nature*, vol. 452, p. 291, 2008.
- [26] K. Liu, J. D. Cruzan e R. J. Saykally, “Water Clusters,” *Science*, vol. 271, p. 929, 1996.

- [27] F. N. Keutsch e R. J. Saykally, "Water clusters: untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time.," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 98, p. 10533, 2001.
- [28] P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. a. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson e A. Nilsson, "The structure of the first coordination shell in liquid water.," *Science*, vol. 304, p. 995, 2004.
- [29] D. L. Wertz, "Reinvestigation of the Structures of Ethanol and Methanol at Room Temperature," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 47, p. 388, 1967.
- [30] W. L. Jorgensen, "Structure and Properties of Liquid Methanol," *Jornal of American Chemical Society*, vol. 102, p. 543, 1980.
- [31] M. Magini, "On the structure of methyl alcohol at room temperature," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 77, p. 2051, 1982.
- [32] A. H. Narten e A. Habenschuss, "Hydrogen bonding in liquid methanol and ethanol determined by x-ray diffraction," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, p. 3387, 1984.
- [33] Y. Tanaka, N. Ohtomo e K. Arakawa, "The structure of liquid alcohols by neutron diffraction. I: Molecular structure of methyl alcohol," *Journal of the Chemical Society of Japan*, vol. 57, p. 644, 1984.
- [34] E. B. Tada, L. P. Novaki e O. A. El Seoud, "Solvatochromism in pure and binary solvent mixtures : effects of the molecular structure of the zwitterionic probe," *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 13, p. 679, 2000.
- [35] M. S. Antonious, E. B. Tada e O. A. El Seoud, "Thermo-solvatochromism in aqueous alcohols: effects of the molecular structures of the alcohol and the solvatochromic probe," *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 15, p. 403, 2002.

- [36] E. B. Tada, P. L. Silva e O. A. El Seoud, "Thermo-solvatochromism of betaine dyes in aqueous alcohols: explicit consideration of the water-alcohol complex," *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 16, p. 691, 2003.
- [37] E. B. Tada, P. L. Silva, C. Tavares e O. A. El Seoud, "Thermo-solvatochromism of zwitterionic probes in aqueous aliphatic alcohols and in aqueous 2-alkoxyethanols: relevance to the enthalpies of activation of chemical reactions," *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 18, p. 398, 2005.
- [38] E. L. Bastos, P. L. Silva e O. A. El Seoud, "Thermosolvatochromism of betaine dyes revisited: theoretical calculations of the concentrations of alcohol-water hydrogen-bonded species and application to solvation in aqueous alcohols," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, p. 10287, 2006.
- [39] O. A. El Seoud, "Solvation in pure and mixed solvents: Some recent developments," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 79, p. 1135, 2007.
- [40] P. L. Silva, M. a. S. Trassi, C. T. Martins e O. A. El Seoud, "Solvatochromism in binary mixtures: first report on a solvation free energy relationship between solvent exchange equilibrium constants and the properties of the medium," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, p. 9512, 2009.
- [41] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Weinheim: Wiley, 3 ed., 2003.
- [42] E. Bosch, M. Roses, K. Herodes, I. Koppel, I. Leito, I. Koppel e V. Taal, "Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures. 2. Effect of temperature on the ET(30) polarity parameter of dipolar hydrogen bond acceptor-hydrogen bond donor mixtures," *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 9, p. 403, 1996.
- [43] U. Buhvestov, F. Rived, C. Ra, E. Bosch e A. Rose, "Solute-solvent and solvent-solvent interactions in binary solvent mixtures . Part 7 . Comparison of the enhance-

- ment of the water structure in alcohol–water mixtures measured by solvatochromic indicators,” *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol. 11, p. 185, 1998.
- [44] T. Healy, C. Drummond, F. Grieser e B. Murray, “Electrostatic surface potential and critical micelle concentration relationship for ionic micelles,” *Langmuir*, vol. 6, p. 506, 1990.
- [45] B. S. Murray, C. J. Drummond, F. Grieser e L. R. White, “Determination of electrostatic surface potentials of oil-in-water microemulsion droplets using a lipoidal acid-base spectroscopic probe,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, p. 6804, 1990.
- [46] H. Georg, K. Coutinho e S. Canuto, “Converged electronic polarization of acetone in liquid water and the role in the $n-\pi^*$ transition,” *Chemical Physics Letters*, vol. 429, p. 119, 2006.
- [47] M. J. Earle e K. R. Seddon, “Ionic liquids. Green solvents for the future,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, p. 1391, 2000.
- [48] J. Wei, “Molecular symmetry, rotational entropy, and elevated melting points,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 5019, 1999.
- [49] N. F. Roque, *Substâncias Orgânicas: Estrutura e Propriedades*. editora UNESP, 2011.
- [50] E. Buncl, R. Starirs e H. Wilson, *The Role of Solvents in Chemical Reactions*. Oxford University Press, 2003.
- [51] S.-i. Kato e F. Diederich, “Non-planar push-pull chromophores,” *Chemical communications (Cambridge, England)*, vol. 46, p. 1994, 2010.
- [52] G. Sukhanov e A. Lukin, “Reaction Of 3-Nitro-1, 2, 4-triazole derivatives with Alkylating Agents. 1. Alkylation in the Presence of Alkali,” *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, vol. 41, p. 861, 2005.

- [53] P. Chatterjee e S. Bagchi, "Preferential solvation of a dipolar solute in mixed binary solvent: A study of UV-visible spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, p. 3311, 1991.
- [54] G. González e E. Clavijo, "Solvent effects on the infrared spectra of nitro-N-methylanilines: intra- and inter-molecular interactions and molecular configurations," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, vol. 1, p. 1751, 1985.
- [55] A. Bagno e M. Campulla, "Preferential solvation of organic species in binary solvent mixtures probed by intermolecular ^1H NOESY NMR spectroscopy," *Chemistry - A European Journal*, vol. 5, p. 1291, 1999.
- [56] E. Hawlicka e D. Swiatla-Wojcik, "Molecular dynamics studies on the structure of methanol-water solutions of NaCl," *Chemical Physics*, vol. 195, p. 221, 1995.
- [57] R. Gratias e H. Kessler, "Molecular dynamics study on microheterogeneity and preferential solvation in methanol/chloroform mixtures," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 36, p. 2027, 1998.
- [58] K. Coutinho e S. Canuto, "Solvent effects from a sequential Monte Carlo-quantum mechanical approach," *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 28, p. 89, 1997.
- [59] S. Canuto, K. Coutinho e M. C. Zerner, "Including dispersion in configuration interaction-singles calculations for the spectroscopy of chromophores in solution," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, p. 7293, 2000.
- [60] T. Malaspina, K. Coutinho e S. Canuto, "Ab initio calculation of hydrogen bonds in liquids: A sequential Monte Carlo quantum mechanics study of pyridine in water," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, p. 1692, 2002.
- [61] S. Canuto, K. Coutinho e D. Trzesniak, "New Developments in Monte Carlo / Quantum Mechanics Methodology . The Solvatochromism of beta-Carotene in Different Solvents," *Advanced Quantum Chemistry*, vol. 41, p. 161, 2002.

- [62] K. Coutinho, R. C. Guedes, B. C. Cabral e S. Canuto, "Electronic polarization of liquid water: converged Monte Carlo-quantum mechanics results for the multipole moments," *Chemical Physics Letters*, vol. 369, p. 345, 2003.
- [63] K. Coutinho e S. Canuto, "The sequential Monte Carlo-quantum mechanics methodology. Application to the solvent effects in the Stokes shift of acetone in water," *Journal of Molecular Structure: (THEOCHEM)*, vol. 632, p. 235, 2003.
- [64] K. Coutinho, B. C. Cabral e S. Canuto, "Can larger dipoles solvate less? Solute-solvent hydrogen bond and the differential solvation of phenol and phenoxy," *Chemical Physics Letters*, vol. 399, p. 534, 2004.
- [65] K. Coutinho, H. Georg, T. Fonseca, V. Ludwig e S. Canuto, "An efficient statistically converged average configuration for solvent effects," *Chemical Physics Letters*, vol. 437, p. 148, 2007.
- [66] T. S. Almeida, K. Coutinho, B. J. Costa Cabral e S. Canuto, "Electronic properties of liquid ammonia: a sequential molecular dynamics/quantum mechanics approach," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, p. 014506, 2008.
- [67] T. L. Fonseca, K. Coutinho e S. Canuto, "Polarization and solvatochromic shift of ortho-betaine in water," *Chemical Physics*, vol. 349, p. 109, 2008.
- [68] K. Coutinho, M. J. De Oliveira e S. Canuto, "Sampling configurations in Monte Carlo simulations for quantum mechanical studies of solvent effects," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 66, p. 249, 1998.
- [69] H. C. Georg, K. Coutinho e S. Canuto, "Solvent effects on the UV-visible absorption spectrum of benzophenone in water: a combined Monte Carlo quantum mechanics study including solute polarization.," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, p. 034507, 2007.
- [70] P. Jaramillo, K. Coutinho e S. Canuto, "Solvation Models for Describing the Low-Lying Absorption Spectrum of the Pterin Acid in Aqueous Environment," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 110, p. 2371, 2010.

- [71] V. Manzoni, M. L. Lyra, K. Coutinho e S. Canuto, "Comparison of polarizable continuum model and quantum mechanics/molecular mechanics solute electronic polarization: study of the optical and magnetic properties of diazines in water.," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, p. 144103, 2011.
- [72] W. R. Rocha, K. J. De Almeida, K. Coutinho e S. Canuto, "The electronic spectrum of N-methylacetamide in aqueous solution: a sequential Monte Carlo/quantum mechanical study," *Chemical Physics Letters*, vol. 345, p. 171, 2001.
- [73] V. Ludwig, K. Coutinho, A. C. Borin e S. Canuto, "Electronic polarization of 1H-benzotriazole in water: Ground and first excited-state dipole moments," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 95, p. 572, 2003.
- [74] T. Malaspina, K. Coutinho e S. Canuto, "Analyzing the $n \rightarrow \pi^*$ electronic transition of formaldehyde in water. A sequential Monte Carlo/time-dependent density functional theory," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 19, p. 305, 2008.
- [75] L. B. Oliveira, T. L. Fonseca, K. Coutinho e S. Canuto, "A sequential MC/TD-DFT study of the solvatochromic shift of the pyridinium-N-phenoxide betaine dye in water using standard and long-range corrected functionals," *Chemical Physics Letters*, vol. 514, p. 251, 2011.
- [76] B. J. C. Cabral, K. Coutinho e S. Canuto, "Born-Oppenheimer molecular dynamics and electronic properties of chlorophyll-c2 in liquid methanol," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, p. 225102, 2013.
- [77] C. Romming e E. Uggerud, "The Crystal and Molecular Structure of 8-Hydroxy-1-methylquinolinium Chloride Hydrate and 1-Methylquinium-9-olate Dihydrate," *Acta Chemica Scandinavica B*, vol. 37, p. 791, 1983.
- [78] N. A. Murugan, "Modeling solvatochromism of a quinolinium betaine dye in water solvent using sequential hybrid QM/MM and semicontinuum approach," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, p. 1056, 2011.

- [79] N. R D Jr, L. David R Jr e A. Maryott, "Selected values of electric dipole moments for molecules in the gas phase," tech. rep., 1967.
- [80] M. Born, *Atomic Physics*. Dover, 8a ed., 1969.
- [81] P. Geerlings, F. De Proft e W. Langenaeker, "Conceptual density functional theory.," *Chemical Reviews*, vol. 103, p. 1793, 2003.
- [82] R. G. Parr, L. Szentpály e S. Liu, "Electrophilicity index," *Journal of American Chemical Society*, vol. 121, p. 1922, 1999.
- [83] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, 4a ed., 1991.
- [84] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez e J. A. Pople, "Gaussian 03, Revision C.02."
- [85] J. D. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. São Paulo: Livraria da Física, 1a ed., 2004.
- [86] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. New York: McGraw-Hill, 1989.

- [87] J. Slater, “The theory of complex spectra,” *Physical Review*, vol. 3, p. 1293, 1929.
- [88] C. Roothaan, “New developments in molecular orbital theory,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 26, p. 69, 1951.
- [89] J. Slater, “Atomic shielding constants,” *Physical Review*, vol. 36, p. 57, 1930.
- [90] C. Roothaan e P. Bagus, “Atomic Self-Consistent Field Calculations by the Expansion Method,” in *Methods in Computational Physics V.II*, (Academic Press Inc., 1963.
- [91] S. F. Boys, “Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 200, p. 542, 1950.
- [92] R. McWeeny, “Gaussian Approximations, to Wave Functions,” *Nature*, vol. 166, p. 21, 1950.
- [93] E. Papajak, J. Zheng, X. Xu, H. R. Leverentz e D. G. Truhlar, “Perspectives on Basis Sets Beautiful: Seasonal Plantings of Diffuse Basis Functions,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, p. 3027, 2011.
- [94] C. Møller e M. Plesset, “Note on an approximation treatment for many-electron systems,” *Physical Review*, vol. 240, p. 618, 1934.
- [95] D. Cremer, “Møller-Plesset perturbation theory: from small molecule methods to methods for thousands of atoms,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, vol. 1, p. 509, 2011.
- [96] D. Cremer e Z. He, “Sixth-Order Møller-Plesset Perturbation Theory On the Convergence of the MPn Series,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, p. 6173, 1996.
- [97] N. H. Morgon e K. Coutinho, eds., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Sao Paulo: Livraria da Física, 1a ed., 2007.

- [98] P. Hohenberg e W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Physical Review B*, vol. 136, p. 864, 1964.
- [99] W. Kohn e L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [100] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Physical Review B*, vol. 37, p. 785, 1988.
- [101] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll e H. Preuss, “Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr,” *Chemical Physics Letters*, vol. 157, p. 200, 1989.
- [102] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry . III. The role of exact exchange,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 6, p. 5648, 1993.
- [103] W. Yu, L. Liang, Z. Lin, S. Ling, M. Haranczyk e M. Gutowski, “Comparison of some representative density functional theory and wave function theory methods for the studies of amino acids,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 30, p. 589, 2009.
- [104] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai e K. Hirao, “A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, p. 3540, 2001.
- [105] J. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [106] J. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, “Errata: Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Physical Review Letters*, vol. 78, p. 1396, 1997.
- [107] M. Petersilka, U. Gossmann e E. Gross, “Excitation energies from time-dependent density-functional theory,” *Physical Review Letters*, vol. 76, p. 1212, 1996.

- [108] M. a. L. Marques e E. K. U. Gross, “Time-dependent density functional theory,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 55, p. 427, 2004.
- [109] E. Runge e E. K. U. Gross, “Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems,” *Physical Review Letters*, vol. 52, p. 997, 1984.
- [110] J. E. Casida, “Time-dependent density functional response theory of molecular systems: Theory, computational methods, and functionals,” *Pest Management Science*, vol. 4, p. 391, 1996.
- [111] S. Miertus, E. Scrocco e J. Tomasi, “Electrostatic interactions of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects,” *Chemical Physics*, vol. 55, p. 117, 1981.
- [112] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Harlow: Pearson Education Limited, 2a ed., 2001.
- [113] C. M. Breneman e K. B. Wiberg, “Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 11, p. 361, 1990.
- [114] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell e J. Tirado-rives, “Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids,” *Journal of American Chemical Society*, vol. 118, p. 11225, 1996.
- [115] K. Coutinho e S. Canuto, “DICE: A Monte Carlo program for molecular liquid simulation,” 1997.
- [116] B. Hess, S. Uppsala e E. Lindahl, “GROMACS 4 : Algorithms for Highly Efficient , Load-Balanced , and Scalable Molecular Simulation,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 4, p. 435, 2008.
- [117] D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark e H. J. C. Berendsen, “GROMACS: fast, flexible, and free.,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 26, p. 1701, 2005.

- [118] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera e T. P. Straatsma, “The missing term in effective pair potentials,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, p. 6269, 1987.
- [119] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey e M. L. Klein, “Comparison of simple potential functions for simulating liquid water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, p. 926, 1983.
- [120] A. A. S. T. Ribeiro, B. A. C. Horta e R. B. D. Alencastro, “MKTOP: a program for automatic construction of molecular topologies,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 19, p. 1433, 2008.
- [121] R. W. Hockney, “The potential calculation and some applications,” *Methods in Computational Physics*, vol. 9, p. 136, 1970.
- [122] C. Berendsen, P. M. Postma, W. F. V. Gunsteren, A. Dinola e R. Haak, “Molecular dynamics with coupling to an external bath,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 81, p. 3684, 1984.
- [123] M. P. Allen e D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. New York: Oxford University Press, 1 ed. ed., 1987.
- [124] T. Darden, D. York e L. Pedersen, “Particle Mesh Ewald – An $N \log(N)$ method for Ewald sums in large systems,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, p. 10089, 1993.
- [125] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee e L. G. Pedersen, “A smooth particle mesh Ewald method,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 103, p. 8577, 1995.
- [126] R. Albert e A. Barabási, “Statistical mechanics of complex networks,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 74, p. 47, 2002.
- [127] M. E. J. Newman, *Networks: An Introduction*. Oxford University Press, 2010.

- [128] K. S. Nature, R. Albert e H. Jeong, “Diameter of the World-Wide Web Growth dynamics of the World-Wide Web Global methylation in eutherian hybrids,” *Nature*, vol. 401, p. 398, 1999.
- [129] R. Cancho, C. Janssen e R. Solé, “Topology of technology graphs: Small world patterns in electronic circuits,” *Physical Review E*, vol. 64, p. 1, 2001.
- [130] J. Loscalzo e A. Barabási, “Systems biology and the future of medicine.,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Systems Biology and Medicine*, vol. 3, p. 619, 2011.
- [131] A. Barabasi, H. Jeong, Z. Neda, E. Ravasz, A. Schubert e T. Vicsek, “Evolution of the social network of scientific collaborations,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 311, p. 590, 2002.
- [132] L. D. F. Costa, F. A. Rodrigues, G. Travieso e P. R. V. Boas, “Characterization of complex networks: A survey of measurements,” *Advances in Physics*, vol. 56, p. 167, 2007.
- [133] I. Bakó, T. Megyes, S. Bálint, V. Chihaia, M.-C. Bellissent-Funel, H. Krienke, A. Kopf e S.-H. Suh, “Hydrogen bonded network properties in liquid formamide,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, p. 014506, 2010.
- [134] V. dos Santos, F. G. Moreira e R. L. Longo, “Topology of the hydrogen bond networks in liquid water at room and supercritical conditions: a small-world structure,” *Chemical Physics Letters*, vol. 390, p. 157, 2004.
- [135] A. A. Hagberg, D. A. Schult e P. J. Swart, “Exploring network structure, dynamics, and function using NetworkX,” in *7th Python in Science Conference (SciPy)*, no. SciPy, p. 11, 2008.
- [136] W. L. Jorgensen, “Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, p. 1276, 1986.

- [137] J. D. Jorgensen, William L., Chandrasekhar, J., Madura, “Comparison of simple potential functions for simulating liquid water,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 79, p. 926, 1983.
- [138] B. Hess, H. Bekker, H. J. C. Berendsen e J. G. E. M. Fraaije, “LINCS: A linear constraint solver for molecular simulations,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 18, p. 1463, 1997.
- [139] O. A. El Seoud, “Comunicação Privada,” 2003.
- [140] F. Aguilera-Granja, M. J. Piotrowski e J. L. da Silva, “Structural and electronic properties of TM₂₃ - pAgp (TM = Ni, Pd, and Pt) clusters in the dilute limit (p = 0–4): A density functional theory investigation,” *The European Physical Journal D*, vol. 67, p. 33, 2013.
- [141] F. Pittaway, L. O. Paz-Borbón, R. L. Johnston, H. Arslan, R. Ferrando, C. Motet, G. Barcaro e A. Fortunelli, “Theoretical Studies of Palladium–Gold Nanoclusters: Pd–Au Clusters with up to 50 Atoms,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, p. 9141, 2009.
- [142] E. Katz, C. Lochmuller e R. Scott, “Methanol-water association and its effect on solute retention in liquid chromatography,” *Analytical Chemistry*, vol. 61, p. 349, 1989.
- [143] R. Lama e B. Lu, “Excess Thermodynamic Properties of Aqueous Alcohol Solutions,” *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 10, p. 216, 1965.
- [144] R. G. Pearson, “Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 83, p. 8440, 1986.
- [145] P. Jaramillo, P. Pérez, P. Fuentealba, S. Canuto e K. Coutinho, “Solvent effects on global reactivity properties for neutral and charged systems using the sequential Monte Carlo quantum mechanics model,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, p. 4314, 2009.

- [146] K. Coutinho, N. Saavedra e S. Canuto, “Theoretical analysis of the hydrogen bond interaction between acetone and water,” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 466, p. 69, 1999.

A | Aproximação de Hartree-Fock

Resoluções mais precisas da eq.(3.5), a parte eletrônica da equação de Schrödinger, são o principal alvo dos esforços por parte da comunidade científica interessada em química quântica. Nesse contexto, a aproximação de Hartree-Fock foi o primeiro grande passo na busca de soluções mais precisas. Ele constitui de um método iterativo que busca uma solução aproximada para o estado fundamental de um átomo ou molécula.

Dado um sistema de N -elétrons, a função de onda anti-simétrica mais simples que descreve o estado fundamental é dada pelo determinante de Slater:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (\text{A.1})$$

Nesse determinante o termo $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização, as funções χ são os spin-orbitais ocupados pelos N elétrons do sistema. Cada função χ é o produto de uma função orbital espacial $\psi(\mathbf{r})$ por uma função de spin, $\alpha(\omega)$ representando o spin para cima ($\uparrow$) ou $\beta(\omega)$ o spin para baixo ($\downarrow$) (ver eq.(A.2)). Por fim temos que $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$.

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ ou \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

A energia do sistema, na notação de Dirac, é dada por:

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Consequentemente a energia do sistema é um funcional da função de onda, isto é,

$$E \equiv E[\Psi]. \quad (\text{A.4})$$

Segundo o teorema variacional, qualquer que seja o estado $|\Psi\rangle$ do sistema descrito por $\mathcal{H}_{ele}$, o valor médio de sua energia será igual ou maior do que a energia E_0 do estado fundamental $|\Psi_0\rangle$. Assim, para encontrar a menor energia possível é preciso escolher os spin-orbitais $(\chi_i, \chi_j, \dots)$ mais adequados.

Se reescrevermos o Hamiltoniano eletrônico como

$$\mathcal{H}_{ele} = \sum_{i=1}^N h(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{A.5})$$

onde

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{A.6})$$

podemos, com alguns desenvolvimentos, escrever o valor esperado da energia como um funcional de χ ,

$$E[\chi] = \sum_a \langle \chi_a | h | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \quad (\text{A.7})$$

com a notação

$$\langle \chi_a \chi_b | \chi_c \chi_d \rangle = \left\langle \chi_a(\mathbf{x}_i) \chi_b(\mathbf{x}_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_c(\mathbf{x}_i) \chi_d(\mathbf{x}_j) \right\rangle. \quad (\text{A.8})$$

Para minimizarmos o funcional $E[\chi]$ com a restrição de que os spin-orbitais permaneçam ortonormais fazemos uso da técnica dos multiplicadores de indeterminados de Lagrange, uma vez que condições de vínculo estão presentes. Assim, o funcional a ser minimizado é

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{a,b} \epsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (\text{A.9})$$

onde os coeficientes ϵ_{ab} são os multiplicadores de Lagrange.

Com a imposição na eq.(A.9) de que L seja real e fazendo δL igual a zero chegamos à equação canônica de Hartree-Fock,

$$\mathcal{F}(1) |\chi_a(1)\rangle = \epsilon_a |\chi_a(1)\rangle \quad (\text{A.10})$$

para simplificação da notação usamos $\mathbf{x}_1$ como ‘1’. Na eq.(A.10) temos que $\mathcal{F}(1)$ é o operador de Fock dado por

$$\mathcal{F}(1) = h(1) + \sum_{b \neq a} \mathcal{J}_b(1) + \mathcal{K}_b(1) \quad (\text{A.11})$$

com $\mathcal{J}_b(1)$ e $\mathcal{K}_b(1)$ definidos como

$$\mathcal{J}_b(1) \chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (\text{A.12})$$

e

$$\mathcal{K}_b(1) \chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_a(1). \quad (\text{A.13})$$

O operador da eq.(A.12) é conhecido como o *operador de coulomb*, e é interpretado classicamente como o potencial de coulomb para a interação entre o elétron 1 em χ_a e os elétrons que ocupam os demais orbitais. O operador da eq.(A.13) é conhecido como *operador de troca*, e não tem interpretação clássica e nem um potencial simples que o defina em função da posição do elétron 1, por isso é dito ser um operador *não-local*.

A resolução da equação de Hartree-Fock é feita de forma iterativa, uma vez que o operador de Fock também depende dos spin-orbitais $\{\chi_a\}$ que são solução da equação. Para abordar esse problema, Slater [87] e formalmente Roothaan [88] propuseram expandir a parte espacial dos spin-orbitais moleculares em termos de um conjunto de funções de base conhecidas. Para escrever a equação de Hartree-Fock em termos de funções espaciais

$\{\psi_i\}$ é preciso eliminar as funções de spin por meio da integração. Para sistemas onde cada orbital molecular é ocupado por dois elétrons as equações resultantes da conversão são bastante análogas as equações contendo as funções spin-orbitais, onde teremos

$$f(1)\psi_i(1) = \epsilon_i\psi_i(1) \quad (\text{A.14})$$

com

$$f(1) = h(1) + \sum_{a=1}^{N/2} 2J_a(1) + K_a(1) \quad (\text{A.15})$$

onde de forma inteiramente análoga,

$$J_a(1)\psi_i(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2)r_{12}^{-1}\psi_a(2) \right] \psi_i(1) \quad (\text{A.16})$$

e

$$K_a(1)\psi_i(1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_a^*(2)r_{12}^{-1}\psi_i(2) \right] \psi_i(1). \quad (\text{A.17})$$

Roothaan [88] mostrou que se pode converter equação integro-diferencial de Hartree-Fock [eq.(A.15)] num conjunto de equações algébricas que podem tratadas com métodos matriciais convencionais. Para tanto, os orbitais moleculares deveriam ser expandidos linearmente em termos de funções de base conhecidas $\{\phi_\mu\}$, isto é,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu \quad (\text{A.18})$$

onde K é o número de funções de base utilizadas. Encontrar os coeficientes $C_{\mu i}$ seria o novo problema. A substituição da eq.(A.18) na eq.(A.14) leva à

$$f(1) \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_\nu(1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_\nu(1), \quad (\text{A.19})$$

em seguida, realizando a multiplicação por $\phi_\mu^*(1)$ e integrando temos

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1). \quad (\text{A.20})$$

Pode-se definir duas novas matrizes a partir da eq.(A.20).

- A matriz de superposição:

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \quad (\text{A.21})$$

- A matriz de Fock:

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) f(1) \phi_{\nu}(1) \quad (\text{A.22})$$

Com a definição das matrizes de superposição e Fock a equação de Hartree-Fock por ser agora escrita na forma matricial,

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (\text{A.23})$$

ou, de modo mais simplificado,

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon. \quad (\text{A.24})$$

A eq.(A.24) é conhecida como a equação de Hartree-Fock-Roothaan. O próximo passo é obter a matrix de Fock em termos das funções base $\{\phi_{\mu}\}$. Substituindo a eq.(A.15) na eq.(A.22) temos:

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) h(1) \phi_{\nu}(1) + \sum_{a=1}^{N/2} \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(1) [2J_a(1) + K_a(1)] \phi_{\nu}(1). \quad (\text{A.25})$$

Após uma série de arranjos, a eq.(A.25) pode ser escrita como

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (\text{A.26})$$

onde

$$H_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) \quad (\text{A.27})$$

e

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda,\sigma} P_{\sigma\lambda} \left[\langle \phi_\mu \phi_\lambda | \phi_\nu \phi_\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \phi_\mu \phi_\lambda | \phi_\sigma \phi_\nu \rangle \right] \quad (\text{A.28})$$

com $P_{\sigma\lambda}$ sendo a matriz de densidade definida por:

$$P_{\sigma\lambda} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} C_{\sigma a} C_{\lambda a}^*. \quad (\text{A.29})$$

Na equação de Hartree-Fock-Roothaan o operador de Fock depende de $\mathbf{C}$, o que faz com que esta equação deva ser resolvida de forma iterativa. Como na maioria das vez o conjunto de funções de base não é ortogonal, e consequentemente $\mathbf{S}$ não é diagonal, faz-se uma transformação linear das funções de base,

$$\phi'_\mu = \sum_\nu X_{\nu\mu} \phi_\nu \quad (\text{A.30})$$

tal que,

$$\int d\mathbf{r} \phi_\mu'^*(\mathbf{r}) \phi_\nu'(\mathbf{r}) = \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{A.31})$$

A inclusão da transformação linear da eq.(A.30) na equação de Hartree-Fock-Roothaan leva novas equações dependentes de $\mathbf{X}$, de forma que a equação de Hartree-Fock-Roothaan transformada é,

$$\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \epsilon. \quad (\text{A.32})$$

onde

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X} \quad (\text{A.33})$$

e

$$\mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{C}. \quad \mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}' \quad (\text{A.34})$$

A eq.(A.32) pode ser resolvida para $\mathbf{C}'$ pela diagonalização de $\mathbf{F}'$. Uma vez obtido $\mathbf{C}'$ pode-se obter $\mathbf{C}$ e $\mathbf{F}$.

De forma geral, o procedimento iterativo (ou autoconsistente) do método de Hartree-Fock contém os seguintes passos:

1. Definição de uma molécula, isto é, um conjunto de coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}_A\}$, números atômicos $\{Z_A\}$ e número N de elétrons. E também a definição do conjunto de bases $\{\phi_\mu\}$.
2. Cálculo de todas as integrais requeridas: $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}$ e $\langle\phi_\mu\phi_\lambda|\phi_\nu\phi_\sigma\rangle$.
3. Diagonalização da matriz de superposição $\mathbf{S}$ e obtenção da matriz de transformação $\mathbf{X}$.
4. Obtenção de um chute inicial para matriz de densidade $P_{\sigma\lambda}$.
5. Cálculo de $G_{\mu\nu}$ usando a eq.(A.28), a matriz de densidade $P_{\sigma\lambda}$, e as integrais de dois elétrons $\langle\phi_\mu\phi_\lambda|\phi_\nu\phi_\sigma\rangle$.
6. Cálculo da matriz de Fock $F_{\mu\nu}$ usando a eq.(A.26) e as matrizes $H_{\mu\nu}$ e $G_{\mu\nu}$.
7. Cálculo da matriz de Fock transformada $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger\mathbf{F}\mathbf{X}$.
8. Diagonalização de $\mathbf{F}'$ para obter $\mathbf{C}'$ e ϵ .
9. Cálculo de $\mathbf{C} = \mathbf{X}\mathbf{C}'$.
10. Cálculo da nova matriz de densidade $\mathbf{P}$ usando $\mathbf{C}$ calculado anteriormente e a eq.(A.29).
11. Verificar se o procedimento convergiu checando se a nova matriz calculada é a mesma que a anterior. Isso pode ser feito calculando-se o desvio padrão entre os elementos de $\mathbf{P}$,

$$\sigma_p = \left[K^{-2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} [P_{\mu\nu}^{(i)} - P_{\mu\nu}^{(i-1)}]^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A.35})$$

Se $\sigma_p < \delta$, onde δ é um valor arbitrário (10^{-4} , por exemplo), o procedimento convergiu. Se não, retorna-se ao passo 5.

12. Se a matriz de densidade convergiu, os resultados obtidos ($\mathbf{C}, \mathbf{P}, \mathbf{F} \dots$) podem ser utilizados para o cálculo de propriedades de interesse, como a energia eletrônica, o momento de dipolo da molécula e a distribuição eletrônica.

O procedimento autoconsistente da aproximação de Hartree-Fock fornece uma maneira de determinar a função de onda eletrônica para um sistema de N elétrons num campo de M cargas pontuais relativas aos núcleos com carga Z_A dispostas nas posições $\{\mathbf{R}_A\}$. Adicionando os termos de repulsão núcleo-núcleo à energia eletrônica temos a energia total como uma função das coordenadas nucleares. Com a repetição do procedimento para um conjunto de coordenadas nucleares diferentes é possível explorar a superfície de energia potencial, e por exemplo, encontrar o conjunto de coordenadas que minimizam a energia total.

Abordagens detalhadas da aproximação de Hartree-Fock podem ser encontradas nas referências [85] e [86].

B | Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Uma teoria de perturbação, que teve origem no estudo da mecânica de corpos celestes, é uma metodologia matemática que busca a solução aproximada para problemas que não podem ser resolvidos exatamente. Sua utilização é possível se um problema pode ser formulado em termos de uma parte de solução conhecida e outra relativamente menor, cuja solução será buscada por aproximação. A teoria de perturbação foi aplicada de modo geral à resolução da equação de Schrödinger [eq.(3.1)] por Rayleigh e Schrödinger, e posteriormente aplicada ao problema de N elétrons por Møller e Plesset.

No desenvolvimento da teoria de perturbação de Rayleigh-Schödinger (RSPT) a energia exata do sistema é escrita como uma contribuição de infinitas parcelas. Também a função de onda exata é escrita em termos de uma expressão. Isto é, dado um hamiltoniano $\mathcal{H}$, deveríamos ter que

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V} \tag{B.1}$$

onde o operador $\mathcal{H}_0$ de auto-estados e autovalores conhecidos, e $\mathcal{V}$ representa a perturbação no sistema. Assim, teremos a equação de Schrödinger

$$\mathcal{H} |\Psi_i\rangle = (\mathcal{H}_0 + \mathcal{V}) |\Psi_i\rangle = \mathcal{E}_i |\Psi_i\rangle \tag{B.2}$$

onde conhecemos os auto-estados e autovalores de $\mathcal{H}_0$,

$$\mathcal{H}_0 \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle = E_i^{(0)} \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \quad (\text{B.3})$$

ou, simplificando a notação fazendo $\left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle = |i\rangle$,

$$\mathcal{H}_0 |i\rangle = E_i^{(0)} |i\rangle \quad (\text{B.4})$$

onde esperamos que $E_i^{(0)}$ seja razoavelmente próximo de $\mathcal{E}_i$ e $|i\rangle$ próximo de $|\Psi_i\rangle$.

Introduzindo o parâmetro de ordenamento λ , tal que possamos escrever

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda \mathcal{V} \quad (\text{B.5})$$

será possível expandir o auto-estado e a energia exatas por meio de uma expansão em série de Taylor em λ ,

$$\mathcal{E}_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (\text{B.6})$$

$$|\Psi_i\rangle = |i\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (\text{B.7})$$

O problema que se quer resolver, portanto, é o de como escrever as energias de ordem superior $\{E_i^{(1)}, E_i^{(2)}, \dots\}$ em termos da energia de ordem zero $E_i^{(0)}$ e em termos da matriz do operador de perturbação $\mathcal{V}$ entre os estados não perturbados $\langle i | \mathcal{V} | j \rangle$. Para isso, escolhemos uma função normalizada $|i\rangle$ tal que

$$\langle i | \Psi_i \rangle = 1. \quad (\text{B.8})$$

A aplicação dessa condição à eq.(B.7) leva à

$$\langle i | \Psi_i^{(n)} \rangle = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{B.9})$$

Por outro lado, substituindo as eqs.(B.6, B.7) na eq.(B.2) e multiplicando por $\langle i |$ chegaremos às igualdades

$$E_i^{(0)} = \langle i | \mathcal{H}_0 | i \rangle \quad (\text{B.10})$$

$$E_i^{(1)} = \langle i | \mathcal{V} | i \rangle \quad (\text{B.11})$$

$$E_i^{(2)} = \langle i | \mathcal{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (\text{B.12})$$

e de forma geral,

$$E_i^{(n)} = \langle i | \mathcal{V} | \Psi_i^{(n-1)} \rangle. \quad (\text{B.13})$$

Para encontrar o termo de segunda ordem da energia, $E_i^{(2)}$, podemos escrever $|\Psi_i^{(1)}\rangle$ em termos de $\{|i\rangle\}$, que é um conjunto completo e portanto,

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)} |n\rangle. \quad (\text{B.14})$$

Para encontrar os coeficientes $c_n^{(1)}$ primeiro multiplicamos a eq.(B.14) por $\langle n|$ o que nos dá

$$\langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = c_n^{(1)}, \quad (\text{B.15})$$

em seguida notamos que como resultado intermediário para a obtenção da eq.(B.11) passaríamos pela igualdade,

$$\mathcal{H}_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + \mathcal{V} |i\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |i\rangle \quad (\text{B.16})$$

ou, rearranjando,

$$(E_i^{(0)} - \mathcal{H}_0) |\Psi_i^{(1)}\rangle = (\mathcal{V} - E_i^{(1)}) |i\rangle. \quad (\text{B.17})$$

Assim, multiplicando a eq.(B.17) por $\langle n|$ e lembrando que $\langle n | i \rangle = \delta_{ni}$ temos

$$(E_i^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle = \langle n | \mathcal{V} | i \rangle. \quad (\text{B.18})$$

Usando a expansão da eq.(B.14) com $c_n^{(1)} = \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle$ na expressão para $E_i^{(2)}$ [eq.(B.12)], obtemos

$$E_i^{(2)} = \langle i | \mathcal{V} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \sum_{n \neq i} \langle i | \mathcal{V} | n \rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle. \quad (\text{B.19})$$

Notemos que

$$c_i^{(1)} = \langle i | \Psi_i^{(1)} \rangle = 0$$

pela condição da eq.(B.9).

Por fim, substituindo a eq.(B.18) na eq.(B.19) temos

$$E_i^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{\langle i | \mathcal{V} | n \rangle \langle n | \mathcal{V} | i \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (\text{B.20})$$

ou

$$E_i^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle i | \mathcal{V} | n \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}}. \quad (\text{B.21})$$

Um raciocínio similar pode ser empregado para obtenção de outras ordens de energia.

Møller e Plesset [94], em 1934, basearam-se na teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger para o tratamento do problema de N elétrons, onde a solução para o problema de Hartree-Fock aparece como a aproximação de ordem zero. A abordagem ficou conhecida como a teoria de perturbação de Møller-Plesset (MPPT, *Møller-Plesset Perturbation Theory*) e usa os termos da teoria de perturbação até a segunda ordem.

A MPPT considera o hamiltoniano não perturbado $\mathcal{H}_0$ como a soma dos operadores de Fock,

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mu} \mathcal{F}(\mu) = \sum_{\mu} h(\mu) + \sum_{\mu, i} \mathcal{J}_i(\mu) - \mathcal{K}_i(\mu), \quad (\text{B.22})$$

onde temos como energia de ordem zero a soma das energias orbitais de todos os spin-orbitais ocupados $|\chi_a\rangle$ contidos na função de onda de Slater [eq.(A.1)] para o estado

fundamental $|\Psi_0\rangle$,

$$E_0^{(0)} = \langle 0 | \mathcal{H}_0 | 0 \rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{\mu=1}^N \mathcal{F}(\mu) \right| \Psi_0 \right\rangle = (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N) \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle \quad (\text{B.23})$$

e assim

$$E_0^{(0)} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a. \quad (\text{B.24})$$

A perturbação é dada por

$$\mathcal{V} = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \quad (\text{B.25})$$

onde $\mathcal{H}$ é o hamiltoniano eletrônico da eq.(3.4), assim temos

$$\mathcal{V} = \sum_{\mu > \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} - \sum_{\mu,i} \mathcal{J}_i(\mu) - \mathcal{K}_i(\mu). \quad (\text{B.26})$$

Aplicando o operador de perturbação para obtermos a energia de primeira ordem temos,

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0 | \mathcal{V} | \Psi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle, \quad (\text{B.27})$$

onde usamos a notação

$$\langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle = \langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle. \quad (\text{B.28})$$

Se somarmos as duas primeiras contribuições par a energia total temos,

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \langle \chi_a \chi_b | | \chi_a \chi_b \rangle = E(HF). \quad (\text{B.29})$$

Esse resultado é a energia de Hartree-Fock para o estado fundamental. Assim, de acordo com a MPPT o método de Hartree-Fock é correto até a primeira ordem, com as ordens superiores correspondendo a correlação eletrônica. O mesmo é válido para momentos de dipolo, densidade de carga e outras propriedades eletrônicas [94,95].

Para encontrarmos o termo de energia de segunda ordem recorreremos à eq.(B.21).

Neste caso a base $\{|i\rangle\}$ é representada pelo estado fundamental de Hartree-Fock $|\Psi_0\rangle$ e pelas excitações $|\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, |\Psi_{abc}^{rst}\rangle, \dots, |\Psi_{abc\dots}^{rst\dots}\rangle$. Onde o estado excitado $|\Psi_a^r\rangle$ expressa o fato de que um elétron antes no spin-orbital ocupado $|\chi_a\rangle$ foi promovido para o spin-orbital $|\chi_r\rangle$ antes desocupado.

Analisando caso a caso os termos $\langle i|\mathcal{V}|n\rangle$ na eq.(B.21) temos:

- Para excitações simples:

$$\langle \Psi_0|\mathcal{V}|\Psi_a^r\rangle = \langle \Psi_0|\mathcal{H}|\Psi_a^r\rangle - \langle \Psi_0|\mathcal{H}_0|\Psi_a^r\rangle = 0 \quad (\text{B.30})$$

uma vez que de que a primeira parcela envolvendo $\mathcal{H}$ é nula de acordo com o teorema de Brillouin, e também porque

$$\langle \Psi_0|\mathcal{H}_0|\Psi_a^r\rangle = \sum_i \epsilon_i \langle \Psi_0|\Psi_a^r\rangle = 0. \quad (\text{B.31})$$

- para excitações triplas e superiores:

$$\langle \Psi_0|\mathcal{V}|\Psi_{abc}^{rst}\rangle = \langle \Psi_0|\mathcal{V}|\Psi_{abc\dots}^{rst\dots}\rangle = 0 \quad (\text{B.32})$$

visto que o operador de perturbação $\mathcal{V}$ só contém termos de uma e duas partículas.

- para excitações duplas:

$$\langle \Psi_0|\mathcal{V}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = \langle \chi_a\chi_b|\chi_r\chi_s\rangle = \langle ab||rs\rangle \quad (\text{B.33})$$

segundo as regras de Condon-Slater [95]. Onde simplificamos a notação das integrais usando apenas os índices a, b, r e s dos spin-orbitais.

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{|\langle i|\mathcal{V}|n\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Psi_0|\mathcal{V}|\Psi_{ab}^{rs}\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab,rs}^{(0)}} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (\text{B.34})$$

uma vez que

$$E_0^{(0)} = \sum_i \epsilon_i \quad (\text{B.35})$$

e

$$E_{ab}^{(0)} = \sum_{\substack{n \\ a \rightarrow r \\ b \rightarrow s}} \epsilon_n \quad (\text{B.36})$$

com as energias ϵ_a e ϵ_b sendo substituídas por ϵ_r e ϵ_s respectivamente, resta

$$E_0^{(0)} - E_{ab}^{(0)} = \epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s. \quad (\text{B.37})$$

O termo de segunda ordem, segundo Cremer e He [96], explicam cerca de 70% da energia de correlação total de moléculas que não contêm átomos eletronegativos, e cerca de 95% da energia de correlação total para moléculas que contêm átomos eletronegativos, ligações múltiplas e metais de transição, isto é, moléculas com maior concentração de elétrons em regiões específicas. Desde 1990 a MPPT até a segunda ordem [$E_0^{(2)}$], ou MP2, tem sido foco principal de desenvolvimento [95].

Neste trabalho de doutoramento utilizamos o método MP2 em diversas etapas de cálculos quânticos.

Mais detalhes sobre a RSPT e a MPPT podem ser encontrados nas referências [85, 86, 95].

C | Campo de Força da Sonda

Apresentamos o campo de força da QB (Figura C.1) no formato dos arquivos de topologia do programa Gromacs.

Figura C.1: Estrutura e numeração dos átomos da QB.

```
[ moleculetype ]
; Name                nrexcl
QB                    3

[ atoms ]
;  nr      type  resnr residue  atom  cgnr q_water    mass
1         op1s_145  1    MOL      C1    1   -0.051303   12.011
2         op1s_520  1    MOL      N2    1    0.192097   14.667
3         op1s_145  1    MOL      C3    1   -0.105570   12.011
4         op1s_145  1    MOL      C4    1    0.208429   12.011
5         op1s_145  1    MOL      C5    1   -0.115561   12.011
6         op1s_145  1    MOL      C6    1   -0.061576   12.011
7         op1s_166  1    MOL      C7    1    0.603689   12.011
8         op1s_145  1    MOL      C8    1   -0.344896   12.011
9         op1s_145  1    MOL      C9    1    0.047050   12.011
10        op1s_145  1    MOL     C10    1   -0.345720   12.011
11        op1s_146  1    MOL     H11    1    0.154286    1.008
12        op1s_135  1    MOL     C12    1   -0.195998   12.011
13        op1s_146  1    MOL     H13    1    0.140624    1.008
14        op1s_146  1    MOL     H14    1    0.133495    1.008
15        op1s_146  1    MOL     H15    1    0.141850    1.008
16        op1s_146  1    MOL     H16    1    0.101571    1.008
17        op1s_146  1    MOL     H17    1    0.150570    1.008
18        op1s_140  1    MOL     H18    1    0.124406    1.008
19        op1s_140  1    MOL     H19    1    0.138202    1.008
20        op1s_140  1    MOL     H20    1    0.128068    1.008
21        op1s_167  1    MOL     O21    1   -1.043713   15.9994

[ bonds ]
```

```

;bo alterado
; ai  aj  func      b0      kb
  1   2    1    0.1318  402500.8
  1   6    1    0.1381  392459.2
  1  11    1    0.1079  284512.0
  2   3    1    0.1323  319657.6
  2  12    1    0.1476  319657.6
  3   4    1    0.1424  459403.2
  3   7    1    0.1445  392459.2
  4   5    1    0.1401  392459.2
  4  10    1    0.1387  392459.2
  5   6    1    0.1361  459403.2
  5  13    1    0.1084  284512.0
  6  14    1    0.1082  284512.0
  7   8    1    0.1423  392459.2
  7  21    1    0.1250  376560.0
  8   9    1    0.1379  392459.2
  8  15    1    0.1083  307105.6
  9  10    1    0.1383  392459.2
  9  16    1    0.1086  307105.6
 10  17    1    0.1081  307105.6
 12  18    1    0.1089  284512.0
 12  19    1    0.1083  284512.0
 12  20    1    0.1084  284512.0

```

```

[ angles ]
;th0 alterado
; ai  aj  ak  func      th0      kth
  1   2   3    1    122.76    585.760
  1   2  12    1    117.54    418.400
  1   6   5    1    118.82    585.760
  1   6  14    1    119.03    292.880
  2   1   6    1    121.22    585.760
  2   1  11    1    114.22    292.880
  2   3   4    1    118.20    585.760
  2   3   7    1    118.11    585.760
  2  12  18    1    102.01    292.880
  2  12  19    1    110.30    292.880
  2  12  20    1    110.32    292.880
  3   2  12    1    119.72    418.400
  3   4   5    1    117.73    585.760
  3   4  10    1    119.40    585.760
  3   7   8    1    111.86    527.184
  3   7  21    1    120.32    585.760
  4   3   7    1    123.69    585.760
  4   5   6    1    121.28    585.760
  4   5  13    1    118.19    292.880
  4  10   9    1    117.94    527.184
  4  10  17    1    119.30    292.880
  5   4  10    1    122.87    585.760
  5   6  14    1    122.14    292.880
  6   1  11    1    124.56    292.880
  6   5  13    1    120.53    292.880
  7   8   9    1    123.78    585.760
  7   8  15    1    115.88    292.880
  8   7  21    1    128.51    585.760
  8   9  10    1    123.34    585.760
  8   9  16    1    118.28    292.880
  9   8  15    1    120.35    292.880
  9  10  17    1    122.76    292.880
 10   9  16    1    118.38    292.880
 18  12  19    1    112.63    292.880
 18  12  20    1    112.64    292.880
 19  12  20    1    109.15    292.880

```

```

[ dihedrals ]
; ai  aj  ak  al  func
  1   2   3   4    3    30.33400  0.00000 -30.33400  0.00000  0.00000  0.00000
  1   2   3   7    3    30.33400  0.00000 -30.33400  0.00000  0.00000  0.00000
  1   2  12  18    3    0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000
  1   2  12  19    3    0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000

```

1	2	12	20	3	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
2	1	6	5	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
2	1	6	14	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
2	3	4	5	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
2	3	4	10	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
2	3	7	8	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
2	3	7	21	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
3	2	12	18	3	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
3	2	12	19	3	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
3	2	12	20	3	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
3	4	5	6	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
3	4	5	13	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
3	4	10	9	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
3	4	10	17	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
3	7	8	9	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
3	7	8	15	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
4	3	7	8	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
4	3	7	21	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
4	5	6	1	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
4	5	6	14	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
5	4	10	9	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
5	4	10	17	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
6	1	2	3	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
6	1	2	12	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
7	3	4	5	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
7	3	4	10	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
7	8	9	10	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
7	8	9	16	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
8	9	10	4	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
8	9	10	17	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
10	4	5	6	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
10	4	5	13	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
11	1	2	3	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
11	1	2	12	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
11	1	6	5	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
11	1	6	14	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
12	2	3	4	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
12	2	3	7	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
13	5	6	1	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
13	5	6	14	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
15	8	9	10	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
15	8	9	16	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
16	9	10	4	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
16	9	10	17	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
21	7	8	9	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000
21	7	8	15	3	30.33400	0.00000	-30.33400	0.00000	0.00000	0.00000

```
[ dihedrals ]
; ai  aj  ak  al  func
1 11  6  2  2  0.0    4.60240
2 12  1  3  2  0.0    4.60240
5 13  4  6  2  0.0    4.60240
6 14  5  1  2  0.0    4.60240
7 21  3  8  2  0.0    4.60240
8 15  7  9  2  0.0    4.60240
9 10  4  3  2  0.0    4.60240
9 16  8 10  2  0.0    4.60240
10 17 9  4  2  0.0    4.60240
```

```
[ pairs ]
5 11  1
5  2  1
14 11  1
14  2  1
12 11  1
12  6  1
3 11  1
3  6  1
20  1  1
20  3  1
19  1  1
```

19	3	1
18	1	1
18	3	1
7	1	1
7	12	1
4	1	1
4	12	1
21	2	1
21	4	1
8	2	1
8	4	1
10	2	1
10	7	1
5	7	1
9	3	1
9	5	1
17	3	1
17	5	1
13	3	1
13	10	1
6	10	1
1	13	1
14	4	1
14	13	1
15	3	1
15	21	1
9	21	1
16	7	1
16	15	1
10	15	1
4	16	1
17	8	1
17	16	1

D | Cargas Atômicas Médias para a Sonda

Apresentamos as cargas atômicas médias da QB (Figura C.1) obtidas com o procedimento de polarização descrito na seção 5.3 nas Tabelas D.1 e D.2.

Tabela D.1: Valores das cargas atômicas médias obtidas do procedimento de polarização da QB em misturas de metanol-água.

	Cargas da QB em metanol-água [e]						
	X_w						
	0.0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0
C1	-0.046	-0.041	-0.050	-0.054	-0.049	-0.060	-0.051
N2	0.176	0.169	0.183	0.201	0.193	0.199	0.192
C3	-0.090	-0.087	-0.109	-0.126	-0.109	-0.106	-0.106
C4	0.179	0.179	0.198	0.205	0.193	0.205	0.208
C5	-0.124	-0.115	-0.131	-0.130	-0.119	-0.127	-0.116
C6	-0.076	-0.072	-0.063	-0.060	-0.072	-0.049	-0.062
C7	0.577	0.591	0.603	0.625	0.609	0.601	0.604
C8	-0.342	-0.347	-0.351	-0.357	-0.345	-0.341	-0.345
C9	0.016	0.030	0.032	0.025	0.030	0.027	0.047
C10	-0.352	-0.347	-0.348	-0.344	-0.345	-0.342	-0.346
H11	0.153	0.149	0.154	0.155	0.154	0.156	0.154
C12	-0.210	-0.202	-0.202	-0.207	-0.209	-0.207	-0.196
H13	0.131	0.134	0.143	0.142	0.145	0.140	0.141
H14	0.128	0.126	0.132	0.131	0.132	0.127	0.133
H15	0.128	0.138	0.140	0.144	0.143	0.140	0.142
H16	0.098	0.098	0.101	0.101	0.100	0.106	0.102
H17	0.146	0.144	0.146	0.148	0.152	0.151	0.151
H18	0.131	0.128	0.127	0.127	0.128	0.132	0.124
H19	0.137	0.129	0.131	0.135	0.139	0.133	0.138
H20	0.133	0.136	0.141	0.136	0.133	0.135	0.128
O21	-0.893	-0.942	-0.977	-1.000	-1.002	-1.020	-1.044

Tabela D.2: Valores das cargas atômicas médias obtidas do procedimento de polarização da QB em misturas de 1-propanol-água.

	Cargas da QB em 1-propanol-água [e]						
	X_w						
	0.0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0
C1	-0.034	-0.022	-0.042	-0.051	-0.032	-0.059	-0.051
N2	0.108	0.121	0.180	0.193	0.179	0.196	0.192
C3	-0.021	-0.036	-0.103	-0.097	-0.101	-0.104	-0.106
C4	0.129	0.149	0.194	0.183	0.188	0.190	0.208
C5	-0.110	-0.105	-0.121	-0.115	-0.118	-0.124	-0.116
C6	-0.104	-0.117	-0.076	-0.072	-0.076	-0.055	-0.062
C7	0.532	0.540	0.622	0.601	0.612	0.611	0.604
C8	-0.326	-0.320	-0.362	-0.327	-0.345	-0.341	-0.345
C9	0.007	-0.007	0.049	0.022	0.030	0.024	0.047
C10	-0.335	-0.350	-0.358	-0.333	-0.347	-0.331	-0.346
H11	0.131	0.144	0.153	0.155	0.153	0.155	0.154
C12	-0.181	-0.192	-0.209	-0.230	-0.217	-0.214	-0.196
H13	0.129	0.120	0.135	0.136	0.136	0.138	0.141
H14	0.128	0.126	0.136	0.128	0.136	0.132	0.133
H15	0.136	0.138	0.147	0.136	0.142	0.142	0.142
H16	0.104	0.106	0.088	0.101	0.094	0.103	0.102
H17	0.137	0.127	0.150	0.142	0.140	0.140	0.151
H18	0.134	0.135	0.131	0.140	0.127	0.131	0.124
H19	0.124	0.133	0.137	0.136	0.137	0.141	0.138
H20	0.120	0.135	0.137	0.144	0.143	0.134	0.128
O21	-0.809	-0.825	-0.987	-0.994	-0.982	-1.008	-1.044

E | Exemplo de Arquivo de Entrada para Configurar uma Simulação por DM

Apresentamos abaixo um exemplo típico de arquivo de entrada que define os parâmetros da simulação por DM.

```
define                      = -DFLEXIBLE

; RUN CONTROL PARAMETERS
integrator                  = md

; Start time and timestep in ps
tinit                      = 0
dt                          = 0.001
nsteps                     = 6000000

; For exact run continuation or redoing part of a run
init_step                  = 0

; Part index is updated automatically on checkpointing (keeps files separate)
simulation_part            = 1

; mode for center of mass motion removal
comm-mode                  = Linear

; number of steps for center of mass motion removal
nstcomm                    = 1

; group(s) for center of mass motion removal
comm-grps                  =

; TEST PARTICLE INSERTION OPTIONS
rtpi                       = 0.05

; Output frequency for energies to log file and energy file
nstlog                     = 500
nstcalcenergy              = -1
nstenergy                  = 100

; NEIGHBORSEARCHING PARAMETERS
; nblist update frequency
nstlist                    = 5
```

```

; ns algorithm (simple or grid)
ns_type          = grid

; Periodic boundary conditions: xyz, no, xy
pbc              = xyz
periodic_molecules = no

; nblist cut-off
rlist            = 1.5
; long-range cut-off for switched potentials
rlistlong        = -1

; OPTIONS FOR ELECTROSTATICS AND VDW
; Method for doing electrostatics
coulombtype      = PME
rcoulomb-switch  = 0
rcoulomb         = 1.5

; Relative dielectric constant for the medium and the reaction field
epsilon_r        = 1
epsilon_rf       = 1

; Method for doing Van der Waals
vdwtype          = Shift
; cut-off lengths
rvdw_switch      = 1.2
rvdw             = 1.4

; Apply long range dispersion corrections for Energy and Pressure
dispcorr         = EnerPres

; Extension of the potential lookup tables beyond the cut-off
table-extension  = 1

; Spacing for the PME/PPPM FFT grid
fourierspacing   = 0.12

; FFT grid size, when a value is 0 fourierspacing will be used
fourier_nx       = 0
fourier_ny       = 0
fourier_nz       = 0

; EWALD/PME/PPPM parameters
pme_order        = 4
ewald_rtol       = 1e-5
ewald_geometry   = 3d
epsilon_surface  = 0
optimize_fft     = yes

; IMPLICIT SOLVENT ALGORITHM
implicit_solvent = No

; GENERALIZED BORN ELECTROSTATICS

; Algorithm for calculating Born radii
gb_algorithm     = Still

; Frequency of calculating the Born radii inside rlist
nstgbradii       = 1

; Cutoff for Born radii calculation; the contribution from atoms
; between rlist and rgbradii is updated every nstlist steps
rgbradii         = 2

; OPTIONS FOR WEAK COUPLING ALGORITHMS

; Temperature coupling
tcoupl          = berendsen
nsttcouple       = -1
nh-chain-length  = 10

```

```

; Groups to couple separately
tc-grps          = System

; Time constant (ps) and reference temperature (K)
tau_t           = 0.1
ref_t           = 300

; Pressure coupling
pcoupl          = berendsen
pcoupltype      = isotropic
nstpcouple      = -1
; Time constant (ps), compressibility (1/bar) and reference P (bar)
tau_p           = 1.0
compressibility  = 4.5e-5
ref_p           = 1.0

; Scaling of reference coordinates, No, All or COM
refcoord_scaling = No
; Random seed for Andersen thermostat
andersen_seed    = 815131

; GENERATE VELOCITIES FOR STARTUP RUN
gen_vel          = no
gen-temp         = 300
gen-seed         = 173529

```


F | Matriz de Correlação entre as Propriedades da QB

Apresentamos os coeficientes de correlação entre as propriedades da QB nas Tabelas F.1 e F.2.

Tabela F.1: Correlação entre propriedades da QB em misturas de metanol-água.

S_{ij}	X_W	X_{1W}	$n_{HB}(\text{MeOH})$	$n_{HB}(\text{W})$	n_{HB}
X_W	1	0.996	-0.882	0.940	0.990
X_{1W}	0.996	1	-0.918	0.966	0.995
$n_{HB}(\text{MeOH})$	-0.882	-0.918	1	-0.989	-0.898
$n_{HB}(\text{W})$	0.94	0.966	-0.989	1	0.953
n_{HB}	0.992	0.995	-0.898	0.953	1
q(C7)	0.561	0.610	-0.793	0.739	0.580
q(N)	0.734	0.736	-0.723	0.727	0.685
q(O)	-0.972	-0.987	0.962	-0.989	-0.976
μ	0.982	0.991	-0.934	0.971	0.981
λ_{max}^{Calc}	-0.933	-0.955	0.951	-0.976	-0.959
λ_{max}^{Exp}	-0.968	-0.946	0.743	-0.833	-0.958
I	0.835	0.872	-0.958	0.942	0.846
A	0.247	0.310	-0.552	0.474	0.283
χ	0.698	0.746	-0.886	0.851	0.721
η	0.967	0.98	-0.961	0.982	0.958
ω	0.438	0.498	-0.706	0.645	0.474
$\sigma(^{16}\text{O})$	0.944	0.967	-0.986	0.996	0.948
$\sigma(^{15}\text{N})$	0.784	0.809	-0.805	0.831	0.826

Tabela F.2: Correlação entre propriedades da QB em misturas de metanol-água.

S_{ij}	X_W	X_{1W}	$n_{HB}(1\text{-PrOH})$	$n_{HB}(W)$	n_{HB}
X_W	1	0.977	-0.834	0.911	0.955
X_{1W}	0.977	1	-0.930	0.978	0.983
$n_{HB}(1\text{-PrOH})$	-0.834	-0.93	1	-0.98	-0.900
$n_{HB}(W)$	0.911	0.978	-0.980	1	0.969
n_{HB}	0.955	0.983	-0.900	0.969	1
q(C7)	0.747	0.844	-0.893	0.904	0.866
q(N)	0.858	0.924	-0.927	0.956	0.939
q(O)	-0.901	-0.950	0.907	-0.963	-0.978
μ	0.911	0.957	-0.908	0.965	0.981
λ_{max}^{Calc}	-0.912	-0.968	0.944	-0.985	-0.979
λ_{max}^{Exp}	-0.964	-0.919	0.724	-0.833	-0.920
I	0.939	0.881	-0.662	0.790	0.903
A	0.767	0.646	-0.343	0.501	0.668
χ	0.886	0.800	-0.540	0.684	0.822
η	0.907	0.965	-0.944	0.983	0.977
ω	0.779	0.664	-0.369	0.526	0.689
$\sigma(^{16}O)$	0.903	0.906	-0.937	0.979	0.975
$\sigma(^{15}N)$	0.515	0.375	-0.053	0.209	0.389

G | Programas Computacionais Desenvolvidos

Apresentaremos nas seções seguintes os códigos dos dois principais programas feitos para obtenção e análise dos resultados desta tese. O programa para análise das redes de ligação de hidrogênio e o programa para o procedimento iterativo S-MM/QM.

G.1 Programa para o Análise das Redes de Ligação de Hidrogênio

```
1 #!/usr/bin/env python
2 # -*- coding: utf-8 -*-
3 # graphb.py
4 # Created in June, 2012
5 # Last modification 09/11/2012
6
7 # Usage: python graphb.py frames_file n_frames n_mols (optional)
8 # Testing: python graphb4.0.py test.log 10 1000
9
10
11 # New insights:
12
13 # Calculate the average of number of nodes in the largest component.
14 # Generate the distribution of number of nodes in each component (Histogram of number of
15 # molecules in each cluster)
16
17 # This script uses the tools of Complex Network formalism to analyze the hydrogen bonds
18 # network in molecular liquids.
19
20 # Generated properties:
21
22 #1 Number of nodes (connected molecules)
23 #2 Number of links (hydrogen bonds between molecules)
24 #3 Density of the graph (See more http://1.usa.gov/Ndw8vr)
25 #4 Number of connected components
26 #5 Average number of nodes per component
27 #6 Number of nodes in the largest component
28 #7 Average Clustering
29 #8 Average of shortest path length
30
31 # Generated graphics:
```

```

30
31 #1 Distribution of number of link per node P(k)
32 #2 Distribution of number of nodes per component
33
34
35 import re
36 import string
37 import sys
38 import numpy as np
39
40 import networkx as nx
41 import matplotlib.pyplot as plt
42
43 from datetime import datetime
44
45 #The following vectors are used to save the properties values for future statistical
    calculations:
46 #Initialization
47 vec_nn = []
48 vec_k = []
49 vec_nc = []
50 vec_rnc = []
51 vec_cm = []
52 vec_den = []
53 vec_lmin = []
54 vec_li = []
55 vec_nni = []
56 vec_degree_values = []
57 vec_giant_component = []
58
59 ##### FUNCTIONS and SUBROUTINES
60
61 #The calcprop subroutine calculates the properties of a graph "g" passed as argument.
62
63 def calcprop(g, frame, n_mols, out, degrees_out, components_out):
64     global vec_nn
65     global vec_k
66     global vec_nc
67     global vec_rnc
68     global vec_cm
69     global vec_den
70     global vec_lmin
71     global vec_li
72     global vec_nni
73     global vec_degree_values
74     global vec_giant_component
75
76     # Calculated properties:
77     nn = nx.number_of_nodes(g) # number of nodes per molecule
78     #ne = nx.number_of_edges(g) # number of edges/links per molecule
79     den = nx.density(g) # density
80     nc = nx.number_connected_components(g) # number of connected components per
        molecule
81     #print "nc = %.1f" %(nc)
82     rnc = float(nn)/float(nc) # number of nodes per connected component
83     cm = nx.average_clustering(g) # average clustering of graph
84     '''
85                                     # greater connected component
86     for component in nx.connected_components(g):
87         if len(component) > gc:
88             gc = len(component)
89     '''
90
91     #rac = nx.attribute_assortativity_coefficient(g,'mol') # Slow calculation, but may be
        interesting. For example, if we have water-methanol 1:1, will the water molecule to
        prefer form a hydrogen bond with another water molecule or with a methanol molecule?
        See more http://1.usa.gov/N4B6v5
92     vec_nodes_comp = []
93     for component in nx.connected_component_subgraphs(g):
94         #it calculates the shortest path length and the number of nodes in each connected
            subgraph of "g".
95         shortest_path_length = nx.average_shortest_path_length(component)
96         n_of_nodes = nx.number_of_nodes(component)

```



```

97     vec_nodes_comp.append(n_of_nodes)
98     vec_li.append(shortest_path_length)
99     vec_nni.append(n_of_nodes)
100
101     giant_component = max(vec_nodes_comp) #ratio between the number of nodes of the giant
102     component and the total number of molecules
103     lmin = np.average(vec_li)
104     vec_li = []
105     #lmin = nx.average_shortest_path_length(g) #It don't worked and I don't know why.
106     vec_nn.append(nn)
107     vec_nc.append(nc)
108     vec_rnc.append(rnc)
109     vec_cm.append(cm)
110     vec_den.append(den)
111     vec_lmin.append(lmin)
112     vec_giant_component.append(giant_component)
113
114     '''
115     1 - degree distribution
116     2 - component distribution
117     '''
118     components_out.write(str(frame) + ', ' + str(vec_nodes_comp)[1:-1] + '\n')
119
120     degree_sequence=sorted(nx.degree(g).values(),reverse=True)
121     km = np.average(degree_sequence)
122     vec_k.append(km)
123     degrees_out.write(str(frame) + ', ' + str(degree_sequence)[1:-1] + '\n')
124     for k in degree_sequence:
125         vec_degree_values.append(k) #o argumento serve para nao colocarmos uma lista dentro
126         de outra
127
128     s = "%s\t%d\t%.2f\t%.3e\t%d\t%.1f\t%.3e\t%.3f\t%d\n" % (frame,nn,km,den,nc,rnc,cm,
129     lmin,giant_component)
130     out.write(s) #printing the properties in the output file.
131
132     #####
133     # MAIN PROGRAM##
134     #####
135
136
137     def main():
138         if len(sys.argv) < 4:
139             print '\n\n Usage: python graphb.py frames_file n_frames n_mols n_mol1 '
140             print ' Please try again. =)\n\n'
141             sys.exit(0)
142
143
144         startTime = datetime.now() #Time at the beginning of program execution
145
146         fname = sys.argv[1] # input file name containing the graph information (Generated
147         using g_hbond tool. See more http://manual.gromacs.org/current/online/g\_hbond.html)
148         n_frames = sys.argv[2]
149         n_mols = int(sys.argv[3])
150
151         print 'Parameters:'
152         print
153         print 'frames_file:', fname
154         print 'n_frames:', n_frames
155         print 'n_mols:', n_mols
156
157         # This conditional structure would be used to inform the number of nodes of type 2.
158         # This information may be used to generate a graph figure with different colors for a
159         # node of each type.
160
161         if len(sys.argv) > 4:
162             n_mol1 = int(sys.argv[4])
163         else:
164             n_mol1 = 0
165         print 'n_mol1:', n_mol1

```

```

164
165 # Reading input file lines and cleaning empty lines in the end
166 fhbn = open(fname, 'r')
167
168 #OUTPUTS
169 out = open("graphprops.dat", 'w')
170 averout = open("graph_averages.txt", 'w')
171 out.write("#frame\ttnn\ttk\ttden\tnc\ttrc\tCm\t<lmin>\tf_giant_component\n")
172 degrees_out = open('degrees_out.txt', 'w')
173 components_out = open('components_out.txt', 'w')
174 degree_hist_out = open('degree_histogram_out.dat', 'w')
175 component_hist_out = open('component_histogram_out.dat', 'w')
176
177 oldconf = 0 # This variable saves the last frame/configure read.
178
179 G = [] # This vectors saves each frame/graph read. It may be not necessary.
180
181 g = nx.Graph() #We could also use a Directed graph. Can you think in some interesting
182               #property to calculate using directed graphs?
183
184 #It is a little test. Don't worry about.
185
186 current_frame = '0'
187 #Reading the input:
188 line = fhbn.readline()
189 line = fhbn.readline()
190 while line!="":
191     frame, donor_label, donor_id, donor_atom, acceptor_label, acceptor_id, acceptor_atom
192     = line.strip().split('\t')
193     if frame != current_frame:
194         print "reading frame " + str(current_frame)
195         #If I decide to generate a image for each graph ...
196         #G.append(g)
197         #print g.edges()
198         #plt.figure()
199         #nx.draw_graphviz(g)
200         #plt.savefig("conf"+str(config-1)+".png")
201
202         #Calculating properties:
203         calcprop(g, current_frame, n_mols, out, degrees_out, components_out)
204         current_frame = frame
205         if int(current_frame) > int(n_frames):
206             break
207         g = nx.Graph()
208
209         g.add_node(int(donor_id), label=donor_label)
210         g.add_node(int(acceptor_id), label=acceptor_label)
211         g.add_edge(int(donor_id), int(acceptor_id))
212         line = fhbn.readline()
213
214
215 out.close()
216
217 #Printing the statistical results:
218
219 print "\n>> In AVEGARE, in %s configurations we have: \n\n" % (current_frame)
220
221 print( "< fm >    = %.4f (%.4f), fraction of connected molecules." %(np.average(vec_nn)
222                               /n_mols,np.std(vec_nn)/n_mols) )
223 print( "< k >     = %.4f (%.4f), number of connections per molecule." %(np.average(
224                               vec_k),np.std(vec_k)))
225 print( "< den >    = %.3e (%.3e), edges/nodes." %(np.average(vec_den),np.std(vec_den))
226       )
227 print( "< c_mol >   = %.4f (%.4f), components per molecule." %(np.average(vec_nc)/
228                               n_mols,np.std(vec_nc)/n_mols))
229 print( "< rnc >    = %.1f (%.1f), molecules per cluster/component." %(np.average(
230                               vec_rnc),np.std(vec_rnc)))
231 print( "< fgk >    = %.4f (%.4f), fraction of molecules in the giant component." %(np.
232                               average(vec_giant_component)/n_mols,np.std(vec_giant_component)/n_mols))
233 print( "< Cm >     = %.2e (%.2e), cluster coefficient." %(np.average(vec_cm), np.std(
234                               vec_cm)))

```

```

228     print( "< lmin > = %.3f (%.3f), shortest path length." %(np.average(vec_lmin), np.std(
229         (vec_lmin)))
230
231     averout.write( "\n>> In AVEGARE, in %s configurations we have: \n\n" % (current_frame
232         ))
233
234     averout.write( "< fm > = %.4f (%.4f), fraction of connected molecules.\n" %(np.
235         average(vec_nn)/n_mols,np.std(vec_nn)/n_mols) )
236     averout.write( "< k > = %.4f (%.4f), number of connections per molecule.\n" %(np.
237         average(vec_k),np.std(vec_k)))
238     averout.write( "< den > = %.3e (%.3e), edges/nodes.\n" %(np.average(vec_den),np.std(
239         vec_den)) )
240     averout.write( "< c_mol > = %.4f (%.4f), components per molecule.\n" %(np.average(
241         vec_nc)/n_mols,np.std(vec_nc)/n_mols))
242     averout.write( "< rnc > = %.1f (%.1f), molecules per cluster/component.\n" %(np.
243         average(vec_rnc),np.std(vec_rnc)))
244     averout.write( "< fgc > = %.4f (%.4f), fraction of molecules in the giant component
245         .\n" %(np.average(vec_giant_component)/n_mols,np.std(vec_giant_component)/n_mols))
246     averout.write( "< Cm > = %.2e (%.2e), cluster coefficient.\n" %(np.average(vec_cm),
247         np.std(vec_cm)))
248     averout.write( "< lmin > = %.3f (%.3f), shortest path length.\n" %(np.average(
249         vec_lmin), np.std(vec_lmin)))
250
251     #Calculating the execution time:
252     print "\n\nruntime:"
253     print (datetime.now()-startTime)
254
255     #generating the graph representation image of the last molecular configuration:
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287

```

```

print "Generating distribution of componentes..."
vetor = np.array(vec_nni)
bins = range(min(vetor),max(vetor)+2,1) # "+2" necessario pra ele pegar todos os
pontos
Pnn, nn = np.histogram(vetor,bins,normed=True)
Nnn, nn = np.histogram(vetor,bins,normed=False)
component_hist_out.write("#%10s %10s %10s %10s\n" %("nnc","P(nnc)","N(nnc)","
Percentual")) #number of nodes in each component and its
print "Generating distribution of degrees..."
vetor = np.array(vec_degree_values)
bins = range(min(vetor),max(vetor)+2,1) # "+2" necessario pra ele pegar todos os
pontos
Pk, k = np.histogram(vetor,bins,normed=True)
degree_hist_out.write("#%5s\t%5s\n" %("k","P(k)"))
for i in range(0,len(Pk)):
    degree_hist_out.write("%.1f\t%.5f\n" %(k[i],Pk[i]))

degrees_out.close()
degree_hist_out.close()
components_out.close()
component_hist_out.close()

alcohol = []
water = []

#print "\ng.nodes():\n"
#print g.nodes()

for n in g.nodes():
    if (n>0) and (n<n_mol1+1):
        alcohol.append(n)
    elif (n>n_mol1):
        water.append(n)

print "Generating lastgraph.png ..."
plt.figure()

```

```

288 pos=nx.graphviz_layout(g)
289 plt.axis('off')
290 #nx.draw_networkx_nodes(g, pos,nodelist=[1], node_color='g', node_size=30, alpha
    =0.99)
291 nx.draw_networkx_nodes(g, pos,nodelist=water, node_color='pink', node_size=12, alpha
    =0.9)
292 nx.draw_networkx_nodes(g, pos,nodelist=alcohol, node_color='blue', node_size=15,
    alpha=1.0)
293 nx.draw_networkx_edges(g, pos,width=1, edge_color='black')
294 ## labels
295 #nx.draw_networkx_labels(g,pos,font_size=9,font_family='sans-serif')
296 plt.savefig("lastgraph.png",dpi=128)
297 plt.savefig('lastgraph.pdf',format='pdf')
298 #plt.show()
299
300
301
302 if __name__ == '__main__':
303     main()

```

G.2 Programa para o Procedimento Iterativo S-MM/QM

```

1  #!/usr/bin/perl
2
3
4  #Procedimento de polarizacao S-MM/QM
5  #Evanildo Laceda Jr.
6  #Intituto de Fisica, USP, Brasil.
7
8  #####
9  #Ultima modificacao: 03/05/2012
10 #####
11 # This variable holds the current time #
12 local $now = time;
13
14 $hora = localtime();
15
16 print "$hora\n\n";
17
18 chomp($input = $ARGV[0]);
19 #printf "input: %s\n",$arquivo1;
20
21
22 open(inp,"<$input");
23
24 @dados = <inp>;
25
26
27 system("source /usr/local/g03/bsd/g03.login");
28
29
30 #####
31 #dados de Input
32 #####
33
34 print "INPUT:\n";
35 print "-----\n";
36
37 foreach $d(@dados){
38
39     if ( $d =~ /nproc/ ){
40
41         @temp = split(/\=/,$d);
42         chomp($nproc = $temp[1]);
43         print "nproc = $nproc\n";
44
45     }
46

```

```

47 }
48
49
50
51 foreach $d(@dados){
52
53     if ( $d=~ /iterations/){
54
55         @temp = split(/\=/,$d);
56         chomp($nIterations = $temp[1]);
57         print "iterations = $nIterations\n";
58     }
59 }
60
61 }
62
63 foreach $d(@dados){
64
65     if ( $d=~ /tprfile/){
66
67         @temp = split(/\=/,$d);
68         chomp($tprfile = $temp[1]);
69         $tprfile =~ s/ +//g;
70
71         if (-e $tprfile){print "tprfile = $tprfile\n";}
72         else {print "\n\n ERRO: Arquivo $tprfile nao encontrado!\n"; exit;}
73     }
74 }
75
76 }
77
78
79
80 foreach $d(@dados){
81
82     if ( $d=~ /nmol/){
83
84         #numero de moleculas de cada tipo
85
86         @temp1 = split(/\=/,$d);
87         @temp2 = split(/\s+/, $temp1[1]);
88         print "nmol = $temp1[1]";
89         for ($i=1;$i<=$#temp2;$i++) {push(@nmol,$temp2[$i]);}
90         for ($i=1;$i<=$#nmol;$i++) {push(@nmols,$nmol[$i]);}
91     }
92 }
93
94 foreach $d(@dados){
95
96     if ( $d=~ /rmol/){
97
98         #rotulos das moleculas
99
100         @temp1 = split(/\=/,$d);
101         @temp2 = split(/\s+/, $temp1[1]);
102         print "rmol = $temp1[1]";
103         for ($i=1;$i<=$#temp2;$i++) {push(@rmol,$temp2[$i]);}
104         for ($i=1;$i<=$#rmol;$i++) {push(@rmols,$rmol[$i]);}
105     }
106 }
107
108
109
110 foreach $d(@dados){
111
112     if ( $d=~ /itpfile/){
113
114         #arquivos de topologia de cada mollecula
115
116         @temp1 = split(/\=/,$d);
117         @temp2 = split(/\s+/, $temp1[1]);
118         print "itpfile = $temp1[1]";
119         for ($i=1;$i<=$#temp2;$i++) {push(@itpmol,$temp2[$i]);}

```

```

120   for ($i=1;$i<=$#itpmol;$i++) {push(@itpmols,$itpmol[$i]);}
121   }
122 }
123
124 foreach $d(@dados){
125
126   if ( $d=~ /nat/){
127
128     #numemo de atomos em cada tipo de molecula (na ordem que aparece no .gro)
129
130     @temp1 = split(/\=/,$d);
131     @temp2 = split(/\s+/, $temp1[1]);
132     print "nat = $temp1[1]";
133     for ($i=1;$i<=$#temp2;$i++) {push(@nat,$temp2[$i]);}
134     for ($i=1;$i<=$#nat;$i++) {push(@nats,$nat[$i]);}
135   }
136 }
137
138 #Cabecario do arquivo para o gaussian
139
140 foreach $d(@dados){
141
142   if ( $d=~ /topfile/){
143
144     @temp = split(/\=/,$d);
145     chomp($header = $temp[1]);
146     $header =~ s/ +//g;
147
148     if (-e $header){print "topfile = $header\n";}
149     else {print "\n\n ERRO: Arquivo $header nao encontrado!\n"; exit;}
150     open(top,"<$header");
151     @topo = <top>;
152   }
153
154 }
155
156
157 #arquivo mdp
158
159 foreach $d(@dados){
160
161   if ( $d=~ /mdpfile/){
162
163     @temp = split(/\=/,$d);
164     chomp($mdpfile = $temp[1]);
165     #print "mdpfile = $mdpfile\n";
166     $mdpfile =~ s/ +//g;
167
168     if (-e $mdpfile){print "mdpfile = $mdpfile\n";}
169     else {print "\n\n ERRO: Arquivo $mdpfile nao encontrado!\n"; exit;}
170
171     #open(mpd,"<$mdpfile");
172     #@mdplin = <mdp>;
173
174   }
175 }
176
177 }
178
179
180
181 foreach $d(@dados){
182
183   if ( $d=~ /topolfile/){
184
185     @temp = split(/\=/,$d);
186     chomp($topolfile = $temp[1]);
187     #print "topolfile = $topolfile\n";
188     $topolfile =~ s/ +//g;
189
190     if (-e $topolfile){print "topolfile = $topolfile\n";}
191     else {print "\n\n ERRO: Arquivo $topolfile nao encontrado!\n"; exit;}
192   }

```

```

193
194 }
195
196
197
198 foreach $d(@dados){
199
200     if ( $d=~ /min /){
201
202         @temp = split(/\=/,$d);
203         chomp($min = $temp[1]);
204         $min =~ s/ +//g;
205         print "min = $min\n";
206
207     }
208 }
209 }
210
211
212 foreach $d(@dados){
213
214     if ( $d=~ /minfile/){
215
216         @temp = split(/\=/,$d);
217         chomp($minfile = $temp[1]);
218         $minfile =~ s/ +//g;
219
220         if (-e $minfile){print "minfile = $minfile\n";}
221         else {print "\n\n ERRO: Arquivo $minfile nao encontrado!\n"; exit;}
222
223     }
224 }
225
226
227
228 print "-----\n\n";
229
230 #fim da leitura do input
231 #####
232
233 print "Sistema:\n";
234 print "-----\n";
235 print "multipo\t rotulo\t natom\t nmol\t itpfile\n";
236 for ($i=0;$i<=$#itpmol;$i++){
237
238     print " $i\t $rmol[$i]\t $nat[$i]\t $nmol[$i]\t $itpmol[$i]\n";
239 }
240 }
241 print "-----\n";
242 print "\n\n";
243
244
245
246 #arquivos
247
248 open(dip,">dipolo.log");
249
250 open(dipgh,">dip.xvg");
251
252 print dipgh "\# N\t dip\n";
253
254 open(cargasqx,">charges.dat");
255
256
257 #####
258 #Comeca a diversao#####
259 #####
260
261 $itptemp = sprintf("mol%03d.itp",0);
262
263 system("cp $itpmol[0] $itptemp");
264
265 $k=1;

```

```

266
267
268 while ($k<=$nIterations){
269
270 print ">> Iteracao $k:\n\n";
271 #if (-e $tprfile) {
272
273 $confout = sprintf("conf%03d.gro",$k);
274 $comando = sprintf("mdrun -nt $nproc -s %s -c %s",$tprfile,$confout);
275
276 print "$comando\n\n";
277 system($comando);
278
279
280 # MINIMIZACAO da Configuracao
281 #
282 # if ($min =~ /yes/){
283 #
284 # $tprmin = sprintf("min%03d.tpr",$k);
285 #
286 # $comando = sprintf("grompp -f %s -c %s -o %s",$minfile,$confout,$tprmin);
287 #
288 # print "\n$comando\n";
289 #
290 # system("$comando");
291 #
292 #
293 # $comando = sprintf("mdrun -s $tprmin -c $confout");
294 #
295 # print "\n$comando\n";
296 #
297 # system("$comando");
298 # }
299 # else {
300 # print "---$min---\n\n";
301 # print "\nNAO DEU!\n";
302 # exit;
303 # }
304
305
306 #Centralizado o soltulo
307
308 $comando = sprintf("trjconv -f %s -s %s -o %s -pbc mol -center < grupos.txt",$confout,
    $tprfile,$confout);
309
310 print "$comando\n\n";
311
312 system($comando);
313
314 open(gro,"<$confout");
315 @grolin= <gro>;
316
317
318
319 $chelpg = sprintf("chelpg%03d.gsf",$k);
320 $chelpglog = sprintf("chelpg%03d.log",$k);
321 #$td = sprintf("td%03d.gsf",$k);
322 #$tdlog = sprintf("td%03d.log",$k);
323
324 open(out2,">$chelpg");
325
326
327 print "\ngerando $chelpg ..\n";
328 #print "gerando $td ..\n";
329
330
331 #output
332
333 chomp($N=$grolin[1]);
334 $N =~ s/ +//g;
335
336
337

```



```

338 #####
339 #cabecario do calculo quantico
340 #####
341
342
343 foreach $linha(@topo){
344 chomp($linha);
345 $linha =~ s/\r//g;
346 printf out2 "$linha\n";
347
348 }
349 #####
350
351
352 #####
353 # Imprimindo a molecula do SOLUTO
354 #####
355
356
357
358 $nx = $nat[0]+1;
359
360 for ($i=2;$i<=$nx;$i++){
361
362 @atom = split(/ +/, $grolin[$i]);
363 chomp(@atom);
364
365 @temp = split(/\d+/, $atom[1]);
366 $res = $temp[1];
367
368
369 $atlab = $atom[2]; #rotulo do atomo
370
371 @sym = split(/ /, $atom[2]);
372 chomp(@sym);
373 $sym[0] =~ s/ +//g;
374
375
376
377 $na = $atom[3];
378
379 $x = $atom[4]*10; $y = $atom[5]*10; $z = $atom[6]*10;
380
381 $sumx += $x;
382 $sumy += $y;
383 $sumz += $z;
384
385 push(@tempx, $x);
386 push(@tempy, $y);
387 push(@tempz, $z);
388
389 printf out2 "%s      %8.4f %8.4f %8.4f\n", $sym[0], $x, $y, $z;
390 #printf "%s      %8.4f %8.4f %8.4f\n", $res, $atlab, $x, $y, $z;
391
392 }
393
394 push(@rx, @tempx);
395 push(@ry, @tempy);
396 push(@rz, @tempz);
397
398 @tempx = ();
399 @tempy = ();
400 @tempz = ();
401
402 $xcm = $sumx/$nat[0];
403 push(@rcmx, $xcm);
404
405 $ycm = $sumy/$nat[0];
406 push(@rcmy, $ycm);
407
408 $zcm = $sumz/$nat[0];
409 push(@rcmz, $zcm);
410

```

```

411 $sumx = 0.0;
412 $sumy = 0.0;
413 $sumz = 0.0;
414
415
416 print out2 " \n";
417 #print out2 " \n";
418
419
420 #####
421 # Imprimindo as moleculas do SOLVENTE
422 #####
423
424 # Lendo as cargas do solvente
425
426 foreach $itp(@itpmols){
427 @tempq = &cargassolventes($itp);
428 push(@charge,[@tempq]);
429 }
430
431
432 # ler res,atlab e charge
433
434 $t = 0;
435 $lnum = $nx+1;
436
437 foreach $n(@nmols){
438
439 $t++;
440
441 for ($i=1;$i<=$n;$i++){
442
443 for ($j=0;$j<$nat[$t];$j++){
444 @atom = split(/ +/, $grolin[$lnum]);
445 chomp(@atom);
446
447 @temp = split(/\d+/, $atom[1]);
448 $res = $temp[1];
449 $atlab = $atom[2]; #rotulo do atomo
450 $na = $atom[3];
451
452 $x = $atom[4]*10; $y = $atom[5]*10; $z = $atom[6]*10;
453
454 $sumx += $x;
455 $sumy += $y;
456 $sumz += $z;
457
458 push(@tempx,$x);
459 push(@tempy,$y);
460 push(@tempz,$z);
461
462
463 printf out2 " %8.4f %8.4f %8.4f %7.3f\n", $x, $y, $z, $charge[$t-1][$j];
464 #printf "%5d %s %4s %8.4f %8.4f %8.4f %7.3f\n", $na, $res, $atlab, $x, $y, $z,
465 $charge[$t-1][$j];
466
467
468
469
470 $lnum++;
471
472 }
473
474 #propriedades cartezianas
475
476 push(@rx,[@tempx]);
477 push(@ry,[@tempy]);
478 push(@rz,[@tempz]);
479
480 @tempx = ();
481 @tempy = ();
482 @tempz = ();

```

```

483
484     $xcm = $sumx/$nat[$t];
485     push(@rcmx,$xcm);
486
487     $ycm = $sumy/$nat[$t];
488     push(@rcmy,$ycm);
489
490     $zcm = $sumz/$nat[$t];
491     push(@rcmz,$zcm);
492
493     $sumx = 0.0;
494     $sumy = 0.0;
495     $sumz = 0.0;
496
497 }
498 }
499
500 print out2 "  \n";
501
502
503
504 close(out2);
505 close(gro);
506
507
508
509
510 #Submetendo ao calculo das cargas CHELPG
511 print "\ng03 $chelpg\n\n";
512
513 system("g03 $chelpg");
514
515 #LENDO CARGAS
516 print "Lendo cargas em $chelpglog:\n\n";
517
518 $itptemp = sprintf("mol%03d.itp",$k);
519
520
521 &atualizaitp($chelpglog,@itpmol[0],$itptemp);
522
523
524
525 #Gerando novo TPR
526
527 $tprfile = sprintf("passo%03d.tpr",$k);
528
529
530
531
532 $comando = sprintf("grompp -f %s -c %s -o %s",$mdpfile,$confout,$tprfile);
533
534 print "\n$comando\n";
535
536 system("$comando");
537
538 print "\nArquivo $tprfile gerando para proximo passo.\n\n";
539
540 #apagar arquivos desnecessarios
541 system("rm -f \\#*");
542 #####
543 #FIM da Iteracao!
544 #####
545 $k++;
546
547 }
548
549
550 close(inp);
551
552
553 print "\n";
554
555 $hora = localtime();

```

```

556
557 print "$hora\n\n";
558
559
560
561 $now = time - $now;
562 # Print runtime #
563 printf("\n\nTotal running time: %02d:%02d:%02d\n\n", int($now / 3600), int(($now % 3600)
    / 60),
564 int($now % 60));
565 # exit;
566
567
568
569 #####
570 # SUBscripts!
571 #####
572
573
574 sub cargassolventes {
575
576 my $file3 = "/usr/local/gromacs/share/gromacs/top/oplsaa.ff/ffnonbonded.itp";
577
578 print "\n$_[0] charges:\n";
579
580 my $itpname = $_[0];
581
582 open(itpf,"<$itpname") || die "$!: $itpname";
583
584 open(oplsff,"<$file3") || die "$!: $file3";
585
586
587 my @linhasitp = <itpf>;
588 my @linhasff = <oplsff>;
589
590
591 my @q;
592
593
594 my $i=0; my $j=0; my $k =1; my $m=0;
595
596 while ($linhasitp[$i] !~ /\[ atoms \]/){$i++;}
597
598 $i+=2;
599
600
601 while ($linhasitp[$i] != ""){
602
603 #print "$linhasitp[$i]";
604
605 my @itpatom = split(/\s+/, $linhasitp[$i]);
606
607 if ($itpatom[2] =~ /opls/) {
608     #print $itpatom[2] . "\n";
609     my $tag = $itpatom[2];
610     my $atlab = $itpatom[5];
611     my $carga = $itpatom[7];
612     push(@q,$carga);
613     printf(" %4s %9.3f\n",$atlab,$carga);
614
615 }
616 else {
617     #print $itpatom[1] . "\n";
618     my $tag = $itpatom[1];
619     my $atlab = $itpatom[4];
620     my $carga = $itpatom[6];
621     push(@q,$carga);
622     printf(" %4s %9.3f\n",$atlab,$carga);
623 }
624
625
626
627 $i++;

```

```

628 }
629 }
630
631 return @q;
632 }
633
634
635
636
637 sub atualizaitp {
638
639 my $chelpglog = $_[0];
640
641 open(outlog, "<$chelpglog");
642
643
644 my @logchelpg = <outlog>;
645
646 my @qx;
647
648 for ($i=0;$i<=#logchelpg;$i++){
649
650 if ($logchelpg[$i] =~ /Fitting point charges to eletrostatic potential/){
651     my @temp = split(/Tot=/, $logchelpg[$i+2]);
652     chomp(my $dipolo = $temp[1]);
653     print dip "$logchelpg[$i+2]";
654     printf dipgh "%-3d %8.4f\n", $k, $dipolo;
655     my $j = $i+4;
656     while ($logchelpg[$j] !~ /-----/){
657         print $logchelpg[$j];
658         my @atom = split(/ +/, $logchelpg[$j]);
659         # $sym[$n] = $atom[2];
660         # print "> > $atom[0] -- $atom[1] -- $atom[2] -- $atom[3]\n";
661         push(@qx, $atom[3]);
662         $j++;
663     }
664     print "\n";
665     printf "\nDipolo: %8.4f\n", $dipolo;
666 }
667
668 }
669
670
671 #escrevendo cargas num cargas.dat
672
673
674 for ($i=0;$i<=#qx;$i++){
675     printf cargasqx "%12.6f", $qx[$i];
676 }
677 print cargasqx "\n";
678
679
680
681
682 #gerando novo ITP
683
684
685 my $itpname = $_[1];
686 my $itpsol = $_[2];
687
688 open(itpf, "<$itpname") || die "$!: $itpname";
689 open(newitp, ">$itpsol");
690
691 my @linhasitp = <itpf>;
692
693
694 my $i=0; my $j=0;
695
696 while ($linhasitp[$i] !~ /\[ atoms \]/){
697     print newitp $linhasitp[$i];
698     $i++;
699 }
700

```

```

701 print newitp $linhasitp[$i];
702 print newitp $linhasitp[$i+1];
703
704 $i+=2;
705
706
707 while ($linhasitp[$i] != ""){
708
709 #print "$linhasitp[$i]";
710
711 my @itpatom = split(/\s+/, $linhasitp[$i]);
712
713 if ($itpatom[2] =~ /opls/) {
714     #print $itpatom[2] . "\n";
715     my $na = $itpatom[1];
716     my $tag = $itpatom[2];
717     my $nr = $itpatom[3];
718     my $res = $itpatom[4];
719     my $atlab = $itpatom[5];
720     my $cgnr = $itpatom[6];
721     my $carga = $itpatom[7];
722     printf newitp "%4d %9s %5d %8s      %-5s      %3d %13.6f\n", $na, $tag, $nr, $res, $atlab,
723         $cgnr, $qx[$j];
724     $j++;
725 }
726 else {
727     my $na = $itpatom[0];
728     my $tag = $itpatom[1];
729     my $nr = $itpatom[2];
730     my $res = $itpatom[3];
731     my $atlab = $itpatom[4];
732     my $cgnr = $itpatom[5];
733     my $carga = $itpatom[6];
734     printf newitp "%4d %9s %5d %8s      %-5s      %3d %13.6f\n", $na, $tag, $nr, $res, $atlab,
735         $cgnr, $qx[$j];
736     $j++;
737 }
738 $i++;
739 }
740
741 my $m;
742
743 for ($m=$i; $m<=$#linhasitp; $m++){print newitp $linhasitp[$m];}
744
745 system("cp $itpsol $itpname");
746
747 }

```