

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Charles Martins Aguilar

Aplicação de Metodologias Teóricas
para o Estudo do Processo de
Solvatação e
Espectroscopia Eletrônica de Íons de
Metais de Transição em Solução

Belo Horizonte
2008

UFMG/ICEx – D.Q. - 0726^a
D.431^a

Charles Martins Aguilar

**Aplicação de Metodologias Teóricas
para o Estudo do Processo de
Solvatação e
Espectroscopia Eletrônica de Íons de
Metais de Transição em Solução**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Química - Físico-Química.

Belo Horizonte
2008

Para os meus eternos amores: Orlinda (*in memoriam*),

Neides, Helbert

e minha querida Sandrinha

Esta dissertação foi desenvolvida sob a orientação do

Prof. Dr. Willian R. Rocha

e Co-Orientação do

Prof. Dr. Wagner Batista de Almeida

"Natura enim simplex est".

Sir Isaac Newton

"Sei que nada sei".

Sócrates

Sumário

| | |
|--------------------------------|------------|
| Agradecimentos | i |
| Abreviações | ii |
| Índice de Figuras | iv |
| Índice de Tabelas | v |
| Resumo | vii |
| Abstract | vii |

Capítulo 1: Introdução Geral

| | |
|--------------------------------|----------|
| 1.1 – Introdução | 1 |
| 1.2 – Referências | 5 |

Capítulo 2: Efeitos do Solvente Sobre Processos Químicos

| | |
|--------------------------------|-----------|
| 2.1 – Introdução | 8 |
| 2.2 – Referências | 14 |

Capítulo 3: Fundamentos Teóricos

| | |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1 – O Método de Monte Carlo | 17 |
| 3.2 – Funções de Distribuição de Pares | 23 |
| 3.3 – Teoria do Funcional de Densidade – DFT | 25 |
| 3.3.1 – Introdução | 25 |
| 3.3.2 – O Formalismo | 24 |
| 3.4 – Teoria Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)..... | 29 |
| 3.4.1 – Introdução | 29 |
| 3.4.2 – O Formalismo..... | 30 |
| 3.4.3 – O Teorema de Runge e Gross..... | 30 |
| 3.4.4 – Equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo..... | 31 |
| 3.4.5 – Teoria da Resposta Linear..... | 33 |
| 3.4.6 – Aproximação Adiabática..... | 34 |
| 3.5 – Pseudopotenciais | 37 |
| 3.6 – Referências | 38 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Capítulo 4: Efeitos do Solvente sobre o Espectro Eletrônico de Íons Metálicos em Solução Utilizando Simulação Híbrida (S-MC/MQ)..... | 40 |
| 4.1 – Introdução | 40 |
| 4.2 – O Íon Fe²⁺ | 42 |
| 4.2.1 – Detalhes Computacionais | 45 |
| 4.2.2 – Aspectos Estruturais e Análise das Ligações de Hidrogênio..... | 48 |
| 4.2.3 – Espectro Eletrônico..... | 52 |
| 4.3 – O Íon Ni²⁺ | 55 |
| 4.3.1 – Detalhes Computacionais..... | 55 |
| 4.3.2 - Aspectos Estruturais e Análise das Ligações de Hidrogênio..... | 56 |
| 4.3.3 – Espectro Eletrônico..... | 62 |
| 4.4 – Conclusões..... | 68 |
| 4.5 – Referências..... | 70 |

Capítulo 5: Efeitos do Solvente nas Transições de Transferência de Carga Metal-Ligante do Complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$ em Solução Utilizando Simulação Híbrida (S-MC/MQ).....72

5.1 – Introdução.....72

5.1.1 – Complexos de Rutênio.....72

5.1.2 – Detalhes Computacionais.....73

5.1.3 – Estrutura do Complexo.....75

5.1.4 – Aspectos Estruturais e Análise das Ligações de Hidrogênio Para o Complexo em Solução Aquosa.....78

5.1.5 – Espectro Eletrônico.....80

5.2 – Conclusões.....85

5.3 – Referências.....86

Considerações Finais.....88

APÊNDICE A: Dedução dos Parâmetros Modificados do Campo de Força UFF.....89

APÊNDICE B: Produção Científica Referente ao período 06/2006 – 06/2008.....92

Agradecimentos

- ❖ Ao Ser Supremo, portador do amor Ágape;
- ❖ Aos meus familiares: Neides, Orlinda (in memorian), Helbert, Shirley, Nito, Paula, Alessandra, Sebastião e Zinho (in memorian) eternos amores em minha vida; obrigado pelo apoio, compreensão e carinho de vocês;
- ❖ A Sandrinha, esposa querida e amiga, grande amor recebido a mim de Deus. Obrigado pela compreensão dos momentos ausentes, inóspitos. Foi essencial seus conselhos de carinho. Sem você, seria impossível;
- ❖ Ao prof. Willian R. Rocha, pela orientação, constante apoio, prestimosidade, discussões prazerosas e sobretudo pela sua amizade. Obrigado, mais uma vez, por fazer parte de minha vida acadêmica. Que Deus o abençoe sempre;
- ❖ Ao prof. Wagner B. De Almeida, pessoa que conheci na graduação e por quem tenho um admirável e grande respeito. Obrigado pela co-orientação, paciência, compreensão e amizade. Que Deus o abençoe sempre;
- ❖ Aos casais: Magda e Manoel; Mirian e Fabiano; Ivone e Gabriel, obrigado pelo apoio de vocês;
- ❖ Aos grandes amigos inesquecíveis: Thiago, Fernando, André, Adilson, Elmira, Seabra, Mafalda, Sebastião, Telma, Lucas, Aparecida, Richardson, Rosa, Benício, Cristiane, Éder, Heitor e Nelson;
- ❖ Ao eterno amigo Fred; sua esposa, Sabrina e seu grande amor, Pedrinho;
- ❖ Aos amigos membros do LQC-MM: Roberta (companheira e amiga desde a graduação), Dalva (obrigado pelo auxílio nos momentos de dificuldade), Júlio, Bruno, Mauro, Marcelo (agradáveis discussões), Clébio, Cléber, Juliana, Fabiana, Mauro Franco e Mateus, obrigado pelo agradável convívio;
- ❖ Ao CNPQ, pelo recurso financeiro.

Abreviações

- ALDA:** Aproximação Adiabática da Densidade Local.
- B3LYP:** Funcional Híbrido devido a Becke, Lee, Yang e Parr.
- BLYP:** Funcional devido a Becke, Lee, Yang e Parr.
- CHELPG:** Charges from Electrostatic Potentials using a Grid.
- DFT:** Teoria do Funcional de Densidade.
- DNA:** Ácido Dexorribonucléico.
- ECP:** Potencial Efetivo de Carço.
- EXAFS:** Extended X-ray Absorption Fine Structure.
- FDR:** Função de Distribuição Radial.
- GGA:** Aproximação do Gradiente Generalizado.
- GGA-BP86:** Combinação de Funcionais de troca-correlação devidos a Becke e Perdew, modelo 86.
- KS:** Kohn-Sham.
- LDA:** Aproximação Local da Densidade.
- LF:** Campo Ligante.
- LMCT:** Transferência de Carga Ligante Metal.
- LL:** Ligante Ligante.
- LDA:** Aproximação Local da Densidade.
- LJ:** Lennard-Jones.
- MC:** Monte Carlo.
- MCM:** Monte Carlo Metropolis.
- MLCT:** Transferência de Carga Metal Ligante.
- MQ:** Mecânica Quântica.
- OPLS:** Optimized Potential for Liquid Simulations.

PCM: Polarizable Continuum Model.

PW91: Funcional de correlação de Perdew e Wang, modelo 91.

Pz: Pirazina.

PBE0: Funcional de correlação de Perdew, Burke, e Ernzerhof.

S-MC/MQ: Seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica.

TD-DFT: Teoria Funcional de Densidade Dependente do Tempo.

TIP3P: Tree Sites Transferable Intermolecular Potential.

UV-Vis: Radiação no ultravioleta-visível.

UFF: Campo de Força Universal.

Índice de Figuras

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Figura 4.1- Representação dos passos para o método seqüencial (S-MC/MQ)..... | 44 |
| Figura 4.2 - Representação da função de correlação para o íon Fe^{2+} | 48 |
| Figura 4.3- Função da distribuição radial entre o Fe^{2+} e o oxigênio (linha cheia) e o Fe^{2+} e o hidrogênio (linha pontilhada)..... | 49 |
| Figura 4.4- Estrutura otimizada em fase gás no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e configuração d^6 spin alto..... | 51 |
| Figura 4.5- Representação da média dos arranjos em fase gás e em solução..... | 54 |
| Figura 4.6: Função da distribuição radial entre o Ni^{2+} e o oxigênio (linha pontilhada) e o Ni^{2+} e o hidrogênio (linha cheia)..... | 58 |
| Figura 4.7: Função da distribuição radial entre o Ni^{2+} e o nitrogênio (linha pontilhada) e o Ni^{2+} e o hidrogênio (linha cheia)..... | 58 |
| Figura 4.8- Estrutura otimizada da fase gás do complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ obtida no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ..... | 61 |
| Figura 4.9- Estrutura otimizada da fase gás do complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ obtida no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ..... | 61 |
| Figura 5.1: Estrutura otimizada do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$ em fase gás no nível de teoria PBE0/LANL2DZ..... | 76 |
| Figura 5.2: Representação de algumas estruturas mostrando as ligações de hidrogênio..... | 79 |
| Figura 5.3: Função da distribuição radial do centro de massa do complexo..... | 83 |

Índice de Tabelas

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Tabela 4.1: Parâmetros do potencial intermolecular usados na simulação de Monte Carlo (q_i em unidade de carga elementar, ϵ_i em kcal.mol ⁻¹ e σ_i em Å)..... | 46 |
| Tabela 4.2: Propriedades estruturais do íon Fe ²⁺ em solução aquosa obtidas por simulação de Monte Carlo..... | 50 |
| Tabela 4.3: Energia das transições calculadas (cm ⁻¹) via TD-DFT para a banda de transição d→d do íon Fe ²⁺ | 53 |
| Tabela 4.4: Parâmetros do potencial intermolecular usados na simulação de Monte Carlo (q_i em unidade de carga elementar, ϵ_i em kcal.mol ⁻¹ e σ_i em Å)..... | 57 |
| Tabela 4.5: Propriedades estruturais do íon Ni ²⁺ em solução aquosa/amônia obtidas por simulação de Monte Carlo..... | 59 |
| Tabela 4.6: Energia das transições calculadas (cm ⁻¹) via TD-DFT para a banda de transição d→d do íon Ni ²⁺ em solução aquosa..... | 63 |
| Tabela 4.7: Energia das transições calculadas (cm ⁻¹) via TD-DFT para a banda de transição d→d do íon Ni ²⁺ em solução de amônia..... | 64 |
| Tabela 5.1: Parâmetros do potencial intermolecular usados na simulação de Monte Carlo (q_i em unidade de carga elementar, ϵ_i em kcal.mol ⁻¹ e σ_i em Å)..... | 74 |
| Tabela 5.2: Valores dos parâmetros geométricos (em Å) do complexo [Ru(NH ₃) ₅ pz] ²⁺ (ver figura 5.1) no nível DFT com diversos funcionais..... | 77 |
| Tabela 5.3: Comparação entre valores de MLCT (cm ⁻¹) (experimentais e calculado) para o complexo [Ru(NH ₃) ₅ L] ²⁺ (L= piridina, pirimidina, pirazina, amônia)..... | 80 |
| Tabela 5.4: Valores de energia calculados (cm ⁻¹) via TD-DFT para a transição de transferência de carga-metal ligante para o íon complexo [Ru(NH ₃) ₅ Pz] ²⁺ , com diferentes funcionais..... | 82 |

Tabela 5.5: Valores de energia calculados (cm^{-1}) via TD-DFT para a banda do visível da transição MLCT do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}]^{2+}$ **84**

Resumo

Neste trabalho nós estudamos processos químicos de solvatação e de efeitos solventes nas propriedades espectroscópicas e magnéticas de íons de metais de transição empregando métodos teóricos baseados na Química Computacional. Os sistemas escolhidos foram íons de metais de transição (em especial da primeira e segunda série de transição). Utilizamos a aproximação seqüencial híbrida Monte Carlo/mecânica quântica (S-MC/QM) para investigar a influência do solvente nas transições $d \rightarrow d$ dos íons Fe^{2+} , Ni^{2+} em presença de solução aquosa, e, para o íon Ni^{2+} , em solução de amônia. A mesma aproximação foi usada para investigar os efeitos solventes nas transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT) presente no complexo $[\text{Ru}(\text{pirazina})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. A análise das ligações de hidrogênio e das estruturas solvatadas destes íons/complexo foi também investigada.

Devido à falta de parâmetros potenciais intermoleculares relatados na literatura, nós desenvolvemos um conjunto de parâmetros de Lennard-Jones para íons de metais de transição com a modificação dos termos não-ligados do campo de força de UFF. O espectro eletrônico dos íons/complexo foi obtido mediante a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT), usando os vários funcionais de troca-correlação.

Nós mostramos, neste estudo, que os parâmetros potenciais gerados para os íons de metais de transição em solução, são apropriados fornecendo excelente acordo com os resultados experimentais. Mostramos ainda que a transição $d \rightarrow d$ está localizada na primeira camada de solvatação do íon, e a inclusão de camadas de solvatação exteriores não afetam estas transições. A análise das transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT) envolvidas no complexo $[\text{Ru}(\text{pirazina})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ mostrou falhas na descrição destas transições usando o funcional híbrido GGA mais comum, o que indica a necessidade de desenvolver novos funcionais para serem usados nos estudos de TD-DFT que envolvam complexos com transferência de carga.

Abstract

In this work we have studied the chemical process of solvation and solvent effects on spectroscopic and magnetic properties of transition metal ions, employing theoretical methods based on the Computational Chemistry. We have chosen the first and second row transition metal ions to be studied. A sequential Monte Carlo/Quantum Mechanics approach was used to investigate the solvation and solvent effects on $d \rightarrow d$ transition of the Fe^{2+} and Ni^{2+} ions in aqueous solution and, for the Ni^{2+} was also a study in ammonia solution. The same approach was also used to investigate the solvent effects on the Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) transitions involved in the complex $[\text{Ru}(\text{Pirazina})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. The solvation structure and hydrogen bond analysis for these ions/complex were also investigated.

Due to the lack of intermolecular potential parameters reported in the literature, we have developed a set of Lennard-Jones parameters for transition metal ions through the modification of the non-bonded terms of the UFF force field. The electronic spectrum of the ions/complex was obtained within the Time Dependent Density Functional, using several GGA and hybrid GGA exchange-correlation functional.

We shown in this study that the intermolecular potential parameters generated for the transition metal ions are suitable to be used in studies involving these ions in solution, providing excellent agreement with the experimental results. We show that the $d \rightarrow d$ transition is localized on the first solvation shell of the ions and, inclusion of outer solvation shells does not affect these transitions. The analysis of the Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) transitions involved in the complex $[\text{Ru}(\text{Pirazina})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ showed that the common used hybrid GGA functional fails in describing these transitions, which pointed out to the need of developing new functional to be used in TD-DFT studies involving charge transfer complexes.

Capítulo 1: Introdução Geral

1.1 - Introdução

Reações de hidratação e hidrólise de íons metálicos em solução aquosa representam um modelo fundamental na reatividade e mobilidade destas espécies em ambiente aquático e sistemas biológicos¹. Assim, muitos processos biológicos dependem da presença de íons metálicos como cofator (participantes em vitaminas)²⁻⁵ ou, como participantes ativos difusos em componentes usados como agentes diagnósticos ou terapêuticos em ampla variedade de afecções e desordens metabólicas⁶. Portanto, o estudo de propriedades destas substâncias, sua modulação, seu comportamento dinâmico, rigidez da cavidade do solvente, a energia de interação entre íons e as moléculas de água, número de íons presentes em solução, a troca das moléculas de água ao redor dos íons⁷, bem como a obtenção das camadas de solvatação etc, em nível molecular, tornam-se passos fundamentais para a compreensão da magnitude dessa fantástica reatividade química e biológica de tais espécies. Assim, o estudo de íons em solução é parte integrante do pensamento químico, encontrando diversas aplicações em previsão e racionalização da reatividade química em processos que são controlados predominantemente por interações eletrostáticas, bem como estimativa semi- quantitativa de propriedades como pK_A de ácidos⁸, intensidades de bandas no espectro infravermelho^{9,10}, afinidades eletrônicas¹¹, afinidades protônicas¹² etc. Por isso, a elucidação da estrutura de um líquido e/ou soluções contendo íons metálicos é fundamental para a compreensão de tais processos. Todavia, um líquido é composto por um grande número de componentes sendo uma abordagem analítica inviável. Logo, foi proposto um procedimento formal para tratar problemas complexos ou com grande número de componentes. Este aparato é a simulação computacional^{13,14}

que, baseada na teoria das probabilidades, além de estudar as propriedades de cada componente individualmente, também estuda as propriedades de conjuntos de componentes. Esta propriedade, de estudar conjuntos de componentes, tornam as simulações um meio adequado para a descrição dos sistemas líquidos.

Diante deste quadro a Química Teórica tem-se fundamentada como uma importante ferramenta subsidiária no estudo de sistemas moleculares. Acoplado a isto, a simulação computacional, com base em modelos matemáticos, está hoje presente em todas as ciências e a sua importância tende a aumentar. É um meio de confrontar teorias com experimentação, de antecipar resultados experimentais ou de realizar experiências muitas vezes inacessíveis. Atualmente, em química de soluções envolvendo metais de transição, o estudo da natureza e modelagem do solvente (efeito do solvente), bem como o estudo de processos de transferência de cargas metal ligante e metal-metal envolvendo complexos de metais de transição, por metodologias teóricas, é um grande desafio.

Sob um ponto de vista teórico, vários métodos vêm sendo utilizados para o estudo de íons em solução e posterior racionalização dos efeitos do meio solvente sobre propriedades espectroscópicas, magnéticas e também no estudo de solvatação preferencial de íons e reações de deslocamento de ligantes em fase condensada¹⁵. Um dos desafios encontrados no estudo de íons em solução (especialmente íons de metais de transição) está relacionado com a mobilidade das moléculas do solvente ao redor da esfera de coordenação do metal. Este fenômeno dá origem às reações de deslocamento de ligantes, que ocorrem na primeira camada de solvatação do íon e que são responsáveis por algumas propriedades espectroscópicas e magnéticas destes íons. Tudo isto nos diz que este é um sistema dinâmico e, portanto, este fenômeno deve ser levado em conta para uma descrição correta do comportamento dos íons de metais de transição em solução. Duas técnicas, fundamentadas na mecânica estatística, são comumente utilizadas neste tipo de estudo: (i) Dinâmica Molecular e (ii) Monte Carlo¹³. No primeiro caso a amostragem do espaço de fase é feita através da evolução temporal, integrando-se as equações de movimento. No segundo caso o espaço de fase é amostrado gerando-se aleatoriamente novas configurações. O que estes dois métodos possuem em comum é o fato que a interação intermolecular é descrita, na maioria dos

casos, através de potenciais de pares clássicos, como por exemplo, o potencial de Lennard-Jones (12-6) mostrado abaixo:

$$U(r_{ij}) = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1.1)$$

onde:

ε = energia de ligação; σ = distância para a energia potencial zero; q = carga do potencial de Coulomb.

Esta equação nos diz que a energia de interação intermolecular é função dos parâmetros ε , σ e q sobre cada átomo constituinte da molécula e, o somatório é feito sobre todos os átomos da molécula A e sobre todos os átomos da molécula B , participantes da interação. Entretanto, este potencial clássico não é adequado para a descrição de fenômenos quânticos como, por exemplo, transições spin baixo \rightarrow spin alto, que podem ocorrer quando um íon de metal transição é colocado em solução de diferentes solventes, bem como ele falha para a descrição de processos reativos em solução. Uma abordagem bastante atrativa que vem sendo utilizada atualmente é a utilização das simulações híbridas, por exemplo, Monte Carlo/Mecânica Quântica, onde as moléculas do solvente são tratadas por potenciais clássicos e o soluto (onde geralmente ocorrem os fenômenos quânticos de interesse) é tratado utilizando mecânica Quântica. A influência da distribuição das cargas do solvente sobre o hamiltoniano quântico do soluto é feita através da inclusão do termo de interação carga(clássica)-elétron(quântico) no hamiltoniano de um elétron da parte quântica. Esta aproximação vem sendo utilizada com bastante sucesso na descrição de vários processos em solução¹⁶⁻¹⁸. Entretanto, ao longo de uma simulação (clássica, ou híbrida) o número de configurações geradas é extremamente elevado, proibindo assim, a realização de cálculos quânticos por toda a simulação. Uma maneira de se contornar este problema é a utilização de cálculos quânticos aproximados como, por exemplo, semi-empíricos e Tight-Binding, na parte quântica¹⁹, ou a utilização de métodos seqüenciais, onde os cálculos quânticos não são realizados ao longo da simulação e sim, são realizados após uma análise estatística da simulação clássica, onde o número de configurações, bem como o número de moléculas a serem incluídas no cálculo quântico são diminuídas^{20,21}.

Diante disso, o estudo sistemático de sistemas moleculares em solução de íons de metais de transição para tratar estritamente o efeito do solvente, constitui uma ampla área por explorar²²⁻⁴³. Nesta dissertação, procurou-se estudar e entender melhor a solvatação preferencial destes íons em fase líquida. De outro modo, o escopo geral é estudar processos químicos de solvatação e efeitos do solvente sobre propriedades espectroscópicas e magnéticas de íons de metais de transição utilizando metodologias teóricas já bem fundamentadas na Química Computacional.

Como execução, utilizou-se simulação de Monte Carlo em conjunto com métodos quânticos, na chamada simulação híbrida seqüencial S-MC/MQ^{20,21}. Como veremos adiante, nesta aproximação, simulação clássica dos íons em solução são realizadas nos ensembles NpT e NvT, o que permite uma comparação direta com os dados experimentais disponíveis e serão importantes para avaliarmos a qualidade dos parâmetros do potencial de interação que serão utilizados. A escolha das configurações a serem utilizadas para cálculos quânticos foram feitas utilizando-se as funções de correlação da energia. Foram selecionadas somente configurações que contribuíram para a média total, pois estas são configurações estatisticamente relevantes. O número de moléculas do soluto utilizadas foi obtido através da análise da função de correlação de pares, $g(r)$, que nos dá uma idéia da estrutura do líquido. Feito isto, os cálculos quânticos foram realizados de acordo com duas aproximações: (i) introduzindo o solvente como cargas pontuais, com as posições determinadas pela simulação e (ii) incluindo o solvente explicitamente. Também utilizamos uma supermolécula (soluto + moléculas do solvente mais próximas) dentro de um meio dielétrico contínuo. O espectro eletrônico foi avaliado utilizando-se a aproximação da Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT)⁴⁴⁻⁴⁶. Neste ponto, a qualidade dos diferentes funcionais de troca-correlação foram avaliadas.

No próximo capítulo, faremos uma abordagem geral dos efeitos do solvente sobre processos químicos, apresentando alguns exemplos da literatura. Nos demais capítulos, apresentaremos os fundamentos teóricos utilizados para a confecção desta dissertação, bem como nossos resultados e conclusões.

1.2 - Referências

1. Bernhard, M.; Brinckman, F. E.; Sadler, P. J., *The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes*; Springer-Verlag: Berlin, Germany, **1986**.
2. Karlin, K. D., *Science*, **1993**, 261, 701.
3. O'Halloran, T. V., *Science*, **1993**, 261, 715.
4. Finney, L. A.; O'Halloran, T. V., *Science*, **2003**, 300, 931.
5. Asthagiri, D.; Pratt, L. R.; Paulaitis, M. E.; Rempe, S. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1285.
6. Thompson, K. H.; Orving, C., *Science*, **2003**, 300, 936.
7. Ohtaki, H.; Radnai, T., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1157.
8. Dixon, S. L.; Jurs, P.C., *J. Comp. Chem.*, **1993**, 14, 1460.
9. Guadagnini, P. H.; Bruns, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117.
10. (a) Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E., *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 1887.
(b) Neto, B. B.; Bruns, R. E., *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 1764.
11. Tupper, K. J.; Gajewski, J. J.; Counts, R. W., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1991**, 235, 263.
12. Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 1833.
13. Allen, M. P.; Tildesley D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford **1987**.
14. Gould, H.; Tobochnik, J., *An Introduction to Computer Simulation Methods*, Addison-Wesley **1988**.
15. Rotzinger, F. P., *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2003.
16. Warshel, A.; Levitt, M., *J. Mol. Biol.*, **1976**, 103, 227.
17. Field, M. J.; Basch, P. A.; Karplus, M., *J. Comput. Chem.*, **1990**, 11, 700.
18. Gao, J.; Xia, X., *Science*, **1992**, 258, 631.
19. Elstner, M., *Theor. Chem. Acc.*, **2006**, 116, 316.
20. Rocha, W.R.; Martins, V. M.; Coutinho, K.; Canuto, S., *Theor. Chem. Acc.* **2002**, 108, 31.
21. Rocha, W. R.; Coutinho, K.; De Almeida, W. B. Canuto, S., *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 335, 127.

22. Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2161.
23. Li, J.; Zhu, T.; Hawkins, G. D.; Winget, P.; Liotard, D. A.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., *Theor. Chem. Acc.*, **1999**, 103, 9.
24. Wood, R. H.; Yezdimer, E. M.; Sakane, S.; Barriocanal, J. A.; Doren, D. J., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 1329.
25. Hummer, G.; Pratt, L. R.; Garcia, A. E., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 7885.
26. Levy, R. M.; Gallicchio, E., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1998**, 49, 531.
27. Li, J.; Hawkins, G. D.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 288, 293.
28. Giesen, D. J.; Hawkins, G. D.; Liotard, D. A.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., *Theor. Chem. Acc.*, **1997**, 98, 85.
29. Cossi, M.; Barone, V.; Cammi, R.; Tomasi, J., *J. Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 255, 327.
30. Day, P. N.; Jensen, J. H.; Gordon, M. S.; Webb, S. P.; Stevens, W. J.; Krauss, M.; Garmer, D.; Basch, H.; Cohen, D., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 1968.
31. Gao, J., *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 298.
32. Hummer, G.; Pratt, L. R.; Garcia, A. E., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1206.
33. Hummer, G.; Szabo, A., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 2004.
34. Pappalardo, R. R.; Martinez, J. M.; Marcos, E. S., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 11748.
35. Sitkoff, D.; Ben-Tal, N.; Honig, B., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 2744.
36. Tawa, G. J.; Martin, R. L.; Pratt, L. R.; Russo, T. V., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1515.
37. Stefanovich, E. V.; Truong, T. N., *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 244, 65.
38. Orozco, M.; Luque, F., *J. Chem. Phys.*, **1994**, 182, 237.
39. Tomasi, J.; Persico, M., *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2027.
40. Wesolowski, T.; Warshel, A., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 5183.
41. Kollman, P. A., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 2395.
42. Freitas, L. C. G.; Longo, R. L.; Simas, A. M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, 88, 189.
43. Tomasi, J.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Cappeli, C.; Corni, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 5697.
44. Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 8218.
45. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, 454.

46. Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 4439.

Capítulo 2: Efeitos do Solvente Sobre Processos Químicos

2.1 – Introdução

A grande maioria das reações sintéticas e toda parte da bioquímica ocorre em fase líquida. Muitos processos químicos relevantes que ocorrem em fase líquida envolvem a participação de espécies iônicas. Vários íons de metais de transição que constituem parte integral da estrutura de uma proteína, por exemplo, guardam uma determinada influência no arranjo eletrônico e estrutural desta proteína e, portanto, propriedades químicas¹. Sabemos que estes íons estão em solução, sofrendo intensos efeitos por parte do solvente que os rodeia. Como ilustração, o DNA é rodeado por uma densa atmosfera catiônica que influencia sua conformação helicoidal, requerendo cerca de 30% de água para manter tal conformação natural, denotando-lhe uma alta estabilidade. Em meio aquoso há ainda a distinção entre o caráter hidrofílico e hidrofóbico das ligações feitas em diversos metabolismos enzimáticos. Como dissemos na introdução desta dissertação, os íons metálicos em solução guardam um intenso interesse ao pensamento químico uma vez que sofrem constantes atuações de efeitos de vários solventes.

Há muito tempo é conhecido que o solvente afeta não somente a velocidade das reações, mas também pode mudar completamente o produto de uma reação², podendo mudar também o mecanismo de reações³. Em reações envolvendo compostos organometálicos, o solvente atua no sentido de aumentar a extensão da ligação metal-carbono, uma vez que os efeitos de polarização e ionização são dependentes da

intensidade relevante dos solventes⁴, como acontece nas Reações de Grignard. Já em reações de compostos organometálicos, aplicando dióxido de carbono (inserção de CO_2), muito utilizadas em sínteses orgânicas, o solvente atua facilitando a polaridade da ligação $C=O$, deixando o átomo de carbono mais lábil para o sítio reacional^{5,6}. Cita-se também a aplicação de solvente em catálise. Pode ser usado, por exemplo, em catálise homogênea otimizando a atividade catalítica por ajuste da densidade eletrônica do sítio reacional¹.

O solvente afeta os efeitos termodinâmicos mediante as entalpias livre de transferência de íons, principalmente transferência de prótons, em diferentes meiosolvente⁷⁻¹³; hidrólises¹⁴⁻²⁰; reações de ciclizações e Diels-Alder²¹⁻²⁵; abertura de anel²⁶; descarboxilação²⁷⁻²⁹ e outras reações³⁰⁻⁴³.

Em Eletroquímica, tem um efeito importante para as propriedades redox em determinados sistemas químicos, pois o potencial redox padrão E^0 depende da interação do solvente com ambas as formas oxidadas e reduzidas numa associação redox. Com efeito, para ilustrar, a interação do solvente com somente a forma oxidada da associação redox Ag/Ag^+ causa uma diminuição na entalpia livre destas espécies resultando em um E^0 com valor mais negativo¹.

Temos o solvente influenciando também a solvatação preferencial de íons quando em uma mistura de solventes diferentes, sendo estes íons solvatados preferencialmente por um dos solventes componente. Por exemplo, em uma mistura de água e metanol, íons Ni^{2+} são preferencialmente solvatados por moléculas de água⁴⁴.

Efeito específico do solvente também rege e influencia a constante de estabilidade de complexos metálicos em solução. A formação destes pode ser considerada como resultado de uma competição entre o ligante e as moléculas do solvente para a coordenação⁴⁵. Para o produto de solubilidade de um certo composto iônico, o efeito do solvente pode também ser considerado por influenciar a entalpia livre de solvatação do cátion e do ânion em solução¹.

Uma parte bastante conhecida e que tem ganhado nossa atenção nos últimos tempos, tem sido a atribuição do efeito do solvente sobre o espectro eletrônico de muitas espécies⁴⁶⁻⁵⁰, sendo frequentemente interpretados pela polaridade ou pela constante dielétrica do solvente⁵¹. Efeitos devido a solventes não polares tem sido atribuídos a forças de dispersão intermolecular⁵². A espectroscopia de absorção

eletrônica é importante e tem sido aplicada nas últimas décadas como uma das formas de investigação de propriedades de complexos inorgânicos. Do espectro é possível extrair informações tais como a mudança do momento de dipolo e polarizabilidade do complexo, resultados da transição eletrônica, provindos da informação da natureza dos estados excitados. Experimentalmente, para ilustrar, a espectroscopia é utilizada no estudo funcional de centros reacionais em bactérias fotossintetizadoras⁵³, determinação de propriedades redox⁵⁴. Todavia, devido à dificuldade de síntese do complexo em fase gás, o espectro é obtido somente em meio condensado, apelando-se, então, para um solvente específico. O solvente pode mudar a população conformacional do soluto com respeito ao estado da fase gás. Assim, torna-se importante levar em consideração as interações existentes entre o soluto e as moléculas do solvente, devido a suas estruturas e orientações, que podem produzir um largo efeito solvatocrômico, evidenciado na banda de absorção do complexo.

O efeito da solvatação nas transições eletrônicas em regiões do visível e ultravioleta pode ser esclarecido levando em consideração a solvatação diferencial dos estados fundamental e excitado pela mudança da distribuição de carga do soluto nestes dois estados^{2,55-58}. Desde que elétrons são presos não muito firmemente ao estado excitado, a separação de cargas no soluto faz diminuir a transição do estado fundamental para esse estado excitado. Neste caso é esperado que as interações eletrostáticas soluto-solvente geralmente causem um deslocamento para o azul nos espectros. Em outra instância, os efeitos de dispersão tendem a favorecer o estado excitado, uma vez que é usualmente mais polarizado que o estado fundamental. Desta forma, espera-se um deslocamento da transição para regiões de menor energia, quando o sistema é solvatado. De acordo com o princípio de Franck-Condon, as transições verticais alterarão a distribuição de carga do soluto, mas não sua geometria interna, assim espera-se que o componente da cavitação tenha pouco efeito nos espectros. Em absoluto, o sentido do deslocamento espectral de um soluto na solvatação depende da polaridade relativa deste em ambos os estados, fundamental e excitado, bem como da polaridade e polarizabilidade do solvente⁵⁹.

Outrossim, tais interações são a chave para a compreensão de muitos processos que envolvem transferência eletrônica em solução, tais como a transferência de carga metal-ligante (MLCT)⁶⁰.

A complexidade de fenômenos químicos em solução fez necessário desenvolver uma variedade de modelos e de técnicas computacionais para representar moléculas em solução. Estas técnicas diferem no nível do detalhe usado para descrever o sistema químico, as proposições do exame subjacentes ao processo de interesse, e a abordagem matemática usada para descrever estas proposições. O objetivo final de todos estes modelos é a compreensão do comportamento das moléculas em diversos ambientes químicos. Por causa do progresso rápido na tecnologia computacional, o número de aproximações computacionais para a descrição de efeitos do meio solvente em processos químicos e bioquímicos, cresceu consideravelmente. Portanto, o estudo e o desenvolvimento de metodologias (teóricas e experimentais) tornam-se cada vez mais necessárias para a compreensão de tais processos.

Todavia, o estudo teórico dos efeitos do solvente em processos químicos e fotoquímicos envolvendo, em particular, íons de metais de transição em solução, é um problema bastante desafiador. Já vimos que, quando um íon ou um complexo de metal de transição é imerso em solução, as moléculas do solvente podem agir não somente como uma distribuição da carga, mas, pode participar efetivamente no processo. Por exemplo, o solvente pode agir deslocando um dado ligante em torno da esfera de coordenação do metal, mudando o curso de uma reação. Este constitui apenas um de uma série de problemas.

Os desafios para a modelagem teórico de íons e de complexos de metais de transição em solução podem ser divididos em três categorias principais:

- (i) a descrição correta da interação dos íons, em seu estado eletrônico fundamental, com o solvente, que é essencial para gerar a estrutura do líquido em torno do íon;
- (ii) o tratamento dos processos de troca de ligante, que podem afetar a estabilidade das diferentes multiplicidades do subnível d dos metais, parcialmente preenchido;
- (iii) o método mecânico quântico adequado para descrever transições eletrônicas do complexo/íon em solução.

Nos últimos anos, muitos progressos foram conseguidos nestes campos⁶¹, em particular, o uso de protocolos de simulação híbrida QM/MM⁶² e também o esquema da dinâmica molecular de Carr-Parrinello^{63,64} utilizando a teoria do funcional de densidade,

que vertem alguma luz aos problemas complexos que envolvem íons de metais de transição em solução. Entretanto, a quantidade de recursos computacionais requeridos hoje para estas aproximações não é interessante, em termos práticos, para o estudo das propriedades eletrônicas e magnéticas destes compostos em solução, uma vez que o dispêndio computacional é muito grande.

Portanto, uma alternativa, como veremos adiante, é o uso da aproximação seqüencial de Monte Carlo/Mecânica Quântica (S-MC/QM), desenvolvida por Coutinho e por Canuto⁶⁵⁻⁶⁶, para o estudo do efeito do solvente em propriedades espectroscópicas de íons de metais de transição em solução, que foi um dos objetivos desta dissertação.

Os metais de transição apresentam, como característica principal, o subnível d semi-preenchido, ou sua capacidade de formação de íons com a camada d parcialmente preenchida. Estas características são responsáveis por várias propriedades notáveis dos compostos formados por metais de transição, tais como: coloração, formação de compostos paramagnéticos, atividades catalíticas, efeitos ópticos e especialmente, uma grande tendência na formação de íons complexos.

Os espectros de absorção óptica de complexos envolvendo metais de transição 3d, 4d e 5d exibem uma variedade de bandas. Estas são referentes a vários tipos de transições eletrônicas, tais como: transições d-d ou de campo ligante (LF: *Ligand Field*), entre os orbitais d do átomo central; transições de transferência de carga metal/ligante (MLCT: *Metal Ligand Charge Transfer*) e ligante/metal (LMCT: *Ligand Metal Charge Transfer*), entre orbitais de caráter metálico e caráter do ligante e, transições internas do ligante (LL: *Ligand Ligand*), que ocorrem entre orbitais com caráter do ligante⁶⁷.

Em um processo de solvatação, a energia do sistema é resultante das interações soluto-soluto, soluto-solvente e solvente-solvente. Neste trabalho, as interações envolvidas ocorrem entre o íon e moléculas de solvente e estas interagem entre si. Considera-se o sistema suficientemente diluído para desprezar interações soluto-soluto.

Nesta dissertação utilizamos, basicamente, o método de Monte Carlo, para gerar as estruturas do líquido, a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo e o método de simulação híbrida seqüencial (S-MC/MQ), cujos fundamentos serão discutidos nos próximos capítulos.

No próximo capítulo discutiremos sobre os fundamentos teóricos e técnicas computacionais utilizadas nesta dissertação.

2.2 - Referências

1. Gutmann, V., *The Donor-Acceptor Approach To Molecular Interactions*. Plenum Press, New York, **1978**.
2. Reichardt, C., *Solvents And Solvent Effects In Organic Chemistry*. VHC: Weinheim, Germany, **1988**.
3. Gutmann, V., Schmidt, R., *Coord. Chem. Rev.*, **1974**, 12, 263.
4. Normant, H., *Angew. Chem.*, **1967**, 79, 1029.
5. Gilman, H.; Harris, S., *Rev. Trav. Chim.*, **1931**, 50, 1052.
6. Volpin, M. E.; Kolomnikov, I. S., *Organometallic Reactions*. Vol.5, Wiley-Interscience, New York, **1975**.
7. Owensby, D. A.; Parker, A. J.; Diggle, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 2682.
8. Bauer, D.; Foucault, A., *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, 67, 19.
9. Lim, J. H.; Lee, E. K.; Kim, Y., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 2233.
10. Cukier, R. I.; Zhu, J., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 7180.
11. Ruiz-López, M. F.; Oliva, A.; Tuñón, I.; Bertrán, J., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 10728.
12. Trout, B. L.; Parrinello, M., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 288, 343.
13. Li, G.; Costa, M. T. C. M.; Millot, C.; Ruiz-López, M. F., *Chem. Phys.*, **1999**, 240, 93.
14. Pitarch, J.; Ruiz-López, M. F.; Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E.; Tuñón, I., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 3581.
15. Massova, I.; Kollman, P. A., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 8628.
16. Hoffner, E.; Hu, C.; Brick, T.; Norin, T., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1999**, 459, 85.
17. Florian, J.; Warshel, A., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 719.
18. Florian, J.; Åqvist, J.; Warshel, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5473.
19. Florian, J.; Warshel, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11524.
20. Chang, Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2156.
21. Domingo, L. R.; Arno, M.; Andres, J., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 5867.

22. Cossio, F. P.; Morao, I.; Jiao, H.; Schleyer, P. v. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 6737.
23. Lopez, X.; Dejaegere, A.; Karplus, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5548.
24. Truong, T. N., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 7877.
25. Cubero, E.; Orozco, M.; Luque, F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4723.
26. Barone, V.; Rega, N.; Bally, T.; Sastry, G. N., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 217.
27. Morao, I.; Lecea, B.; Arrieta, A.; Cossio, F. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 816.
28. Gao, D.; Pan, Y. K., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1151.
29. Gao, D.; Pan, Y. K., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 4492.
30. Suárez, D.; Sordo, T. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10291.
31. Moliner, V.; Castillo, R.; Safont, V. S.; Oliva, M.; Bohn, S.; Tuñón, I.; Andrés, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1941.
32. Zipse, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1087.
33. Jenson, C.; Liu, J.; Houk, K. N.; Jorgensen, W. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12982.
34. Contreras, R.; Safont, V. V.; Perez, P.; Andrés, J.; Moliner, V.; Tapia, O., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1998**, 426, 277.
35. Tsentalovich, Y. P.; Kulik, L. V.; Gritsan, N. P.; Youkovskaya, A. V., *J. Phys. Chem A*, **1998**, 102, 7975.
36. Cao, X.; Tolbert, R. W.; McHale, J. L.; Edwards, W. D., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 2739.
37. Nakamura, E.; Mori, S.; Morokuma, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8273.
38. Aranud, R.; Bugaud, N.; Vetere, V.; Barone, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5733.
39. Calvo-Losada, S.; Suarez, D.; Sordo, T. L.; Quirante, J. J., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 7145.
40. Castejon, H.; Wiberg, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 2139.
41. Novak, M.; Lin, J., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 6032.
42. Okuno, Y., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 190.
43. Webb, S. P.; Gordon, M. S., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 1265.
44. MacKellar, W. J.; Rorabacher, D. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 4379.
45. Veja referência 1.

46. Matage, N., Kubota, T., *Molecular Interactions And Electronic Spectra*. Marcel Dekker, New York, **1970**.
47. Tomasi, J.; Persico, M., *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2027.
48. Cramer, C. J.; Thrular, D. G., *Solvent Effects and Chemical Reactions*. Kluwer, Dordrecht, **1996**.
49. Cramer, C. J.; Thrular, D. G., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2161.
50. Ogilby, P., *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 512.
51. Dimroth K., *Marburger Sitzungsberichte*, **1953**, 76 (3), 3.
52. Ferguson, B. J., *J. Chem. Phys.*, **1956**, 24, 1263.
53. Boxer, S. G.; Goldstein, R. A.; Lockhart, D. J.; Middendorf, T. R.; Takiff, L., *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 8280.
54. Creutz, C.; Chou, M. H., *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2995.
55. Reichardt, C., *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2319.
56. Bayliss, N. S.; McRae, E. G., *J. Phys. Chem.*, **1954**, 58, 1002.
57. Bayliss, N. S.; McRae, E. G., *J. Phys. Chem.*, **1954**, 58, 1006.
58. Amos, A. T.; Burrows, B. L., *Adv. Quantum Chem.*, **1973**, 7, 829.
59. Orozco, M.; Luque, F. J., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4187.
60. Hush, N. S.; Reimers, J. R., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 775.
61. Rotzinger, F.P., *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2003.
62. Remsungnen, T.; Rode, B.M., *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 367, 586.
63. Ensing, B.; Baerends, E.J., *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 7902.
64. Ensing, B.; Buda, F.; Blöchl, P.E.; Baerends, E.J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 3619.
65. Coutinho, K.; Canuto, S., *Adv. Quantum Chem.*, **1997**, 28, 89.
66. Coutinho, K.; Canuto, S.; Zerner, M. C., *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 9874.
67. Pavanin, L. A. “*Estudo das cis-tetraaminas de rutênio (II) com ligantes heterocíclicos nitrogenados aromáticos*”. Tese (Doutorado) – Instituto de Química – USP, São Paulo, **1998**.

Capítulo 3: Fundamentos Teóricos

3.1 – O Método de Monte Carlo

A descrição microscópica da matéria, em especial focando o estudo de líquidos e/ou soluções contendo íons metálicos, é tarefa muito árdua e não tão trivial. O estudo de tais sistemas inicia-se em suas propriedades macroscópicas, as quais estão intrinsecamente e inexoravelmente ligadas à *termodinâmica*. Assim, a diversidade inerente ao formalismo desta ciência faz com que seja possível deduzir as equações de estado de um sistema em equilíbrio, independente de qual seja a constituição microscópica deste. A conexão entre as propriedades macroscópicas termodinâmicas e sua origem microscópica é feita através da *mecânica estatística*.

O objetivo da mecânica estatística é converter a informação presente em nível molecular (posições, momentos moleculares, energia potencial intermolecular etc) em termos macroscópicos, ou mais concretamente, em termos termodinâmicos (pressão, temperatura, energia interna etc)¹. É possível obter qualquer propriedade termodinâmica por meio da mecânica estatística. As grandezas termodinâmicas são medidas experimentalmente e, a mecânica estatística, expressa-as como médias sobre os estados que caracterizam os sistemas em um determinado nível molecular (microestados). Um microestado é entendível como qualquer possível valor para as velocidades e as posições das partículas, mantendo-se fixo o número de partículas (N), o volume (V), e a energia (E) de um determinado sistema. O efeito conjunto das possíveis configurações e como estas se distribuem devido às condições de contorno é chamado de *ensemble*. Assim, uma função de estado, como a entropia, pode ser entendida como função do

número total de microestados acessíveis, da qual se deriva a *equação fundamental* do sistema e se obtém todas as propriedades termodinâmicas como médias sobre estes estados.

Uma equação de estado para um líquido e/ou soluções contendo íons metálicos em equilíbrio por meio da mecânica estatística leva-nos a pensar em como promover o cálculo da energia de determinada configuração. E também, pela geração de muitíssimas configurações, como poderemos ponderar um número quase infinito de configurações. Tais pensamentos poderiam ser resolvidos, naturalmente, por meios analíticos, integrando-se sobre todo o espaço configuracional acessível. Contudo, imaginando que conhecêssemos a forma analítica da energia, o número de variáveis e vínculos de um sistema físico real, tornaria este procedimento inexecutável. Na tentativa de resolução deste problema, torna-se preciso a utilização de métodos numéricos, em especial a *simulação computacional*¹.

Para se conseguir uma propriedade termodinâmica via mecânica estatística dos sistemas em estudo, deve-se realizar uma média sobre todas as configurações acessíveis mediante as infinitas configurações destes geradas, pois há variação contínua das coordenadas de posição e velocidade de cada partícula, o que caracteriza cada configuração em particular. Portanto, a soma torna-se uma integral sobre toda a região do espaço das configurações possíveis do sistema em estudo. Assim cada ponto do espaço configuracional representa uma configuração diferente de posição e velocidade de cada partícula. Todavia, uma integração analítica torna-se impraticável, uma vez que as variáveis possuem diversos vínculos. Então, por simplicidade, um meio propício é avaliar apenas uma pequena e representativa parte do ensemble, fazendo-se para isto uma *amostragem*. Para tanto é necessário o conhecimento da distribuição das configurações, para depois sorteá-las em quantidades suficientes e, portanto, obter a convergência das propriedades físicas de interesse. Naturalmente, por simulação computacional pode-se gerar as configurações segundo as condições de contorno e os vínculos, determinando o ensemble. Na literatura conhece-se dois métodos²⁻⁵ para a realização de tal esforço: o *Determinista*, conhecido como *Método da Dinâmica Molecular* e o *Estocástico*, conhecido como *Método de Monte Carlo*. O *determinista* consiste em gerar uma configuração a partir de outra de forma dinâmica utilizando-se das forças de interação para atualizar as coordenadas do sistema, por meio de

incrementos da variável temporal. Já o *método estocástico* consiste em produzir configurações por meios aleatórios, sorteando-as segundo a distribuição característica do ensemble, ou seja, processos estocásticos evoluem no tempo sujeitos a flutuações aleatórias. Daremos ênfase neste segundo, uma vez que foi o utilizado para realização do nosso trabalho, que consiste em aplicar cálculos mecânicos quânticos nas configurações geradas pelo Método Estocástico. O nome “Monte Carlo” foi sugerido pelo físico Nicholas Metropolis, se referindo ao famoso cassino do principado de Mônaco⁶. O sucesso destes métodos reside, principalmente, na qualidade dos modelos de potencial empregados, sem comprometer a viabilidade computacional dos cálculos. Portanto, interações intermoleculares específicas em solução entre soluto-solvente e solvente-solvente, necessárias para fornecer detalhes sobre a estrutura e a origem dos efeitos de solvente, também podem ser tratadas⁷.

O método de Monte Carlo (MC) consiste em sortear pontos do espaço, procurando configurações possíveis para um determinado sistema. Estimar médias de propriedades mecânicas (energia e pressão, por exemplo) sobre um conjunto (ensemble) de configurações, gerado através de um passeio aleatório no espaço configuracional de um sistema com temperatura, volume e número de moléculas constantes, é o seu principal objetivo. O conjunto de configurações nas condições termodinâmicas referidas, designa-se por ensemble canônico¹. O uso do ensemble canônico reduz a dificuldade de se sortear as configurações.

O espaço configuracional do sistema é representado por um conjunto com um número finito (M) de configurações (estados), sendo cada uma identificada pelas coordenadas de cada molécula. Por definição, uma propriedade mecânica, A, depende das coordenadas moleculares, portanto, encontra-se definida para cada configuração do ensemble. A média canônica dessa propriedade sobre os M estados do ensemble é dada, de acordo com a mecânica estatística, por:

$$\langle A \rangle = \left(\frac{1}{Q} \right) \sum_{i=1}^M A(i) e^{-\beta E(i)} \quad (3.1)$$

com

$$Q = \sum_{i=1}^M e^{-\beta E(i)}$$

em que

$E(i)$ = energia potencial do estado i ;

$\beta = 1/kT$, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta;

Q = a função de partição

Caso cada configuração do ensemble for simplesmente gerada com probabilidade uniforme e a média da propriedade mecânica, $\langle A \rangle$, for realizada afetando $A(i)$ do peso do fator de Boltzmann, fator exponencial, conforme a equação (3.1), então o método será ineficiente. De fato, um número substancial de configurações terá moléculas sobrepostas implicando uma elevada energia potencial, ou seja, um fator de Boltzmann muito pequeno. Logo, sua contribuição será irrelevante para a média canônica da propriedade.

Variante do método de Monte Carlo foi implementada em 1953 por Metropolis e colaboradores⁸ no célebre e clássico trabalho “*Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*” trabalho este que marca uma nova etapa da Mecânica Estatística dos estados condensados da matéria. O sucesso do método reside no fato de permitir a escolha de configurações que contribuem significativamente para as integrais. É muito bem aplicado a moléculas monoatômicas. Pela introdução de graus de liberdade rotacionais e vibracionais, em moléculas poliatômicas, há apenas complicação da análise dos problemas (resolução clássica), todavia, os métodos aplicados são perfeitamente extensivos a moléculas poliatômicas.

A idéia plausível de Metropolis⁸, foi substituir o método sugerido pela aplicação direta da equação (3.1), por um processo totalmente equivalente, operacionalmente eficiente: as configurações são geradas com probabilidade proporcional ao fator de Boltzmann e pesadas uniformemente em vez de, como a equação (3.1) sugere, gerar as configurações uniformemente e pesá-las com o fator de Boltzmann. Em outras palavras,

temos o método de Monte Carlo empregando o algoritmo de Metropolis (MC Modificado, MCM), onde as configurações são escolhidas segundo seu peso estatístico a fim de realizar uma média simples, ao invés de escolher configurações aleatoriamente e depois executar uma média ponderada. Basta que se garanta a convergência estocástica do processo, isto é, que cada configuração no ensemble ocorra com uma frequência proporcional ao fator de Boltzmann. Esse tipo de amostragem é denominado *importance sampling*.

O algoritmo de Metropolis gera uma série de configurações através de uma cadeia de Markov^{9,10}, que consiste de uma seqüência de eventos, onde a probabilidade do evento escolhido depende somente do evento precedente. Partindo-se de um sistema inicial i , o próximo estado na cadeia é obtido gerando-se randomicamente uma nova configuração j . Estes dois estados são ligados por uma probabilidade de transição, que é a probabilidade do sistema passar da configuração i para a nova configuração j . Adotando $P(r)$ ¹¹⁻¹³ como a distribuição de probabilidade, temos: se $P(r_j) \geq P(r_i)$, a nova configuração é aceita. Se $P(r_j) < P(r_i)$, a nova configuração é aceita com uma probabilidade $P(r_j) / P(r_i)$. Portanto:

$$\frac{P(r_j)}{P(r_i)} = \frac{e^{-E(r_j)/kT}}{e^{-E(r_i)/kT}} = e^{\{-E(r_j) - E(r_i)\}/kT} = e^{(-\Delta E/kT)} \quad (3.2)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os estados i e j

Agora, usando o método de Monte Carlo, a seguinte seqüência de passos é efetuada na obtenção de um conjunto de configurações r_i , utilizadas na avaliação da média configuracional da equação (3.1)¹¹:

- i) especifica-se uma configuração inicial do sistema, r_0 ;
- ii) calcula-se a energia total $E(r_0)$ desta configuração;
- iii) gera-se uma nova configuração r_i ;
- iv) calcula-se a energia total $E(r_i)$ desta nova configuração;
- v) calcula-se $\Delta E = E(r_i) - E(r_0)$;
- vi) se $\Delta E \leq 0$, a nova configuração é aceita;

vii) se $\Delta E > 0$, gera-se um número aleatório ξ entre 0 e 1:

se $\xi \leq e^{(-\Delta E/kT)}$, aceita-se a nova configuração

se $\xi > e^{(-\Delta E/kT)}$, rejeita-se a nova configuração e a configuração anterior é contada novamente.

viii) calcula-se o valor de A para a configuração corrente e retorna ao passo ii.

A probabilidade de transição de um estado i para outro estado j quando $P(r_j) < P(r_i)$ é dada pela razão entre as distribuições $P(r)$. Interessante notar que a função de partição é cancelada quando a razão das probabilidades dos estados j e i respectivamente é formada, pois a função de partição não é mais do que o fator de normalização da distribuição de Boltzmann. E é este fato que torna a metodologia possível. Assim, a própria função de partição não é diretamente acessível na simulação, o que impede que grandezas termodinâmicas, tais como a energia livre, possam ser calculadas diretamente usando este método¹².

Com o algoritmo de Metropolis o Método de Monte Carlo se diferencia do convencional pelo fato das configurações produzidas serem correlacionadas. Isto ocorre com qualquer método estocástico que utilize cadeias de Markov. Configurações correlacionadas fornecem pouca, quando nenhuma, informação sobre o ensemble. Uma simulação eficiente é aquela que tem pouca correlação entre as configurações. É de se esperar que a correlação entre duas configurações separadas por um grande número de passos deva ser pequena, e diminuir cada vez mais, na medida em que o número de passos aumenta. Assim, o intervalo de passos necessários para obter a decorrelação estatística é conhecido através da *função de autocorrelação*¹¹. Há duas quantidades que podem ser utilizadas para avaliar a eficiência de uma simulação^{14,15}: o *intervalo de correlação* τ e a *ineficiência estatística* s .

A função de correlação da energia, avaliada sobre uma cadeia de tamanho l , é definida como:

$$C(t) = \frac{\langle E_i E_{i+t} \rangle_{i,t} - \langle E_i \rangle_{i,t} \langle E_{i+t} \rangle_{i,t}}{\langle E^2 \rangle_l - \langle E \rangle_l^2} \quad (3.3)$$

onde o “tempo” t significa intervalos de passos MC. O tempo de correlação τ é obtido como:

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (3.3)$$

Em uma simulação podemos ter:

$$C(t) = e^{-t/\tau} \quad (3.4)$$

e

$$C(t) = c_1 e^{-t/\tau_1} + c_2 e^{-t/\tau_2} \quad (3.5)$$

Para um processo markoviano, pode-se ajustar a autocorrelação $C(t)$ por um decaimento exponencial duplo como mostrado na equação 3.5. Pela substituição de 3.5 em 3.3 obtemos, após integração, o intervalo de correlação:

$$\tau = c_1 \tau_1 + c_2 \tau_2 \quad (3.6)$$

Portanto, $C(t)$ fornece a correlação da energia entre configurações separadas por τ passos de MC.

3.2 – Funções de Distribuição de Pares

As interações entre o soluto e as moléculas do solvente levam a um arranjo espacial característico das moléculas do solvente ao redor deste soluto. Assim, a densidade do solvente ao redor do íon pode ser diferente daquela da solução. Em simulação computacional, informações estruturais sobre a estrutura do solvente na vizinhança do soluto são obtidas através de funções de distribuição radial de pares $g(r)$ ^{11,12}.

Considerando um soluto I e moléculas de solvente S localizadas em suas vizinhanças, o número de moléculas por unidade de volume a uma distância r de I é a

densidade local, $\rho(r)$. Devido às forças de interação soluto-solvente, constata-se que $\rho(r)$ pode ser uma função não trivial da variável r . A densidade do meio, ρ_0 , comparada com a densidade local $\rho(r)$, será maior se as forças de interação soluto-solvente forem repulsivas, e menor, se forem atrativas. Equacionando,

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (3.7)$$

A equação acima define a função de distribuição radial de pares.

O número de partículas n em uma camada esférica infinitesimal dr a uma distância r do íon é

$$dn = 4\pi\rho_0 g(r)r^2 dr \quad (3.8)$$

onde $4\pi r^2 dr$ é o elemento de volume da camada infinitesimal.

A área sob a curva até um dado valor de r é o número de vizinhos S que I possui até aquela distância. A integral

$$n = 4\pi\rho_0 \int_0^{r_{\min}} g(r)r^2 dr \quad (3.9)$$

define o número de moléculas n de solvente ao redor do soluto. Em geral, dado uma distribuição $g(r)$, pode-se definir camadas de solvatação do soluto I . A primeira camada de solvatação corresponde à distância onde $g(r)$, após o primeiro ponto de máximo, passa por um valor mínimo local.

Assim, $g(r)$ é a probabilidade de encontrar uma partícula S na distância escalar r de I , e descreve diretamente o efeito da presença de I sobre a densidade local das n partículas, comparadas com aquela da solução. Experimentalmente, funções de distribuição radial são determinadas a partir de raios-X e difração de nêutrons. Em simulação computacional, o cálculo de $g(r)$ envolve basicamente o cálculo das distâncias r_{ij} entre os sítios i - j , onde i está localizado na partícula de referência e j nas

outras moléculas da caixa de simulação. Estas distâncias são armazenadas em histogramas, que são incrementados no decorrer da simulação¹¹.

3.3 – Teoria do Funcional de Densidade – DFT

3.3.1 - Introdução

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) tornou-se, nas últimas décadas, um importante método para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas encontrando aplicações importantes no estudo de metais, semicondutores¹⁶ etc. Teve um representativo pioneirismo na física do estado sólido, sendo aplicada a estudo de metais e semicondutores. A sua introdução na Química foi mais lenta, sendo possível graças ao desenvolvimento de computadores cada vez mais capazes de realizarem cálculos para sistemas químicos complexos com custo computacional reduzido, quando comparado a métodos correlacionados tradicionais, como a teoria de perturbação e *coupled cluster*. Assim a DFT permitiu o desenvolvimento de uma nova forma de estudar o que nos rodeia, em que os computadores são usados para nos ajudar a compreender e a prever as propriedades dos átomos, moléculas e sólidos. Constitui também uma ferramenta fundamental em áreas tão diversas como a nanotecnologia, a biotecnologia, o desenvolvimento de novos materiais¹⁶ etc.

3.3.2 – O Formalismo

Antes de entrarmos no problema de muitos corpos, vamos olhar para um problema de um único corpo. Um dos exemplos mais simples, estudado em Mecânica

Quântica é o átomo de hidrogênio. Neste caso a equação de Schrödinger independente do tempo¹⁷ que descreve um elétron no campo elétrico criado pelo núcleo de hidrogênio tem a seguinte forma:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - k \frac{e^2}{|\vec{r}|} \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (3.10)$$

a primeira contribuição dentro dos colchetes é o termo cinético, escrito em função, da constante de Planck, \hbar , da massa do elétron, m , e do operador laplaciano:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.11)$$

a segunda contribuição, escrito em função de $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, descreve a interação eletrostática entre o elétron (carga $-e$) e o próton (carga $+e$) separados por uma distância \vec{r} . Sabemos que esta equação de valores próprios a três dimensões determina os níveis de energia, que podem ser ocupados pelo elétron, e a função de onda do sistema Ψ , pois esta fornece informações de observáveis que podem ser obtidos de um sistema particular em estudo. Neste caso, a densidade eletrônica do sistema, isto é, a probabilidade de encontrarmos um elétron no ponto \vec{r} , é o quadrado do módulo da função de onda,

$$\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2 \quad (3.12)$$

É fácil imaginar o que acontece quando se aumenta o número de elétrons no sistema. O número de termos aumenta substancialmente, a função de onda fica cada vez com mais variáveis (para um sistema com N elétrons Ψ depende de $3N$ variáveis!). Além disso, os elétrons não interagem apenas com os prótons do núcleo, mas também entre si, repelindo-se mutuamente. Assim, a dificuldade de resolver a equação de Schrödinger aumenta drasticamente, devido à separação de variáveis.

Para tentar resolver o problema de muitos corpos, em 1964 Walter Kohn e Pierre Hohenberg¹⁸ apresentaram uma reformulação da mecânica quântica que não utiliza funções de onda. A grandeza básica que propuseram foi a *densidade eletrônica* $\rho(\vec{r})$, uma função tridimensional que contém toda informação relevante sobre o sistema. De fato, Hohenberg e Kohn provaram que todos os observáveis, ou seja, todas as grandezas físicas que podemos medir num sistema, são unicamente determinadas por $\rho(\vec{r})$, sendo, portanto, *funcionais* da densidade. Por outras palavras, para conhecermos qualquer propriedade de um átomo, de uma molécula ou de um sólido, só precisamos saber qual é a sua densidade eletrônica. Além disso, o estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando a energia total, uma vez que esta é observável, em função da densidade, isto é, $E[\rho]$. A partir dessa densidade podemos calcular qualquer outra propriedade. Todavia, Kohn e Hohenberg disseram apenas que os funcionais existiam, e não a sua forma analítica exata. Há, contudo, aproximações razoáveis para a $E[\rho]$, sendo a mais conhecida chamada de *Teoria de Thomas-Fermi*. Nesta, que curiosamente surgiu muito antes da teoria dos funcionais da densidade, todas as componentes da energia são escritas em função de $\rho(\vec{r})$. Portanto, encontrar o estado fundamental do sistema não é assim mais do que um exercício de cálculo variacional. Embora a Teoria de Thomas-Fermi seja capaz de explicar muitas propriedades, ela não é capaz de descrever as camadas atômicas – que estão no cerne da teoria atômica e molecular. Portanto, para descrever as camadas, Walter Kohn¹⁹, desta vez com Lu Sham¹⁹ propuseram um sistema constituído de elétrons “fictícios”, onde os elétrons não interagem uns com os outros, mas cuja densidade é igual à densidade do sistema original. Para tanto, estes elétrons são imersos num potencial efetivo, o *potencial de Kohn-Sham*. Como trata-se de elétrons independentes (não-interagentes), eles obedecem a equação de Kohn-Sham, semelhante a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. A única diferença é que o potencial elétrico criado pelo núcleo do hidrogênio, $\frac{-ke^2}{|\vec{r}|}$ é substituído pelo potencial de Kohn-Sham, $v_{ks}(\vec{r})$. Ele próprio é um funcional da densidade, $v_{ks}[\rho](\vec{r})$. É escrito como a soma de três partes:

$$v_{KS}[\rho](\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}[\rho](\vec{r}) + v_{xc}[\rho](\vec{r}) \quad (3.13)$$

o primeiro termo à direita representa o potencial externo, que numa molécula ou num sólido é normalmente criado pelos núcleos atômicos. O segundo termo refere-se ao potencial de Hartree (é também um funcional da densidade), já presente na teoria de Thomas-Fermi, que leva em conta a interação clássica dos elétrons, ou seja, a interação entre o elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema. O último termo, denominado potencial de troca e correlação, inclui todos os termos não triviais da interação. Assim, o problema agora é encontrar boas aproximações para este último termo.

A aproximação mais simples para $v_{ks}[\rho](\vec{r})$, a *Aproximação da Densidade Local* (LDA: *Local Density Approximation*), foi proposta por Kohn-Sham¹⁹. A LDA está baseada no paradigma mais utilizado em Física do Estado Sólido, o *gás homogêneo de elétrons*, um sistema idealizado onde os núcleos atômicos são substituídos por uma carga positiva contínua e constante. Para sólidos, a LDA oferece melhores resultados do que qualquer outra teoria existente até aos anos 80. Por isso tornou-se o método padrão para calcular propriedades mecânicas, eletrônicas etc. Contudo, já se passaram cerca de quarenta anos desde a invenção da LDA. Desde então já foram propostas inúmeras outras aproximações para o potencial de troca e correlação. As mais populares para o estudo de sólidos são agora as chamadas *Aproximações do Gradiente Generalizado* (GGA: *Generalized Gradient Approximation*), aproximações um pouco mais complexas do que a LDA, já que envolvem o gradiente da densidade. Em Química Quântica, os métodos mais utilizados são híbridos, contendo uma mistura de GGA com Hartree-Fock. Tais métodos híbridos têm uma precisão mais elevada do que muitos dos métodos tradicionais, mantendo, contudo, uma grande simplicidade computacional, o que permite a sua aplicação a sistemas de grande complexidade.

Para além desta evolução teórica, as últimas décadas assistiram a um notável desenvolvimento dos computadores. Assim, conjuntamente com o desenvolvimento de softwares empregando métodos numéricos cada vez mais sofisticados, é agora possível usar a DFT para calcular propriedades de sistemas contendo milhares de átomos, o que

é suficientemente plausível para simular diversas moléculas e materiais de grande interesse tecnológico. Desta forma, a DFT tornou-se numa ferramenta fundamental não somente em física e em química, mas também em áreas de bioquímica, nanotecnologia etc.

Infelizmente, a DFT original desenvolvida por Walter Kohn, não pode ser aplicada a todos os sistemas eletrônicos. Em particular, sistemas magnéticos, supercondutores, condensados de Bose-Einstein etc, estão fora do domínio desta teoria. Nos últimos anos foram construídas diversas extensões que resolvem alguns destes problemas. Como exemplo, nos anos 80 foi proposta uma DFT para estudar problemas dependentes do tempo. Com esta teoria é possível calcular espectros de absorção óptica, espectros de fluorescência etc. Esta foi a teoria utilizada nesta dissertação e que será abordada a seguir. Há também extensões da DFT (adição recente) que permitem o estudo de sistemas magnéticos e supercondutores. Os condensados de Bose-Einstein ainda estão além das possibilidades da DFT²⁰.

3.4 – Teoria Funcional de Densidade Dependente do Tempo – (TD-DFT)

3.4.1 – Introdução

A necessidade de apresentar uma teoria mais robusta para sistemas de muitos corpos, tal como a DFT, para sistemas estacionários, também fizeram com que sua versão dependente do tempo, conhecida como *Time-Dependent Density Theory Functional*²¹, fosse desenvolvida. Embora suas ancestrais, as versões dependentes do tempo de Thomas-Fermi²², e Hartree-Fock²³, tenham sido desenvolvidas no início da década de 1930, a TD-DFT como formalismo sólido e completo é uma idéia recente²¹.

Os primeiros passos na direção de uma teoria Kohn-Shan dependente do tempo foram de Peukert²⁴, Zangwill e Soven²⁵. Estes mostraram que o potencial efetivo de um

sistema de partículas não-interagentes deveria conter além do potencial de Hartree, uma parte referente aos efeitos de troca e correlação.

Deb e Ghosh^{26,27} e Bartolotti²⁸, elaboraram versões restritas dos Teoremas de Hohenberg e Kohn e das Equações de Kohn e Sham para potenciais periódicos no tempo e processos adiabáticos.

Todavia, a formulação geral que se conhece, arremetida a todos os potenciais dependentes do tempo de interesse, foi criada em 1984 por Runge e Gross²¹. A essência de seus trabalhos foi desenvolver um conjunto de *Equações Kohn e Sham Dependentes do Tempo* estruturalmente bastante similares às equações dependentes do tempo de Hartree-Fock²³. Portanto, da mesma forma, para o caso estacionário, a TD-DFT inclui, em princípio, de forma exata, todos os efeitos de muitos corpos através de um potencial de troca e correlação.

Atualmente a TD-DFT tem sido utilizada no estudo de uma grande variedade de sistemas e fenômenos, sendo os casos mais bem sucedidos aqueles que analisam a variação da resposta linear da densidade com relação à aplicação de um campo fraco dependente do tempo. Entretanto, quando campos mais intensos estão presentes, as equações de Kohn e Sham dependentes do tempo devem ser resolvidas completamente de forma que a Teoria da Resposta Linear não pode ser mais utilizada para analisar a densidade do sistema.

No próximo tópico mostraremos o formalismo da TD-DFT.

3.4.2 – O Formalismo

3.4.2.1 – Teorema de Runge e Gross

A versão dependente do tempo do Teorema de Hohenberg e Kohn, ou seja, o Teorema de Runge e Gross²¹, possui todas as características necessárias daquele teorema, e pode ser enunciado como:

“Considerando um sistema de N -elétrons interagentes não-relativísticos sob ação de um potencial externo dependente do tempo, duas densidades diferentes, $n(\vec{r}, t)$ e $n'(\vec{r}, t)$, evoluindo a partir do mesmo estado inicial, $\psi_0 = \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t_0)$, e sob influência de dois diferentes potenciais, $v(\vec{r}, t)$ e $v'(\vec{r}, t)$ são sempre diferentes desde que estes potenciais sejam expandíveis em séries de Taylor em torno de t_0 e que sejam diferentes por mais de uma simples constante dependente apenas de t ”, ou seja:

$$v(\vec{r}, t) \neq v'(\vec{r}, t) + c(t) \quad (3.14)$$

Temos, com isso, um estabelecimento unívoco entre densidades e potenciais de forma análoga ao que ocorre com a DFT estacionária. Assim a evolução de uma dada densidade corresponde à evolução de, no máximo, um único potencial dependente do tempo, que uma vez determinado fornece as propriedades observáveis do sistema:

$$n(\vec{r}, t) \rightarrow v(\vec{r}, t) \rightarrow \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} \dots \\ \dots \end{array} \right. \cdot \quad (3.15)$$

Para uma prova do Teorema de Runge-Gross sugerimos as referências 20 e 29 deste capítulo.

3.4.2.2 – Equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo

Como estabelecido pelo Teorema de Runge e Gross, todas as propriedades observáveis podem ser calculadas conhecendo-se a densidade. Todavia, assim como no caso da DFT estacionária, o teorema não diz como calcular tais quantidades. Para resolver este problema utilizou-se novamente a idéia do sistema fictício de N -partículas não-interagentes sob um potencial externo local, $v_s(\vec{r}, t)$ introduzido por Kohn e Sham^{19,20}, mas agora, para o caso dependente do tempo. Este potencial, segundo o teorema de Runge e Gross, é um funcional da densidade e do estado inicial, $v_s[n](\vec{r}, t)$ sendo escolhido de forma que a densidade do sistema Kohn-Sham seja a mesma do

sistema original interagente. A equação de Schrödinger para o sistema não-interagente de Kohn-Sham é:

$$i \frac{\partial \varphi_j(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_s[n](\vec{r}, t) \right] \varphi_j(\vec{r}, t) \quad (3.16)$$

A função de onda de muitos corpos exata deste sistema auxiliar é um determinante de Slater dependente do tempo, $\Phi(\vec{r}, t)$ que também é, conforme o teorema de Runge-Gross, um funcional da densidade $\Phi[n](\vec{r}, t)$. Vale ressaltar que a unicidade entre potenciais e densidades é válida para qualquer interação partícula-partícula. Esta densidade pode ser obtida pelos orbitais de Kohn-Sham dependentes do tempo:

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r}, t)|^2 \quad (3.17)$$

O potencial, $v_s(\vec{r}, t)$ pode então convenientemente ser definido como:

$$v_s[n](\vec{r}, t) = v_{ext}(\vec{r}, t) + v_{Hartree}[n](\vec{r}, t) + v_{xc}[n](\vec{r}, t) \quad (3.18)$$

O primeiro termo à direita é o potencial externo. O potencial de Hartree, $v_{Hartree}[n](\vec{r}, t)$, é responsável pela interação eletrostática clássica entre os elétrons, e o potencial de troca e correlação, $v_{xc}[n](\vec{r}, t)$, é um funcional de toda a história da densidade, $n(\vec{r}, t)$ da função de onda interagente inicial, $\psi(t_0)$, e da função de onda de Kohn-Sham inicial, $\Phi(t_0)$, compreendendo assim todos os efeitos de muitos corpos não-triviais. Tal funcional é mais complicado que seu análogo independente do tempo, tanto que conhecê-lo implica resolver todos os problemas dependentes do tempo com partículas interagindo via potencial de Coulomb. Assim, expressão exata para $v_{xc}(\vec{r}, t)$, é desconhecida e para prosseguir faz-se necessário introduzir aproximações. A única aproximação fundamental na TD-DFT será melhor tratada no tópico 3.4.2.4.

As equações 3.16, 3.17 e 3.18 são chamadas de Equações de Kohn-Sham Dependentes do Tempo. A grande vantagem deste esquema de equações, assim como no caso estático, reside no fato de sua simplicidade computacional quando comparado com outros métodos tais como Hartree-Fock Dependente do Tempo ou Interação de Configuração Dependente do Tempo^{30,31}.

Uma diferença importante para com a DFT estacionária é que, no formalismo dependente do tempo, a correspondência biunívoca entre potenciais e densidades pode ser estabelecida somente para um dado estado inicial, ψ_0 tal que os funcionais dependem implicitamente dele. Entretanto, se ψ_0 e Φ_0 são estados fundamentais não-degenerados, eles podem ser unicamente determinados pela densidade, assim como todas as outras quantidades.

3.4.2.3 – Teoria da Resposta Linear

O desenvolvimento e a aplicação da TD-DFT^{21,29,32} têm apresentado crescimento exponencial nos últimos anos. Até o momento, as aplicações que se mostraram com êxito estão dentro do regime perturbativo, no qual a Teoria da Resposta Linear pode ser empregada para estudar a resposta da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental frente à aplicação de um potencial de magnitude perturbativa. Sua análise, é capaz de fornecer, por exemplo, o espectro de absorção óptica do sistema que se estuda. Portanto, a Teoria da Resposta Linear constitui uma ferramenta no estudo da fotoluminescência de moléculas biológicas²⁹ e outros sistemas similares.

A análise da mudança linear sofrida pela densidade frente ao potencial de magnitude perturbativa é capaz de fornecer o espectro de absorção óptica do sistema considerado, pois a aplicação de campos fracos trás a vantagem de não ser necessário conhecer potenciais para densidades que variam significativamente com o tempo, mas apenas aqueles potenciais para densidades próximas do estado inicial, considerado aqui como sendo o estado fundamental não-degenerado.

Portanto, o objetivo consiste em calcular a resposta linear da densidade, $n^{(1)}(\vec{r}, t)$ expressa como:

$$n^{(1)}(\vec{r}, t) = \int dt' \int dr' \chi(\vec{r}, \vec{r}', t-t') \nu^{(1)}(\vec{r}', t') \quad (3.19)$$

na qual $\chi(\vec{r}, \vec{r}', t-t')$ é a função resposta linear da densidade do estado fundamental para uma mudança no potencial externo no ponto \vec{r}' e no tempo t' e diz como a densidade mudará no ponto \vec{r} e no tempo t . Podemos associar o sistema interagente com o sistema Kohn-Sham e, portanto, fazendo $\nu^{(1)}(\vec{r}', t') = \nu_s^{(1)}(\vec{r}', t')$. Logo:

$$n^{(1)}(\vec{r}, t) = \int dt' \int dr' \chi_s(\vec{r}, \vec{r}', t-t') \nu_s^{(1)}(\vec{r}', t') \quad (3.20)$$

aqui $\nu_s^{(1)}(\vec{r}, t)$ é a variação do potencial auxiliar dependente do tempo do sistema Kohn-Sham.

Ao contrário de χ de 2.19, a função resposta, χ_s , de 3.20, é mais fácil de ser calculada²⁵. Há uma formulação integral⁴³, na qual χ_s , é dada explicitamente em termos de um possível potencial efetivo de Kohn-Sham por meio de integrais evitando utilização de orbitais, uma vez que estes são necessários para o cálculo de 3.20.

3.4.2.4 – Aproximação Adiabática

Além da correspondência unívoca entre potenciais e densidades, o teorema de Runge-Gross também estabelece que todas as propriedades observáveis, entre elas o próprio potencial, são funcionais explícitos da densidade e implícitos dos estados iniciais, tanto do sistema auxiliar quanto do sistema real^{21,33},

$$\nu_s(\vec{r}, t) \rightarrow \nu_s[n, \psi_{(0)}, \Phi_{(0)}](\vec{r}, t) \quad (3.21)$$

Todavia o teorema não fornece maneiras de como obter este ou outros funcionais. Tal problema pode ser resolvido pelas equações de Kohn-Sham dependentes do tempo, que

forneem um esquema prático e computacionalmente simples de tratar a maior parte do potencial $v_s[n](\vec{r}, t)$ de forma exata, deixando apenas um termo para ser aproximado, o potencial de troca e correlação^{19,21},

$$v_{xc}[n, \psi_{(0)}, \Phi_{(0)}](\vec{r}, t) = v_s[n, \psi_{(0)}, \Phi_{(0)}](\vec{r}, t) - v_{ext}(\vec{r}, t) - v_{Hartree}[n](\vec{r}, t) \quad (3.22)$$

No caso particular em que o ponto de partida é um estado fundamental não-degenerado, tanto no sistema Kohn-Sham quanto no interagente, as funções de onda dos dois sistemas, $\psi(t_0)$ e Φ_0 são também funcionais da densidade. Isto faz com que a dependência do potencial para com os estados iniciais desapareça, caso mais comum na TDDFT³⁴:

$$v_{xc}[n, \psi_{(0)}, \Phi_{(0)}](\vec{r}, t) \rightarrow v_{xc}[n](\vec{r}, t) \quad (3.23)$$

e, portanto,

$$v_{xc}[n](\vec{r}, t) = v_s[n](\vec{r}, t) - v_{ext}(\vec{r}, t) - v_{Hartree}[n](\vec{r}, t) \quad (3.24)$$

Mesmo após esta simplificação, a forma exata de $v_{xc}[n](\vec{r}, t)$ é desconhecida, mas algumas de suas características foram estabelecidas podendo, então servir de guias na construção de aproximações para este termo³⁵⁻⁴⁰.

Assim, a primeira e mais simples aproximação é a chamada *Adiabatic Local Density Approximation* (ALDA), cuja inspiração advém de sua análoga independente do tempo, LDA. Em ambas, a dependência com relação às densidades em outros pontos do sistema é desprezada e, portanto, a aproximação é dita local.

Uma característica que chama a atenção é com respeito aos efeitos de memória que são igualmente desprezados nessa aproximação em prol da simplificação alcançada, pois, assim, o potencial depende apenas da densidade instantânea, sendo, portanto, local no tempo,

$$v_{xc}^{ALDA}[n](\vec{r}, t) = v_{xc}^{ex}[n_{ex}](\vec{r}) \Big|_{n_{ex}(\vec{r}') = n(\vec{r}', t)} \quad (3.25)$$

na qual $v_{xc}^{ex}[n_{ex}](\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação exato do estado fundamental com densidade $n_{ex}(\vec{r})$.

Por 3.25 pode-se notar que a ALDA aplicada ao potencial de troca e correlação deveria ser uma boa aproximação somente para sistemas que apresentam pequena variação da densidade, tanto no espaço (como é o caso também da LDA) quanto no tempo. Contudo, parece que a ALDA não carrega as simplificações de sua correspondente estática, mas também suas qualidades, pois apresenta, assim como a LDA, resultados surpreendentemente bons, mesmo fora dos limites impostos pelas simplificações, constituindo dessa maneira, uma das formas mais populares de aproximar v_{xc} ²⁹. Portanto, conseqüentemente, as aproximações desenvolvidas no formalismo estático, quando aplicadas no formalismo dependente do tempo, sempre resultarão adiabáticas²⁰.

3.5 – Pseudopotenciais

Cálculos via DFT são bem menos dispendiosos, uma vez que os esforços computacionais são diminuídos. Em 1930 surge uma metodologia cujo aspecto central é o tratamento dos elétrons das camadas internas (core-carço) como ponto de carga centrados no átomo, enquanto os elétrons de valência são tratados efetivamente. Este procedimento é vantajoso, pois basicamente temos três fatores que afetam o estudo da estrutura e reatividade de sistemas contendo metais de transição⁴¹: (a) correlação eletrônica, (b) grande número de elétrons e orbitais e (c) efeitos relativísticos. Em especial para o fator (b) o problema se concentra no grande número de elétrons apresentado pelos metais de transição, tendo, portanto, um número elevado de funções de base necessárias para o estudo destes sistemas metálicos. Assim, aplicamos a aproximação referente acima com a substituição destes elétrons internos por pseudopotenciais, visando redução da demanda computacional.

Nesta aproximação, temos o procedimento chamado de Potencial Efetivo de Carço⁴² (ECP: *Effective Core Potential*). Em linhas gerais, os efeitos da interação de Coulomb e de troca de elétrons do carço (core) são simulados, e, por conseguinte, uma série de operadores entra em ação para garantir que os elétrons dos orbitais da camada de valência não se sobreponham sob os elétrons do carço (core).

No próximo capítulo abordaremos nossos resultados mediante os efeitos do solvente sobre o espectro eletrônico de íons metálicos em solução utilizando a aproximação da simulação híbrida (S-MC/MQ).

3.6 - Referências

1. Fernandes, F. M. S. S.; Ramalho, J. P. P., *Ciência*, Série V, **1989**, 3, 7.
2. Alder, B. J.; Wainwright, T. E., *J. Chem. Phys.*, **1957**, 27, 1208.
3. Wood, W.W.; Jacobson, J. D.; *J. Chem. Phys.*, **1957**, 27, 1207.
4. Alder, B. J.; Wainwright, T. E., *J. Chem. Phys.*, **1959**, 31, 459.
5. Alder, B. J.; Wainwright, T. E., *J. Chem. Phys.*, **1960**, 33, 1439.
6. Metropolis, N., *The Beginning Of The Monte Carlo Method*, Los Alamos Science, Special Issue, **1987**.
7. Freitas, L. C. G., Barlette, V. E., *Química Nova*, **1999**, 22(2), 254.
8. Metropolis, N.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A. H.; Teller, E., *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 1087.
9. Lowry, G. G.; Myhre, J. M.; Fluendy, M., *Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science*, ed. G. G. Lowry, Marcel Dekker, Inc., **1970**.
10. Feller, W., *An Introduction to Probability Theory And Its Applications*, vol. 1, 3^a edição, John Wiley & Sons, **1970**.
11. Allen, M. P. and Tildesley, D. J., *Computer Simulation Of Liquids*, Clarendon Press, Oxford **1987**.
12. Hermann, D. W., *Computer Simulation Methods*, Springer-Verlag, Berlin **1986**.
13. Hammersley, J. M.; Handscomb, D. C., *Monte Carlo Methods*, Chapman & Hall, New York **1964**.
14. Coutinho, K.; Canuto, S., *Adv. Quantum Chem.*, **1997**, 28, 90.
15. Coutinho, K., Oliveira, M. J.; Canuto, S., *Int. J. Quantum Chem.*, **1998**, 66, 249.
16. Morgon, N. H.; Coutinho, K., *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, São Paulo: Editora Livraria da Física, **2007**.
17. Levine, I. N., *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall International, Inc., **1991**.
18. Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev. B*, **1964**, 136, B864.
19. Kohn, W., Sham, L., *Phys. Rev.*, **1965**, 140, 1133.
20. Fiolhais, C.; Marques, M.; Nogueira, F., *A Primer In Density Functional Theory*, Springer Lecture Notes in Physics, **2003**, 620.
21. Runge, E.; Gross, E. K. U., *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 52, 997.

22. Bloch, F., *Z. Physik.*, **1933**, 81, 363.
23. Dirac, P. A. M., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1930**, 26, 376.
24. Peukert, V., *J. Phys. C*, **1978**, 11, 4945.
25. Zangwill, A.; Soven, P., *Phys. Rev. A*, **1980**, 21, 1561.
26. Deb, B. M.; Ghosh, S. K., *Chem. Phys.*, 1982, 77, 342.
27. Ghosh, S. K.; Deb, B. M., *Chem. Phys.*, 1982, 71, 295.
28. Bartolotti, L. J., *Phys. Rev. A*, **1981**, 24, 1661.
 id. *Phys. Rev. A*, **1982**, 26, 2243.
 id. *Chem. Phys.*, **1984**, 80 5687.
29. Marques, M. A. L.; Ullirich, C. A.; Nogueira, F.; Rubio, A.; Burke, K.; Gross, E. K. U., *Time-Dependent Density Functional Theory*. Berlin Heidelberg: Springer, **2006**.
30. Tiszauer, D.; Kulander, K. C., *Phys. Rev. A*, **1984**, 29, 2911.
31. Tang, X.; Rudolph, H.; Lambropoulos, P., *Phys. Rev. A*, **1991**, 44, 6994.
32. Marques, M. A. L.; Gross, E. K. U., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **2004**, 55, 427.
33. Van Leeuwenn, R., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 3863.
34. Gross, E. K. U.; Dobson, J. F.; Petersilka, M., *Density Functional Theory II*. In: Nalewajski, R. F., *Topics In Current Chemistry*. Berlin: Springer, **1996**, 181.
35. Vignale, G., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 74, 3233.
36. Vignale, G., *Phys. Rev. A*, **1995**, 209, 206.
37. Hessler, P.; Park, J.; Burke, K., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 378.
38. Maitra, N. T.; Burke, K., *Phys. Rev. A*, **2001**, 63, 42501.
39. Maitra, N. T.; Burke, K.; Woodward, C., *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 89, 023002:1
40. Maitra, N. T., *Int. J. Quant. Chem.*, **2005**, 102, 573.
41. Rocha, W. R., *Estudo Teórico de Compostos Organometálicos com Potencial Catalítico*. 2000. Tese (Doutorado em Físico-Química)-Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, **2000**.
42. Krauss, M.; Stevens, W. J., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1984**, 35, 357.
43. Yang, W., *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 5512.

Capítulo 4: Efeitos do Solvente sobre o Espectro Eletrônico de Íons Metálicos em Solução Utilizando Simulação Híbrida (S-MC/MQ)

4.1 - Introdução

No período do mestrado estudamos sistemas simples em solução, mas que apresentam propriedades bastante relevantes. Um exemplo, e que foi um dos principais focos do trabalho, é a mobilidade das moléculas do solvente ao redor da esfera de coordenação do metal. Este fenômeno dá origem às reações de deslocamento de ligantes, que ocorrem na primeira camada de solvatação do íon e que são responsáveis por algumas propriedades espectroscópicas e magnéticas destes íons. Tudo isto nos diz que este é um sistema dinâmico e, portanto, este fenômeno deve ser levado em conta para uma descrição correta do comportamento dos íons de metais de transição em solução. Também existe na literatura muitos resultados experimentais disponíveis o que nos encoraja para uma posterior comparação dos nossos resultados teóricos para com esses práticos, atestando-se assim a qualidade da metodologia por nós utilizada.

Os sistemas escolhidos foram íons de metais de transição (em especial da primeira e segunda série de transição) em presença de água e amônia como solventes. Estudamos a influência destes solventes nas transições $d \rightarrow d$ dos íons Fe^{2+} , Ni^{2+} e nas transições de transferência de carga metal \rightarrow ligante no complexo $[\text{Ru}(\text{pirazina})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ bem como, a estrutura geométrica e as ligações de hidrogênio ao redor deste íon complexo. A espectroscopia por absorção eletrônica tem sido aplicada nas últimas décadas como uma das formas de investigação de propriedades de complexos bio/inorgânicos. Uma vez que do espectro é possível extrair algumas informações

relevantes que explicam o comportamento físico-químico destes complexos, tais como a mudança do momento de dipolo e sua polarizabilidade. Isto é advindo, sobretudo dos resultados da transição eletrônica, provindos da informação da natureza dos estados excitados. Em meio condensado, a natureza do solvente afeta as transições eletrônicas observadas. Assim, torna-se importante levar em consideração as interações existentes entre o soluto e as moléculas do solvente, devido a suas estruturas e orientações, que podem produzir um largo efeito solvatocrômico, o que pode ser evidenciado na banda de absorção. Tais interações são a chave para a compreensão de muitos processos que envolvem transferência eletrônica em solução, tais como a transferência de carga metal-ligante (MLCT) e outras absorções que envolvem transferência de cargas (e.g., metal para ligante, metal para solvente, ligante para ligante, metal para metal)¹, como já abordado no capítulo 2 desta dissertação. Tratar o efeito do solvente em solução é hoje um desafio. Todavia, em uma abordagem teórica é possível avaliar os efeitos do solvente no espectro eletrônico dos complexos. Graças ao progresso dos últimos tempos²; cita-se, de modo peculiar a metodologia híbrida de simulação QM/MM³, a dinâmica de Carr-Parrinello^{4,5}, que relatam tratamento de íons de metais de transição em solução.

Acreditamos que nossa contribuição seja relevante para uma melhor compreensão dos efeitos específicos da interação soluto-solvente quando aplicados em meios solventes diferentes, tão importantes e necessários ao entendimento de processos que envolvam espécies químicas quando em solução.

Neste capítulo abordaremos o estudo dos íons Fe^{2+} e Ni^{2+} em solução, bem como suas estruturas, quando complexados em solventes água, caso do $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e solvente amônia, caso do $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. O íon complexo $[\text{Ru}(\text{pirazina})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ será abordado no próximo capítulo.

4.2 - O Íon Fe^{2+}

Nesta parte deste capítulo mostraremos os resultados para o íon Fe^{2+} em presença do solvente água. Tal sistema foi escolhido devido ao nosso interesse em modelar os efeitos do meio solvente em materiais que apresentam transição térmica de spin (spin crossover (SCO))⁶, para posterior aplicação em materiais sólidos buscando uma combinação das propriedades do SCO com propriedades físicas e químicas, baseados no Fe (II)⁶. Soma-se a isto uma variedade de resultados experimentais disponíveis⁷.

Empregou-se a aproximação S-MC/QM de Coutinho e de Canuto^{8,9}, uma vez que este tem mostrado ser um método eficiente para descrever os deslocamentos solvatocrômicos de cromóforos orgânicos em solução com diferentes solventes¹⁰⁻¹⁴. Portanto, o método S-MC/QM é igualmente apropriado para estudar transições eletrônicas de íons/complexos em solução, com um baixo custo, moderando a exigência de recurso computacional.

Essencialmente, na aproximação S-MC/QM, simulações de Monte Carlo são usadas para gerar estruturas do líquido e executar subsequentemente o cálculo de mecânica quântica nas estruturas supermoleculares geradas. O número das moléculas solventes incluídas foi obtido pela análise baseada nas funções de distribuição radiais. Os cálculos quanto mecânicos foram executados somente com configurações estatisticamente relevantes para a estrutura líquida, as quais são obtidas com a análise da correlação estatística entre as configurações sucessivas geradas dentro a simulação de Monte Carlo^{8,9}. Desta forma, seleciona-se somente as configurações estatisticamente relevantes. Ao se fazer assim, o número de cálculos mecânico quânticos são drasticamente reduzidos. As transições $d \rightarrow d$ e MLCT são obtidas como um valor médio sobre as configurações selecionadas usando, neste caso, a aproximação dependente do tempo da teoria do funcional de densidade (TD-DFT), já abordada no capítulo 3 desta dissertação, em que todas as moléculas solventes são incluídas explicitamente no cálculo.

No procedimento combinado de S-MC/QM a função energia potencial clássica usada para calcular a interação $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ é essencial. A figura 4.1 ilustra os passos do

método híbrido combinado de S-MC/MQ. Para muitos corpos, são bem conhecidos seus efeitos de interação de íons de metal de transição com água^{15,16}. Como mostrado na figura 4.1 o potencial utilizado na simulação foi o de Lennard-Jones mais o de Coulomb. Entretanto não existem parâmetros ϵ e σ reportados na literatura para os íons Ni^{2+} e Fe^{2+} . Os parâmetros ϵ e σ foram obtidos através de uma modificação no parâmetro do campo de força UFF¹⁷ (potencial de dois-corpos), como mostrado a seguir. A qualidade dessa modificação pode ser atestada verificando a descrição adequada da estrutura do líquido em torno do íon do metal de transição, a qual é corroborada por valores experimentais.



Figura 4.1- Representação dos passos para o método seqüencial (S-MC/MQ)

4.2.1 - Detalhes Computacionais

A simulação clássica mecânico-estatística do íon Fe^{2+} via Método de Monte Carlo foi feita utilizando procedimentos padrões¹⁸, incluindo a técnica de amostragem de Metropolis, condições periódicas de contorno combinado com o método das imagens mínimas em uma caixa cúbica¹⁸. O ensemble isotérmico-isobárico (NpT) foi empregado com $T=298$ K e $p=1$ atm. As interações intermoleculares foram descritas pelo potencial de Lennard-Jones (LJ) mais o potencial de Coulomb, com três parâmetros para cada átomo i (ϵ_i , σ_i e q_i) sendo as regras de combinação $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$ e $\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{1/2}$. Os parâmetros para o íon Fe^{2+} foram obtidos usando a expressão típica Lennard-Jones (6-12) utilizando o campo de força UFF na descrição de interações não ligadas¹⁷:

$$E_{vdW} = D_{LJ} \left\{ -2 \left[\frac{x_{LJ}}{x} \right]^6 + \left[\frac{x_{LJ}}{x} \right]^{12} \right\} \quad (5.1)$$

onde D_{LJ} é dado em kcal.mol^{-1} e x_{LJ} é o comprimento de ligação de van der Waals em Å. Igualando a equação 5.1 com o potencial original 6-12 Lennard-Jones e a utilização dos valores de D_{LJ} e de x_{LJ} relatados para o Fe^{2+} no campo de força original UFF¹⁷, nós obtivemos, após alguns arranjos algébricos, $\epsilon = 0,013$ kcal.mol^{-1} e $\sigma = 2,5943$ Å que foi usado para descrever as interações íon-água (veja dedução no Apêndice). O sistema constituiu-se de 400 moléculas de água, descritas pelo potencial TIP3P¹⁹, e o íon Fe^{2+} , tratado como soluto, contidos em uma célula cúbica de 11,465 Å de lado. O conjunto de parâmetros intermoleculares usados na simulação é mostrado na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros do potencial intermolecular usados na simulação de Monte Carlo (q_i em unidade de carga elementar, ϵ_i em kcal.mol⁻¹ e σ_i em Å).

| Espécies | Átomos | q_i | ϵ_i | σ_i |
|-----------------------------------------------------------------|--------|--------|--------------|------------|
| H ₂ O ^a | O | -0,820 | 0,155 | 3,165 |
| | H | 0,410 | 0,000 | 0,000 |
| Fe ²⁺ | Fe | 2,000 | 0,013 | 2,594297 |
| [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ ^b | O | -0,997 | 0,1521 | 3,15061 |
| | H | 0,537 | 0,000 | 0,000 |
| | Fe | 1,538 | 0,013 | 2,594297 |

^aPotencial intermolecular TIP3P¹⁹.

^bParâmetros OPLS²⁰ usados para todos os átomos, com as cargas calculadas usando o procedimento CHELPG²¹ no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ.

O número de moléculas do solvente foi escolhido após análise do comportamento de longo alcance apresentado pelas funções de distribuição radiais, envolvendo o íon e as moléculas de água, que não mostraram nenhuma flutuação em efeitos de longa distância, convergindo para a unidade. Uma nova configuração é gerada após 400 passos de MC, ou, melhor dizendo, após todas as moléculas do solvente tentarem transladar e rodar em torno de um eixo escolhido aleatoriamente. O deslocamento máximo das moléculas é auto-ajustado para fornecer uma proporção de aceitação em torno de 50%. Após a fase de equilíbrio, a simulação consistiu de $2,0 \times 10^7$ passos de MC, correspondendo a 5×10^4 passos por molécula.

A fim de analisar as interações de ligação de hidrogênio, foco de intensa importância para a natureza química, entre a primeira e a segunda camada de solvatação do íon, a simulação foi executada usando a estrutura otimizada da fase gás do complexo [Fe(H₂O)₆]²⁺ como soluto. Neste caso, a estrutura do complexo, com configuração spin alto d^6 (multiplicidade de spin quinteto) foi obtida em nível DFT, usando o ajuste de três-parâmetros do potencial de troca-correlação sugerido por Becke²² em conjunto com o potencial de correlação de Lee et al.²³ (B3LYP). Os elétrons da camada interna do Fe (1s, 2s e 2p) foram tratados pelo potencial efetivo de caroço de Hay e Wadt (LANL2DZ)²⁴, e os elétrons de valência (3s, 3p, 3d e 4s) foram incluídos

explicitamente nos cálculos, usando o conjunto de base associado double- ξ , que foi igualmente usado para os átomos de O e de H.

Para analisar os efeitos solventes nas transições $d \rightarrow d$ e MLCT nós empregamos o procedimento do método seqüencial, S-MC/QM, desenvolvido por Coutinho e por Canuto^{8,9}. As estruturas do líquido usado para os cálculos de mecânica quântica (MQ) foram amostradas baseando-se na análise da função de autocorrelação da energia^{8,9,12}, o que tem mostrado ser um procedimento eficiente para obter valores médios convergidos. Foram selecionadas um total de 63 configurações, para cada camada de solvatação, com uma correlação estatística de menos de 12%. A figura 4.2 mostra a função de correlação para o íon Fe^{2+} . Tais configurações foram usadas nos cálculos de MQ para a obtenção do espectro eletrônico, com todas as moléculas incluídas explicitamente, utilizando a aproximação TD-DFT²⁵⁻²⁷ no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ. Todos os cálculos DFT e TD-DFT relatados aqui foram executados usando o programa GAUSSIAN03²⁸. As simulações mecânico-estatísticas foram executadas usando o programa DICE desenvolvido por Canuto e por Coutinho²⁹.

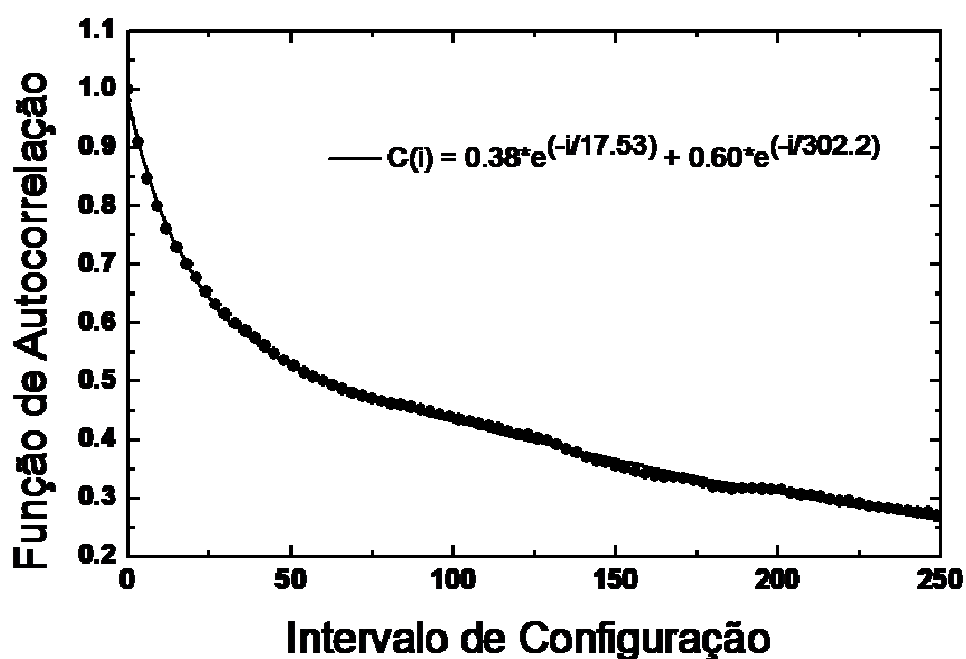


Figura 4.2 - Representação da função de correlação para o íon Fe^{2+} .

4.2.2 – Aspectos Estruturais e Análise das Ligações de Hidrogênio

Um aspecto importante na solvatação de íons de metais de transição em água refere-se à correta descrição das interações íon-água, o que na aproximação S-MC/MQ usada aqui, é de fundamental importância para gerar a estrutura do líquido. A função de distribuição radial de pares entre o íon de Fe^{2+} e o oxigênio da água e o hidrogênio, $g_{\text{Fe-O}}(r)$ e $g_{\text{Fe-H}}(r)$, obtida da simulação do íon livre em solução é mostrada na figura 4.3.

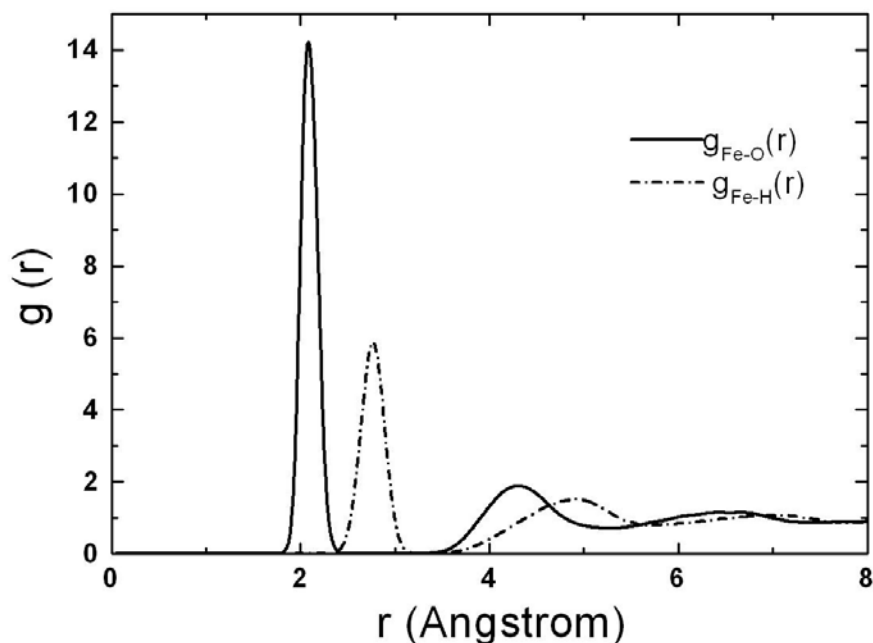


Figura 4.3- Função da distribuição radial entre o Fe^{2+} e o oxigênio (linha cheia) e o Fe^{2+} e o hidrogênio (linha pontilhada).

A $g_{\text{Fe-O}}(r)$ mostra três camadas de solvatação bem definidas. Isto indica que o íon Fe^{2+} pode orientar moléculas de água em longas distâncias. Pela análise da figura 4.3, notamos que o primeiro pico inicia-se em 1,95 Å, passando por um máximo em 2,10 Å e finalizando em 2,35 Å. O segundo pico inicia-se em 3,25 Å, alcançando um máximo em 4,35 Å, finalizando em 5,35 Å. Tais posições obtidas em nosso estudo estão em completo acordo com os dados de métodos espectroscópicos, tais como, EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), corroborados também por métodos de espalhamentos, como raios-X e difração de nêutrons, como pode ser visto na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Propriedades estruturais do íon Fe^{2+} em solução aquosa obtidas por simulação de Monte Carlo.

| | Calculado | Experimental ^a |
|----------|-----------------------|---------------------------|
| r (Fe-O) | 2,10 (neste trabalho) | 2,10 ^b |
| | 2,12 ^d | 2,09-2,28 ^c |
| r (Fe-H) | 2,75 | |
| r (O-O) | 2,75 | 2,76 |
| NC | 6 | 6 |

^aTodos os valores experimentais Ref. 7.

^bResultado de EXAFS.

^cExtensão de valores experimentais (EXAFS, difração de nêutrons e raio-X).

^dRef. 17.

r = distância de ligação.

NC = Número de Coordenação.

Isto tudo nos mostra que a utilização dos parâmetros modificados do campo de força UFF, usados por nós para modelar o íon Fe^{2+} , fornece resultados estruturais surpreendentemente bons para a estrutura líquida em torno deste íon, atestado pelo bom acordo com os resultados experimentais. É notável que nossos resultados se comparam muito bem com a dinâmica molecular dos resultados de Remsungnen e Rode¹⁷, usando-se potencial de pares *ab initio* e incluindo termos de correção de três-corpos. A integração sob a curva do primeiro pico de $g_{\text{Fe-O}}(r)$, correspondente a este intervalo fornece exatamente seis moléculas de água como vizinhos mais próximos, o que está de completo acordo com os resultados experimentais⁷. Tais resultados denotam a qualidade dos parâmetros do potencial intermolecular usados para descrever a estrutura líquida em torno do íon de Fe^{2+} e igualmente serve de incentivo para o uso destes parâmetros UFF modificados em estudos que envolvem íons de metais de transição presentes em solução.

A fim de analisar as interações de ligação de hidrogênio, foco de intensa importância para a natureza química, entre a primeira e a segunda camada de solvatação do íon, a simulação foi executada usando igualmente a estrutura otimizada da fase gás do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ como soluto. Neste caso, a estrutura do complexo, com

configuração spin alto d^6 (multiplicidade de spin quinteto) foi obtida em nível B3LYP/LANL2DZ. Como pode ser visto pela figura 4.4, a estrutura não apresenta uma geometria octaédrica regular, otimizada sem restrição de simetria. Apresenta distâncias de ligação Fe-O assimétricas, sendo a distância equatorial, Fe-O, com valor de 2,13 Å e a distância axial, Fe-O, um valor de 2,19 Å. O protocolo da simulação usado foi o mesmo utilizado para a simulação de o íon livre, isto é, a espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ foi considerada o soluto com 400 moléculas de água, como solvente.

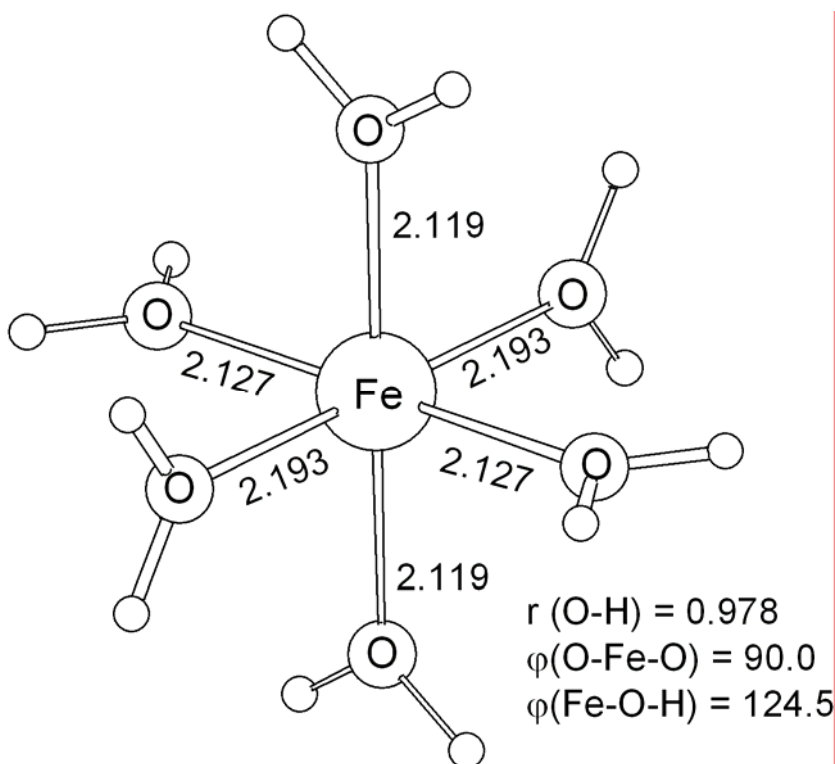


Figura 4.4- Estrutura otimizada em fase gás no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e configuração d^6 spin alto.

O complexo apresenta um momento de dipolo igual a zero e assim, as interações com o solvente serão do tipo íon-dipolo, como é para o caso do íon livre. O número de moléculas do solvente foi escolhido para ficar consistente com a simulação precedente do íon livre em água e também, após ter analisado as funções de distribuição radial, referentes a Fe-OH₂, constatamos que os nossos resultados não mostraram nenhuma flutuação a longa distância, convergindo assim, para a unidade. Os parâmetros do potencial intermolecular utilizados são também mostrados na tabela 4.1. Num intervalo

de correlação de 800 passos de Monte Carlo, que geraram 63 configurações estatisticamente descorrelacionadas, foi possível analisar as interações de hidrogênio. Estas são identificadas usando os critérios, estrutural e energético^{10-14,30}. Consideramos que a ligação de hidrogênio é formada quando a distância entre o próton-doador (D) para o próton-aceitador (A) é $R_{D-A} \leq 3.2 \text{ \AA}$, o ângulo $\Theta_{A-HD} \leq 30^\circ$ e a energia de ligação é $\leq 0.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Tais condições geométricas foram tomadas da distribuições radial e angular e o critério energético é tomado da distribuição da energia de pares, como discutido previamente¹⁰⁻¹⁴. Isto posto, nas 63 configurações selecionadas nós encontramos 701 ligações de hidrogênio formadas entre $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e as moléculas de água. Isto dá uma média de 11,1 ligações de hidrogênio por configuração. A energia da ligação de hidrogênio média computada entre as moléculas de água coordenadas na primeira camada de solvatação e as moléculas de água coordenadas na segunda camada foram de $-16 \pm 3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Estas fortes ligações de hidrogênio representam aproximadamente 20% da energia de ligação computada para a espécie¹⁵ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, significando que as moléculas de água da segunda camada de coordenação interagem fortemente com a primeira.

4.2.3 – Espectro Eletrônico

De acordo com a Teoria do Campo Ligante, a única transição d→d esperada em um complexo de Fe (II), octaedro spin alto, é ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$. Segundo Cotton e Meyers³¹, experimentalmente esta transição d→d do íon Fe^{2+} em solução aquosa aparece em duas bandas de absorção em seu espectro eletrônico, sendo uma próxima ao infravermelho, em 8.300 cm^{-1} (1.205 nm), e outra na região do visível, em 10.400 cm^{-1} (962 nm), o que pode ser devido à distorção do estado fundamental ou da distorção geométrica octaédrica (efeito Jahn-Teller). O espectro eletrônico do íon Fe^{2+} foi quantificado usando a estrutura otimizada em fase gás do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, conjuntamente, também com as estruturas descorrelacionadas, geradas pela simulação de Monte Carlo. Para ambas as aproximações, efeitos de longo alcance além da primeira camada de solvatação foram incluídos utilizando o modelo contínuo polarizável (PCM)³², com o

raio da cavidade molecular expresso pelo campo de força universal UFF¹⁷. Os resultados são dispostos na tabela 4.3 e dela podemos observar que as energias das transições observadas, usando a estrutura do complexo otimizada em fase gás, é de 10.040 cm⁻¹ (996 nm), que apresenta um deslocamento para o vermelho quando comparado com o valor experimental, que é de 10.400 cm⁻¹ (962 nm). A inclusão dos efeitos de longo alcance na estrutura otimizada, por meio do PCM, aumenta a energia da transição em aproximadamente 600 cm⁻¹, indo a 10.672 cm⁻¹.

Tabela 4.3: Energia das transições calculadas (cm⁻¹) via TD-DFT para a banda de transição d→d do íon Fe²⁺.

| Fase Gás ^a | Líquido | Experimental |
|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| 10.040 (996) ^b | 11.174 ± 874 (895 ± 65) | 10.400 (962) ^c |
| [10.672 (937)] ^d | [11.287 ± 915 (886 ± 78) | |
| | 11.261 ± 1.200 (888 ± 9) ^e | |

^aA fase gás significa que o espectro foi calculado com a geometria otimizada da fase gás em nível B3LYP/LANL2DZ. Os valores obtidos no líquido incluem somente a primeira camada de solvatação explicitamente no cálculo e são dados como uma média sobre as 63 configurações descorrelacionadas obtidas na simulação de Monte Carlo.

^bOs valores entre parêntese são expressos em comprimento de onda (nm).

^cRef. 31.

^dOs valores entre colchetes foram obtidos incluindo efeitos de longa distância com PCM além da primeira camada de solvatação.

^eEste valor inclui a primeira (6 moléculas de água) e a segunda (13 moléculas de água) camada de solvatação e explicitamente no cálculo sem PCM.

É importante salientar que os valores da fase gás já estão em acordo razoável com o resultado experimental. Usando a primeira camada de solvatação gerada pela simulação, nós obtemos o valor de 11.174 ± 874 cm⁻¹ (895 ± 65 nm). Tratando os efeitos de longo alcance que usam o PCM, observamos que não há mudança apreciável neste valor, indo a 11.287 ± 915 cm⁻¹ (886 ± 78 nm), correspondendo a um

deslocamento para o azul de aproximadamente 100 cm^{-1} . Como pode ser visto pela tabela 4.3, a inclusão explícita das moléculas de água até a segunda camada de solvatação (por volta de 13 moléculas de água), produz uma mudança no valor para $11.261 \pm 1.200\text{ cm}^{-1}$ ($888 \pm 9\text{ nm}$), que corresponde a um aumento de 87 cm^{-1} quando comparado com o valor obtido para a primeira camada de solvatação. Isto mostra que a inclusão explícita de outras camadas de solvatação não afeta as transições $d \rightarrow d$. Em resumo, esses resultados mostram que a transição $d \rightarrow d$ de íons de metais de transição, no caso do presente trabalho para o íon Fe^{2+} , pode ser modelada adequadamente usando a geometria da fase gás do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Isto é possível somente devido ao fato de que a geometria da fase gás representa uma média das estruturas da fase líquida geradas para a primeira camada de solvatação do íon. A figura 4.4 ilustra bem este comportamento. Aqui, o arranjo angular entre os ligantes da água no complexo (90°), se encontra dentro da faixa de distribuição angular das moléculas de água em torno do íon em solução ($85^\circ - 105^\circ$). Assim o arranjo dos ligantes em fase gás representam, na média, os arranjos obtidos em solução, como mostrado na figura 4.5. Os resultados igualmente mostram que a inclusão de camadas superiores de solvatação é desnecessária para reproduzir as transições $d \rightarrow d$.

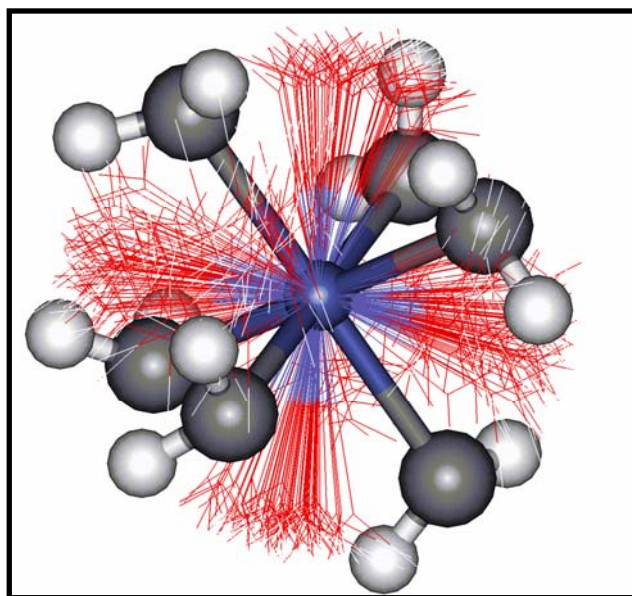


Figura 4.5- Representação da média dos arranjos em fase gás e em solução.

4.3 – O Íon Ni²⁺

Neste trabalho empregamos também a aproximação seqüencial Monte Carlo/mecânica quântica (S-MC/QM) para estudar a solvatação e o espectro eletrônico do íon Ni²⁺ em soluções aquosas e de amônia. Como será mostrado, continuamos com o procedimento usado para obter o potencial de dois-corpos, com a modificação dos parâmetros não-ligados do campo de força UFF¹⁷, uma vez que este oferece bons resultados para a estrutura líquida em torno do íon de Ni²⁺ em água e em solução de amônia. Entretanto, neste caso, o acordo entre os valores calculados e experimentais para a transição eletrônica d→d foi somente qualitativo.

4.3.1 – Detalhes Computacionais

A simulação mecânica estatística de Monte Carlo realizada foi semelhante à utilizada para o estudo do Fe²⁺. As modificações estão apenas nos parâmetros intermoleculares usados para o íon Ni²⁺ (veja Apêndice) onde novamente houve modificação do tipo expressão de Lennard-Jones 6-12 usada no campo de força de UFF, como já descrita previamente para o íon Fe²⁺³³. As moléculas de água foram descritas pelos parâmetros intermoleculares TIP3P¹⁹ e a amônia foi tratada usando o potencial intermolecular sugerido por Gao e colaboradores³⁴. As interações intermoleculares foram truncadas em uma distância de 11,468 Å para a água e 12,787 Å para soluções da água e da amônia, respectivamente. O sistema de simulação consistiu em um íon de Ni²⁺ mais 400 moléculas solventes (água ou amônia). Este número de moléculas solventes foi escolhido após ter analisado o comportamento de longo alcance das funções de distribuição radial, envolvendo o íon e as moléculas solventes, que não mostraram nenhuma flutuação a longa distância, convergindo para a unidade. O deslocamento máximo das moléculas foi ajustado para uma relação de aceitação em torno de 50%. Após a fase de equilíbrio, as simulações consistiram em 2,0 x 10⁷ etapas de MC,

correspondendo a 5×10^4 etapas de MC por molécula. Para analisar as interações de ligações de hidrogênio entre a primeira e a segunda camada de solvatação do íon, a simulação foi executada igualmente usando a estrutura otimizada da fase gás dos complexos $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, respectivamente, como o soluto. Neste caso, a estrutura dos complexos, com configuração alto spin d^8 (multiplicidade de tripleto) foi obtida em nível DFT, usando o ajuste dos três-parâmetros do potencial de troca-correlação sugerido por Becke²² conjuntamente com o potencial de correlação de Lee, Yang e de Parr²³ (B3LYP). Os elétrons da camada interna (1s, 2s e 2p) do Ni foram tratados pelo potencial efetivo de caroço de Hay e de Wadt (LANL2DZ)²⁴, e os elétrons de valência (3s, 3p, 3d e 4s) foram incluídos explicitamente nos cálculos usando a associação de funções de base double- ξ , que foi usado igualmente para os átomos de O, N e H.

Para analisar os efeitos solventes nas transições $d \rightarrow d$ e MLCT nós empregamos o procedimento de S-MC/QM, como feito para o íon Fe^{2+} . Selecionou-se também um total de 63 configurações, para cada camada de solvatação, com menos de 12% de correlação estatística. Estas configurações foram usadas nos cálculos de QM para a confecção do espectro eletrônico, com todas as moléculas incluídas explicitamente, usando a aproximação de TD-DFT²⁵⁻²⁷, em nível de teoria B3LYP/LANL2DZ.

4.3.2 – Aspectos Estruturais e Análise das Ligações de Hidrogênio

A análise dos aspectos estruturais, conjuntamente com as ligações de hidrogênio na estrutura líquida, mostrou-nos a importância de se estudar a solvatação do íon Ni^{2+} . Os parâmetros dos potenciais intermoleculares usados nas simulações de MC são citados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Parâmetros do potencial intermolecular usados na simulação de Monte Carlo (q_i em unidade de carga elementar, ϵ_i em kcal.mol⁻¹ e σ_i em Å).

| Espécies | Átomos | q_i | ϵ_i | σ_i |
|------------------------------------------------------|--------|----------|--------------|------------|
| H ₂ O ^a | O | -0,820 | 0,155 | 3,165 |
| | H | 0,410 | 0,000 | 0,000 |
| Ni ²⁺ | Ni | 2,000 | 0,015 | 2,524807 |
| [Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ b | O | -0,997 | 0,1521 | 3,15061 |
| | H | 0,537 | 0,000 | 0,000 |
| | Ni | 2,000 | 0,015 | 2,524807 |
| NH ₃ | N | -1,026 | 0,210 | 3,36 |
| | H | 0,342 | 0,000 | 0,000 |
| [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ b | N | -0,89259 | 0,210 | 3,36 |
| | H | 0,35198 | 0,000 | 0,000 |
| | Ni | 1,0199 | 0,015 | 2,524807 |

^aPotencial intermolecular TIP3P¹⁹.

^bParâmetros OPLS²⁰ usados para os átomos de O, N e H, com as cargas calculadas usando o procedimento CHELPG²¹ no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ.

As funções de distribuição radiais de pares entre o íon Ni²⁺ e o oxigênio da água e o hidrogênio, respectivamente, $g_{\text{Ni-O}}(r)$ e $g_{\text{Ni-H}}(r)$, obtido para a simulação do íon livre em solução aquosa, são mostradas na figura 4.6. A $g_{\text{Ni-O}}(r)$ mostra duas camadas de solvatação bem definidas. Como visto para o íon Fe²⁺, isto nos indica que o íon Ni²⁺ pode orientar moléculas de água em longas distâncias. O primeiro pico começa em 1,95 Å, passa por um máximo em 2,05 Å, com extremidades em 2,35 Å. O segundo começa em 3,25 Å alcançando seu máximo em 4,25 Å com extremidades em 5,35 Å. Para a solução de amônia, as funções de distribuição radiais de pares entre o íon Ni²⁺ e o nitrogênio da amônia e o hidrogênio, respectivamente, $g_{\text{Ni-N}}(r)$ e $g_{\text{Ni-H}}(r)$, são mostradas na figura 4.7. A $g_{\text{Ni-N}}(r)$ mostra igualmente duas camadas de solvatação bem definidas. O primeiro pico começa em 1,95 Å, passa através de um máximo em 2,15 Å com extremidades em 2,55 Å. O segundo começa em 3,55 Å alcançando seu máximo em 4,35 Å e extremidades em 5,85 Å.

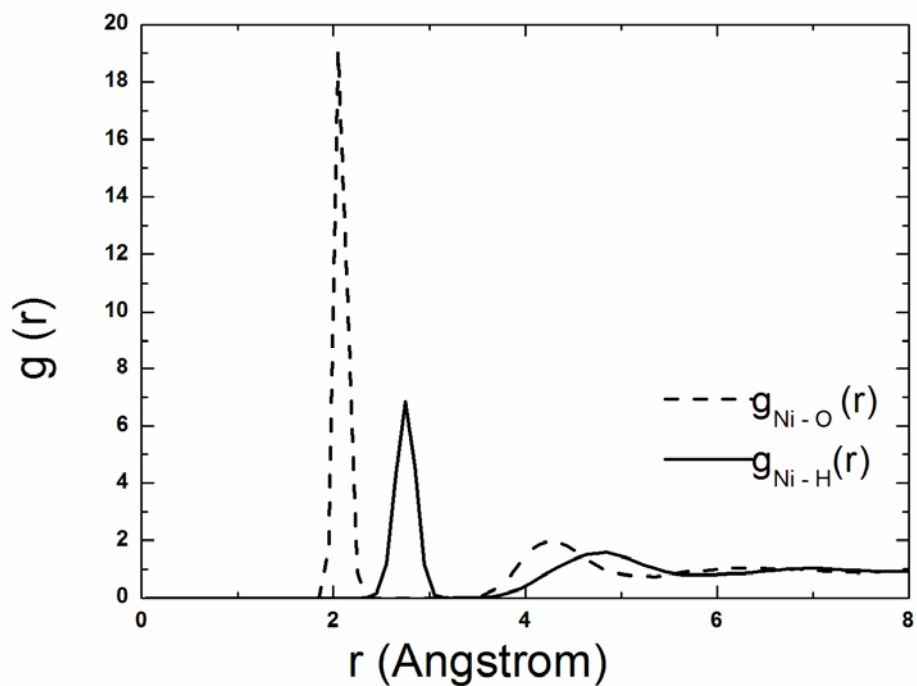


Figura 4.6: Função da distribuição radial entre o Ni^{2+} e o oxigênio (linha pontilhada) e o Ni^{2+} e o hidrogênio (linha cheia).

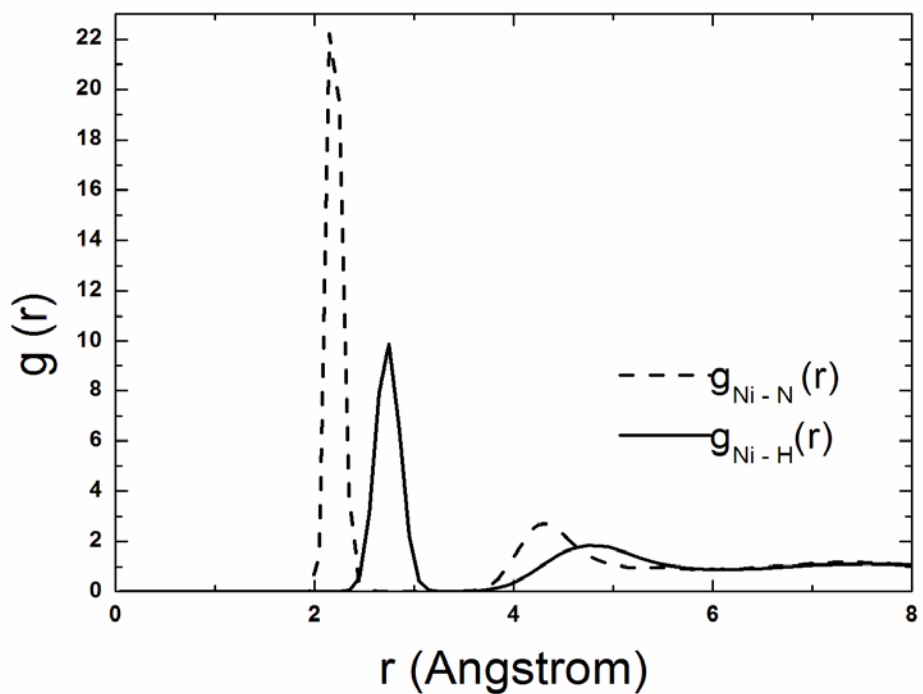


Figura 4.7: Função da distribuição radial entre o Ni^{2+} e o nitrogênio (linha pontilhada) e o Ni^{2+} e o hidrogênio (linha cheia).

As posições máximas obtidas em nosso estudo estão em completo acordo com as informações advindas do EXAFS, segundo as indicações da tabela 4.5. Nota-se, também pela observação desta tabela, que os parâmetros intermoleculares modificados do campo de força UFF¹⁷ usados para modelar o íon Ni²⁺ fornecem bons resultados estruturais para a sua estrutura líquida. A integração esférica do primeiro pico de g_{Ni-O}(r) e g_{Ni-N}(r) sobre os intervalos correspondentes fornece exatamente 6 moléculas de água como os vizinhos mais próximos, em solução aquosa, e, 6 moléculas de amônia em solução de amônia, que estão em completo acordo com os resultados experimentais⁷. Novamente, estes resultados mostram a qualidade dos parâmetros dos potenciais intermoleculares utilizados para descrever a estrutura líquida em torno do íon Ni²⁺, que foi observado igualmente para o íon Fe²⁺³³, e indicam fortemente que o uso destes parâmetros modificados do campo de força UFF¹⁷ nos estudos que envolvem íons de metal de transição em solução nos oferece uma boa aproximação.

Tabela 4.5: Propriedades estruturais do íon Ni²⁺ em solução aquosa/amônia obtidas por simulação de Monte Carlo.

| | Calculado | | Experimental |
|-----------------|-----------------|------------------|--------------|
| | NH ₃ | H ₂ O | |
| r (Ni-N) | 2,15 | - | |
| r (Ni-H) | 2,75 | 2,75 | |
| r (Ni-O) | - | 2,05 | 2,05* |
| CN ₁ | 6 | 6 | 6** |

*Resultado de EXAFS, Ref. 35.

**Ref. 7.

A análise das interações de hidrogênio entre a primeira e a segunda camada de solvatação foi feita mediante simulações de MC usando as estruturas otimizadas dos complexos, [Ni(H₂O)₆]²⁺ e [Ni(NH₃)₆]²⁺ em fase gás, sendo estas as espécies constituintes do soluto. As estruturas otimizadas obtidas em nível de teoria B3LYP/LANL2DZ para estes complexos são mostradas nas figuras 4.8 e 4.9. O

protocolo da simulação usado foi o mesmo para a simulação do íon livre, isto é, uma molécula do complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ou $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ em 400 moléculas de água. A explicação para o número de moléculas do solvente pode ser atribuída à consistência com a simulação precedente do íon livre em água e também, após ter analisado as funções de distribuição radiais de Ni-OH₂ e Ni-NH₃, verificado que não mostraram nenhuma flutuação a longa distância, convergindo para a unidade. Os parâmetros intermoleculares são mostrados igualmente na tabela 4.4. Nós obtivemos um intervalo de correlação de 800 etapas de MC, que geraram 63 configurações estatisticamente decorrelacionadas, que foram usadas então para analisar as interações da ligação de hidrogênio. As ligações de hidrogênio foram identificadas usando os mesmos critérios estruturais e energéticos como para o íon Fe²⁺ ³³. Encontramos 707 ligações de hidrogênio formadas entre $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e as moléculas de água, o que fornece uma média de 11,2 ligações de hidrogênio por molécula. Para $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ em solução aquosa, nós encontramos 529 ligações de hidrogênio, dando uma média de 8,4 ligações de hidrogênio por configuração. A energia média das interações de hidrogênio computada entre as moléculas de água coordenadas na primeira camada de solvatação e as moléculas de água na segunda camada de coordenação, para $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ foi -15 ± 3 kcal.mol⁻¹. Para o complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, as ligações de hidrogênio entre os ligantes coordenados da amônia e as moléculas de água foram computadas como -10 ± 3 kcal.mol⁻¹. Estes resultados indicam que as moléculas de água da segunda camada de coordenação do íon interagem fortemente com os ligantes coordenados, por ligações de hidrogênio, que é aproximadamente 30% mais forte no complexo aquo do que no complexo amino.

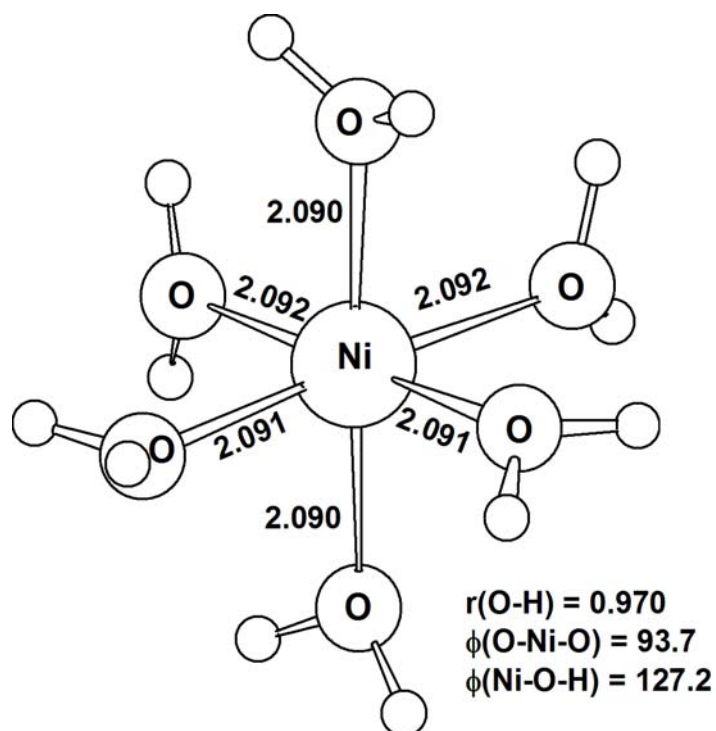


Figura 4.8- Estrutura otimizada da fase gás do complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ obtida no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ.

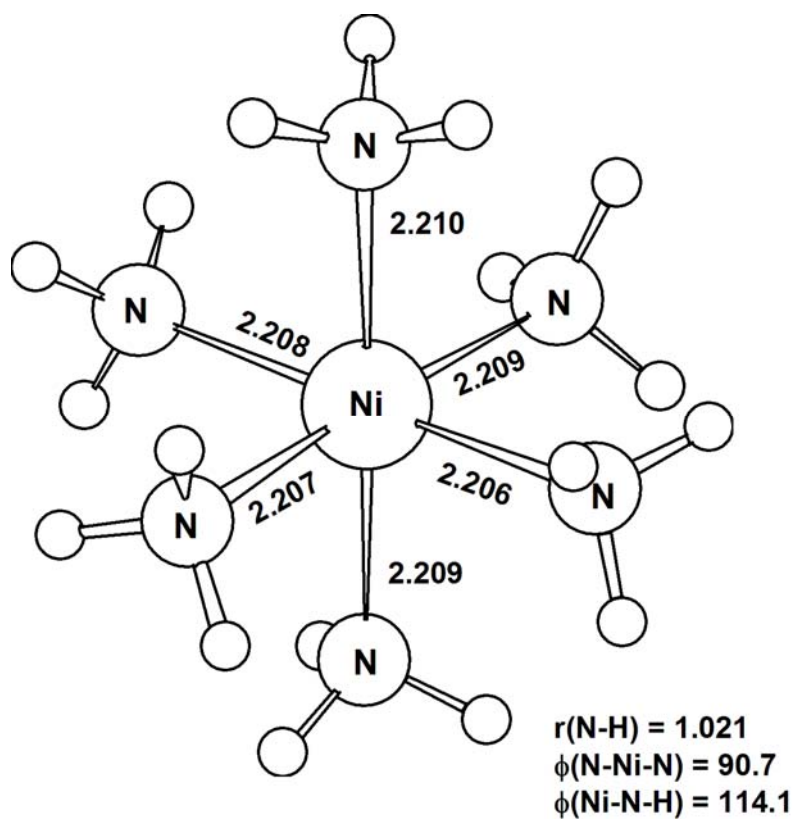


Figura 4.9- Estrutura otimizada da fase gás do complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ obtida no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ.

4.3.3 – Espectro Eletrônico

Para a análise do espectro eletrônico, a Teoria do Campo Ligante nos diz que há três transições permitidas para os complexos octaedros do íon Ni^{2+} , com água e amônia, correspondendo às transições³⁶ ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3P)$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3F)$ e $d {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$. A banda ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} ({}^3F)$ com ligantes de halogênios e oxigênio indica a presença de um ombro, que é assunto de alguma controvérsia na literatura. Bussiére e Reber³⁷, usando a espectroscopia de absorção polarizada, mostraram que esta divisão é uma consequência de um eficiente cruzamento de sistema entre dois estados excitados. O acoplamento entre estados excitados e distorções de Jahn-Teller não é o foco principal deste trabalho e nós baseamos nossa discussão somente na descrição correta das faixas de absorção principais.

O espectro eletrônico do íon Ni^{2+} foi avaliado usando a estrutura otimizada da fase gás dos complexos, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, conjuntamente com as estruturas descorrelacionadas geradas pela simulação de Monte Carlo. Para ambas as aproximações, os efeitos de longa distância além da primeira camada de solvatação foram incluídos por meio do modelo contínuo polarizável (PCM)³², com o raio da cavidade molecular obtido através do campo de força UFF¹⁷. Utilizou-se a aproximação TD-DFT²⁵⁻²⁷ usando a base LANL2DZ e incluindo todas as moléculas explicitamente. Como foi mostrado previamente, as transições eletrônicas $d \rightarrow d$ ³³ são localizadas e somente a primeira camada de solvatação em torno do íon é necessária para descrever tais transições. A inclusão de camadas exteriores não afetam as transições $d \rightarrow d$. As energias da transição eletrônica $d \rightarrow d$, calculadas via TD-DFT de Ni^{2+} em solução aquosa no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ, são mostradas na tabela 4.6, e para a solução de amônia, na tabela 4.7.

Tabela 4.6: Energia das transições calculadas (cm^{-1}) via TD-DFT para a banda de transição $d \rightarrow d$ do íon Ni^{2+} em solução aquosa.*

| | T ₁ | T ₂ | T ₃ |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| | Fase Gás ^a | | |
| $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | 21.413 (467) | 12.579 (795) | 12.300 (813) |
| $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{PCM}$ | 21.413 (467) | 12.548 (797) | 12.270 (815) |
| | Ni^{2+} em solução aquosa ^b | | |
| 1 ^a Camada | 20.704±385(483±26) | 11.806±208(847±48) | 10.661±149(938±67) |
| 1 ^a Camada + PCM | 20.243±455(494±22) | 11.416±185(876±54) | 10.235±164(977±61) |
| 2 ^a Camada | 21.186±833(472±12) | 12.005±370(833±27) | 10.225±345(978±29) |
| 2 ^a Camada + PCM | 21.097±833(474±12) | 12.034±385(831±26) | 10.787±200(927±50) |
| | [21.598±833(463±12)] ^c | [12.346±385(810±26)] | [10.593±172(945±58)] |
| Exp.^d | 25.300 (395) | 13.800 (725) | 8.500 (1.176) |

* T₁, T₂ e T₃, referem-se às três bandas de absorção do Ni em água (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (${}^3\text{P}$), ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (${}^3\text{F}$) and ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$). A energia de transição foi obtida incluindo efeitos de longo alcance mediante o uso do método PCM além da primeira camada de solvatação.

^aCalculado com a geometria otimizada da fase gás no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ.

^bValores obtidos no líquido que incluem explicitamente no cálculo todas as moléculas de água, para a dada camada de solvatação, dados como uma média sobre as 63 configurações descorrelacionadas obtidas via simulação de Monte Carlo. Valores entre parênteses apresentam comprimento de onda na unidade nm.

^cValores entre colchetes obtidos no nível de teoria B3LYP/SBKJC, sendo representados sobre uma média de 7 configurações descorrelacionadas.

^dRef. 38.

Tabela 4.7: Energia das transições calculadas (cm^{-1}) via TD-DFT para a banda de transição $d \rightarrow d$ do íon Ni^{2+} em solução de amônia.*

| | T_1 | T_2 | T_3 |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| | Fase Gás ^a | | |
| $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | 22.676 (441) | 14.164 (706) | 14.124 (708) |
| $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{PCM}$ | 22.624 (442) | 14.124 (708) | 14.045 (712) |
| | Ni^{2+} em solução de amônia ^b | | |
| 1 ^a Camada | 22.371±556(447±18) | 14.514±233(689±43) | 13.514±286(740±35) |
| 1 ^a Camada + PCM | 22.321±556(448±18) | 14.535±278(688±36) | 13.495±270(741±37) |
| 2 ^a Camada | 22.173±769(451±13) | 13.870±250(721±40) | 12.903±182(775±55) |
| 2 ^a Camada + PCM | 22.124±909(452±11) | 13.831±303(723±33) | 13.021±233(768±43) |
| | [22.523±1000(444±10)] ^c | [14.065±286(711±35)] | [10.000±217(760±46)] |
| <i>Exp.</i>^d | 28.200 (355) | 17.500 (571) | 10.750 (930) |

* T_1 , T_2 e T_3 , referem-se às três bandas de absorção do Ni em água (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (3P), ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (3F) and ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$). A energia de transição foi obtida incluindo efeitos de longo alcance mediante o uso do método PCM além da primeira camada de solvatação.

^aCalculado com a geometria otimizada da fase gás no nível de teoria B3LYP/LANL2DZ.

^bValores obtidos no líquido que incluem explicitamente no cálculo todas as moléculas de água, para a dada camada de solvatação, dados como uma média sobre as 63 configurações descorrelacionadas obtidas via simulação de Monte Carlo. Valores entre parênteses apresentam comprimento de onda na unidade nm.

^cValores entre colchetes obtidos no nível de teoria B3LYP/SBKJC, sendo representados sobre uma média de 7 configurações descorrelacionadas.

^dRef. 38.

Como pode ser visto pelas tabelas 4.6 e 4.7, usando a estrutura otimizada da fase gás dos complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ as duas primeiras energias de transição (T_1 e T_2) fornece energias de transição com deslocamento para o vermelho, quando comparadas com os valores experimentais e a terceira transição (T_3), deslocamento para o azul. Por exemplo, a segunda transição eletrônica é computada como 12.579 cm^{-1} (795nm) e 14.164 cm^{-1} (706 nm) para os complexos aquo e amino, respectivamente, deslocado para o vermelho, em relação aos valores experimentais, em 2.252 e 3.336 cm^{-1} , respectivamente. A inclusão dos efeitos de longa distância na estrutura otimizada, por meio do PCM, não apresenta nenhum efeito apreciável nas transições eletrônicas, permanecendo quase inalteradas. Usando a primeira camada de solvatação gerada pela simulação, as transições eletrônicas computadas também são igualmente deslocadas para o vermelho. Além disso, as energias da transição eletrônica são todas menores do que os valores computados usando a geometria da fase gás.

Para a solução aquosa, as transições eletrônicas obtidas usando as estruturas geradas via MC são 20.704 , 11.806 e 10.661 cm^{-1} . Tratando os efeitos de longa distância com emprego do PCM observamos que não houve mudanças apreciáveis nestes valores que vão a 20.243 , 11.416 e 10.235 cm^{-1} , que corresponde a uma mudança de 461 , 390 e 426 cm^{-1} , respectivamente. A mesma tendência é observada na solução de amônia. Entretanto, as diferenças nas energias computadas da transição eletrônica, com ou sem inclusão dos efeitos de longa distância são menores, estando a 50 cm^{-1} de diferença.

Com o intuito de avaliar o efeito das camadas de solvatação exteriores nas transições eletrônicas do íon Ni^{2+} , os cálculos de TD-DFT foram então executados em algumas configurações selecionadas, incluindo moléculas até a segunda camada de solvatação desse íon, geradas da simulação de Monte Carlo sendo, os resultados mostrados conjuntamente nas tabelas 4.6 e 4.7 A observação destes resultados mostramos que a inclusão da segunda camada de solvatação não apresenta nenhum efeito apreciável na energia da transição calculada. Comparando os resultados para a primeira camada de solvatação (mais o PCM) com os resultados para a segunda camada de solvatação (mais o PCM) mostra que na solução aquosa as mudanças estão dentro de uma faixa de 500 cm^{-1} e de 300 cm^{-1} , respectivamente, em solução de amônia e de água.

Como foi concluído previamente para o íon Fe^{2+} ³³, os resultados na tabela 4.6 e 4.7, sugerem que as transições eletrônicas $d \rightarrow d$ de íons de metal de transição possam adequadamente ser modeladas usando a geometria da fase gás dos complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Além disso, isto é somente possível devido ao fato de que a geometria da fase gás representa uma média das estruturas da fase líquida geradas para a primeira camada de solvatação do íon. Assim, o arranjo dos ligantes na fase gás representa, na média, os arranjos obtidos em solução.

É importante notar que o resultado da TD-DFT com o funcional B3LYP, usando as estruturas que vêm das diferentes aproximações (a fase gás, fase gás + contínuo, MC clusters, MC clusters + contínuo) mostrou que todos não apresentaram resultados com um bom acordo quantitativo com as energias de excitação experimentais, a despeito do acordo qualitativo. Nós tentamos o uso de outros funcionais de troca-correlação como BP86, PW91 e BLYP. Entretanto, os resultados não mudaram ou, apresentaram um acordo ainda pior quando comparados com os dados experimentais. Por exemplo, usando o funcional BLYP, a segunda transição eletrônica computada na fase gás para os complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ são, respectivamente, 15.898 e 15.848 cm^{-1} . Desde que a inclusão de camadas exteriores de solvatação não melhorou o acordo com os resultados experimentais, mostrando que este não é um problema relacionado com o número de moléculas solventes incluídas explicitamente no cálculo, a etapa seguinte era investigar o efeito do conjunto de base empregado no cálculo. As energias da transição foram calculadas então usando o potencial efetivo de caroço SBKJ³⁹, que tem o mesmo tamanho de caroço do LANL2DZ, mas os elétrons de valência são tratados usando o conjunto de base triplo ξ . As tabelas 4.6 e 4.7 mostram também os resultados obtidos no nível de teoria B3LYP/SBKJC com inclusão da segunda camada de solvatação do íon Ni^{2+} e os efeitos de longo alcance tratados por meio do PCM. Como pode ser visto nas tabelas 4.6 e 4.7, o aumento no conjunto de base melhora a descrição das duas últimas transições (T2 e T3), com os desvios, comparados com os valores experimentais, estando em 2000 cm^{-1} . Os valores da primeira transição, 21.598 ± 833 e de 22.523 ± 1000 , calculados para a solução aquosa e de amônia, respectivamente, afastam-se dos resultados experimentais. Nota-se que o valor calculado da terceira transição, T3, na amônia, está em bom acordo com o valor experimental. Como conclusão, para este sistema, um aumento no conjunto de base oferece uma pequena melhoria no valor da

energia da transição calculada. Entretanto, em comparação aos valores experimentais o acordo total é aceitável. Estes desvios podem ser devido ao método da TD-DFT, que envolve excitações somente de um único elétron. Todavia, é importante mencionar, que o método da TD-DFT/B3LYP mostrou melhor resultado para o caso do íon Fe^{2+} em solução aquosa³³. Estes resultados ilustram que este funcional freqüentemente usado é longe de ser universal, no sentido que possam ser aplicados para descrever as transições eletrônicas de qualquer íon/composto de metal de transição na solução, dentro da aproximação de TD-DFT. Além disso, os resultados igualmente apontam à necessidade de desenvolvimento de novos e consistentes funcionais para serem usados em cálculos de TD-DFT, especial como nos mostram os valores obtidos das transições de compostos que apresentam transições com transferência de carga.

4.4 – Conclusões

Neste trabalho, o método híbrido seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica (S-MC/MQ) foi utilizado para a investigação do efeito do solvente nas transições $d \rightarrow d$ dos íons Fe^{2+} em água, Ni^{2+} em água e amônia.

Os parâmetros para os íons do campo de força UFF modificados por nós para um maior refinamento das interações de dois corpos, forneceram muito bom resultado estrutural para a estrutura líquida em torno do íon de metal de transição em solução quando comparados com os valores experimentais. Assim, estes resultados mostram a boa qualidade dos parâmetros potenciais intermoleculares usados resultando em uma excelente aproximação, o que serve de incentivo seu uso nos estudos que envolvem íons de metais de transição em solução.

Para o íon Fe^{2+} , as moléculas de água na segunda camada de coordenação interagem fortemente com a primeira camada, com uma energia média de ligação de hidrogênio de $-15,6 \pm 3,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$, a qual representa aproximadamente 20% da energia computada para o complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. A transição $d \rightarrow d$ para o íon Fe^{2+} , pode adequadamente ser modelada usando a geometria da fase gás do complexo

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. O arranjo angular entre os ligantes da água no complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (90°), recai dentro da escala de distribuição angular das moléculas de água em torno do íon na solução ($85\text{-}105^\circ$). Em consequência, o arranjo dos ligantes na fase gás representa, na média, os arranjos obtidos em solução. A inclusão de outras camadas exteriores de solvatação é desnecessária para reproduzir as transições $d \rightarrow d$ de íons de metais de transição em solução.

Também para o íon Ni^{2+} houve um bom acordo para os parâmetros do campo de força UFF modificado, quando em comparação com os resultados experimentais. A energia média computada da interação de ligação hidrogênio entre as moléculas de água coordenadas na primeira camada de solvatação e as moléculas de água na segunda camada de coordenação, para o complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ foi de $-14,6 \pm 3,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Para o complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, as ligações de hidrogênio entre os ligantes coordenados da amônia e as moléculas de água foram computadas como $-9,9 \pm 3,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Isto denota que as ligações de hidrogênio são aproximadamente 30% mais fortes no complexo aquo do que no complexo amino. Entretanto, a despeito do bom acordo estrutural, o resultado TD-DFT com o funcional B3LYP, usando as estruturas provenientes de diferentes aproximações (fase gás, fase gás + contínuo, MC clusters, MC clusters + contínuo), forneceram resultados com um acordo quantitativo não muito bom para as energias de excitação, e sim, apenas bons resultados qualitativos. O uso de outros funcionais de troca-correlação GGA não muda as tendências observadas e ilustra que os funcionais de uso geral, como aqueles utilizados neste trabalho, não são universais, no sentido que possam ser aplicados para descrever as transições eletrônicas de qualquer íon/composto de metal de transição em solução, dentro da aproximação TD-DFT.

4.5 - Referências

1. Hush , N.S.; Reimers, J.R., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 775.
2. Rotzinger, F.P., *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 2003.
3. Remsungnen T.; Rode, B.M., *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 367, 586.
4. Ensing, B.; Baerends, E.J., *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 7902.
5. Ensing, B.; Buda, F.; Blöchl, P.E.; Baerends, E.J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 3619.
6. Gaspar, A.B.; Ksenontov, V.; Seredyuk, M.; Gütlich P., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2661.
7. Ohtaki, H.; Radnai, T., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1157.
8. Coutinho, K.; Canuto, S., *Adv. Quantum Chem.*, **1997**, 28, 89.
9. Coutinho, K.; Canuto, S.; Zerner, M.C., *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 9874.
10. Georg, H.C.; Coutinho, K.; Canuto, S., *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 34507.
11. Coutinho, K.; Canuto, S., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2003**, 632, 235.
12. Canuto, S.; Coutinho, K.; Trzesniak, D., *Adv. Quantum Chem.*, **2002**, 41, 161.
13. Rivelino, R.; Coutinho, K.; Canuto, S., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 12317.

14. Rocha, W.R.; Martins, V.M.; Coutinho, K.; Canuto, S., *Theor. Chem. Acc.*, **2002**, 108, 31.
15. Floris, F.; Persico, M.; Tani, A.; Tomasi, J., *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 199, 518.
16. Remsungnen, T.; Rode, B.M., *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 385, 491.
17. Rappé, A.K.; Casewit, C.J.; Colwell, K.S.; Goddard III, W.A.; Skiff, W.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10024.
18. Allen, M. P.; Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (**1987**);
19. Jorgensen, W.L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J.D.; Impey, R.W.; Klein, M., *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 926.
20. Jorgensen, W.L.; Madura, J. D.; Swenson, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6638.
21. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B., *J. Comput. Chem.*, **1990**, 11, 361.
22. Becke, A.D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
23. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G., *Phys. Rev. B*, **1998**, 37, 785.
24. Hay, P.J.; Wadt, W.R., *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270.
25. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, 454.
26. Casida, M.E.; Jamorski, C.; Casida, K.C.; Salahub, D.R., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 4439.
27. Stratmann, R.E.; Scuseria, G.E.; Frisch, M.J., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 8218.
28. Frisch, M.J. et al., *GAUSSIAN 03* (Revision B.0), Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
29. Coutinho, K.; Canuto, S., *DICE: A Monte Carlo Program for Liquid Simulation*, University of São Paulo, São Paulo, **1997**.
30. Mezei, M.; Beveridge, D.L., *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 622.
31. Cotton, F.A.; Meyers, M.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 5023.
32. Cossi, M.; Barone, V.; Cammi, R.; Tomasi, J., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 255, 327.
33. Aguilar, C. M.; De Almeida, W. B.; Rocha, W.R., *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 449, 144.
34. Gao, J.; Xia, X.; George, T. F., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 9241.
35. Inada, Y.; Funahashi, S., *Anal. Sciences*, 1997, 13, 373.
36. Kettle, S. F. A., *Physical Inorganic Chemistry*, University Sciences Books, Sausalito, **1996**.

37. Bussière, G.; Reber, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6306.
38. König, E., *Struct. Bonding*, **1971**, 9, 175.
39. Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G., *Can. J. Chem.*, **1992**, 70, 612.

Capítulo 5: Efeitos do Solvente nas Transições de Transferência de Carga Metal-Ligante do Complexo $[Ru(NH_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$ em Solução Utilizando Simulação Híbrida (S-MC/MQ)

5.1 – Introdução

5.1.1 – Complexos de Rutênio

Neste capítulo nos ocuparemos do íon Ru^{2+} abordando-o em sua forma complexada $[Ru(NH_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$.

Complexos de rutênio contendo ligantes amino têm sido objeto de estudo e de muita pesquisa devido à possibilidade de aplicação em dispositivos eletrônicos e fotossensores¹. A extensa química de coordenação do rutênio o potencializa para várias aplicações. Entre os diversos efeitos terapêuticos que os complexos de rutênio podem gerar quando aplicados no organismo, estão a redução de metástase de tumor sólido de pulmão e inibição da proliferação de linhagens de célula de câncer colorretal². Relata-se, ainda, o uso de diversos complexos de rutênio, com atividade antitumoral, produzindo danos para a célula cancerosa ao se ligarem ao seu DNA²⁻⁴. Complexos de rutênio solúveis em água têm especial importância terapêutica por causa de seu potencial redox apropriado para redução *in vivo* e de sua capacidade de capturar $NO\bullet$ em sítios biológicos². Além destas características já citadas, umas das muito importante, é a forte transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT), que ocorre em complexos de rutênio com ligantes piridínicos e pirazínicos.

Curtis e colaboradores⁵ examinaram o efeito solvatocrômico de transições MLCT de vários complexos, em especial de interesse $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_x\text{L}_y]^{2+/+3}$ (L= ligante piridino ou polipiridino). Eles concluíram que o solvatocromismo resulta de ligações de hidrogênio dos ligantes amino com as moléculas do solvente, o que aumenta a densidade eletrônica do rutênio e eleva a energia relativa dos orbitais d para os orbitais π^* do ligante bipyridino.

Cálculos quanto-mecânicos tendem a corroborar esta idéia. Cacelli e Ferreti⁶, mostraram o mesmo resultado para o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+/+3}$, no nível *ab initio*, utilizando o modelo contínuo polarizado (PCM) para o solvente. Zerner e colaboradores⁷⁻⁸, utilizando uma mistura de métodos mecânico-quântico/mecânica-molecular para calcular o espectro eletrônico do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{piridina})]^{2+}$ em solução aquosa, encontraram uma significativa transferência de carga.

Neste trabalho avaliamos o efeito do solvente sobre as transições de transferência de carga metal-ligante no complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$, dentro do formalismo seqüencial (S-MC/MQ).

5.1.2 – Detalhes Computacionais

A simulação clássica para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$ foi feita em solução via Método de Monte Carlo utilizando o ensemble isotérmico-isovolumétrico (NVT) em T=298 K. A interação intermolecular foi descrita pelos potenciais de Lennard-Jones (LJ) e de Coulomb, com os três parâmetros para cada átomo *i* (ε_i , σ_i e q_i) e as regras de combinação de $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i\varepsilon_j)^{1/2}$ e $\sigma_{ij} = (\sigma_i\sigma_j)^{1/2}$. Este conjunto de parâmetros intermoleculares usados nesta simulação está mostrado na tabela 5.1. Para os parâmetros do íon Ru^{2+} (veja dedução no Apêndice) aplicou-se o mesmo procedimento adotado para o Fe^{2+} ⁹ e para o Ni^{2+} , por modificação do potencial de Lennard-Jones 6-12 usado para o campo de força UFF¹⁰. As moléculas de água foram descritas por parâmetros intermoleculares TIP3P¹¹. A distância de corte para avaliação das energias foi de 12,439 Å. Foram utilizadas 500 moléculas do solvente (água) mais a molécula do

complexo. Na obtenção das médias foram utilizados $2,5 \times 10^7$ passos de MC, correspondendo a 5×10^4 passos MC por molécula.

Tabela 5.1: Parâmetros do potencial intermolecular usados na simulação de Monte Carlo (q_i em unidade de carga elementar, ϵ_i em kcal.mol⁻¹ e σ_i em Å).

| Espécies | Átomos | q_i | ϵ_i | σ_i |
|-------------------------------------------------------------------|--------|---------|--------------|------------|
| H ₂ O ^a | O | -0,820 | 0,155 | 3,165 |
| | H | 0,410 | 0,000 | 0,000 |
| [Ru(NH ₃) ₅ Pz] ²⁺ ^b | Ru | 0,84605 | 0,056 | 2,6397329 |
| | N | -0,658 | 0,210 | 3,36 |
| | H | 0,28505 | 0,000 | 0,000 |
| | C | 0,086 | 0,105 | 3,851 |

^aPotencial intermolecular TIP3P¹¹.

^bParâmetros OPLS¹² usados para os átomos de N, H e C, com as cargas calculadas usando o procedimento CHELPG¹³ no nível de teoria PBE0/LANL2DZ.

Pz = Pirazina.

A análise das ligações de hidrogênio devido a interações entre o complexo e a primeira camada de solvatação, foi feita utilizando a estrutura do complexo em fase gás, [Ru(NH₃)₅pz]²⁺, como soluto. Neste caso, a estrutura do complexo, com configuração d⁶ baixo spin (multiplicidade de spin sinpleto) foi obtida no nível DFT, usando vários funcionais, como mostra a tabela 5.2. Como será mostrado, o funcional que melhor descreveu os parâmetros geométricos do complexo foi o funcional híbrido de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE0)¹⁴. Os elétrons internos do caroço (1s, 2s, 2p, 3s, 3p e 3d) do Ru foram tratados com o potencial efetivo de Hay e Wadt (LANL2DZ)¹⁵, e os elétrons de valência (4s, 4p, 4d e 5s) foram incluídos explicitamente no cálculo, usando o conjunto de base associado double- ξ , que também foi usado para os átomos de N, H e C.

Para analisar o efeito do solvente nas transições MLCT, empregou-se o procedimento S-MC/QM. Neste trabalho foram selecionadas 87 configurações. As

moléculas do solvente foram introduzidas como cargas puntuais, devido a dificuldade apresentada quando da tentativa da introdução de moléculas do solvente explicitamente. Foram realizados cálculos para o espectro eletrônico, com todas as moléculas, na forma de cargas puntuais, incluídas utilizando a aproximação TD-DFT¹⁶⁻¹⁸, no nível de teoria BLYP/LANL2DZ. O funcional BLYP foi escolhido por apresentar, neste caso, resultados espectroscópicos em acordo com o experimental. Novamente, os cálculos DFT e TD-DFT foram feitos com o programa GAUSSIAN 03¹⁹. Os cálculos referentes à simulação foram feitos usando o programa DICE²⁰.

5.1.3 – Estrutura do Complexo

Para descrever a estrutura do complexo fez-se a otimização de sua estrutura em fase gás. Utilizou-se o nível de teoria DFT/LANL2DZ com os funcionais listados na tabela 5.2. Estes funcionais são bem conhecidos por fornecerem valores de parâmetros geométricos compatíveis com o valor experimental. Pela análise da tabela 5.2, e da figura 5.1, observamos que os diferentes funcionais utilizados, mostram que o complexo não apresenta uma forma geométrica regular, apresentando grandes desvios dos valores experimentais. Apenas o valor apresentado pelo funcional PBE0 mostrou ser compatível, entretanto, ainda não muito bom, comparado com o experimental. Assim, diante desta dificuldade, fizemos a otimização da estrutura do complexo usando o solvente dentro da aproximação PCM, com o raio da cavidade molecular obtido através do campo de força UFF. Como pode ser visto pelos resultados apresentados na tabela 5.2, estes tendem a melhorar bastante quando comparados com os experimentais. Em especial o funcional PBE0 continua apresentando um valor compatível e, agora, em completo acordo com os fornecidos pelos valores experimentais. Comparemos, por exemplo, os excelentes valores para as distâncias r_2 , r_3 , r_4 , r_5 e r_6 obtidos por este funcional (com o PCM), com os dados experimentais. Isto faz deste funcional o escolhido para a descrição dos parâmetros geométricos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}]^{2+}$. É importante salientar que foram utilizadas outras bases na tentativa

de descrever a geometria do íon complexo, entretanto, os valores obtidos apresentaram um acordo não muito bom comparado ao experimental.

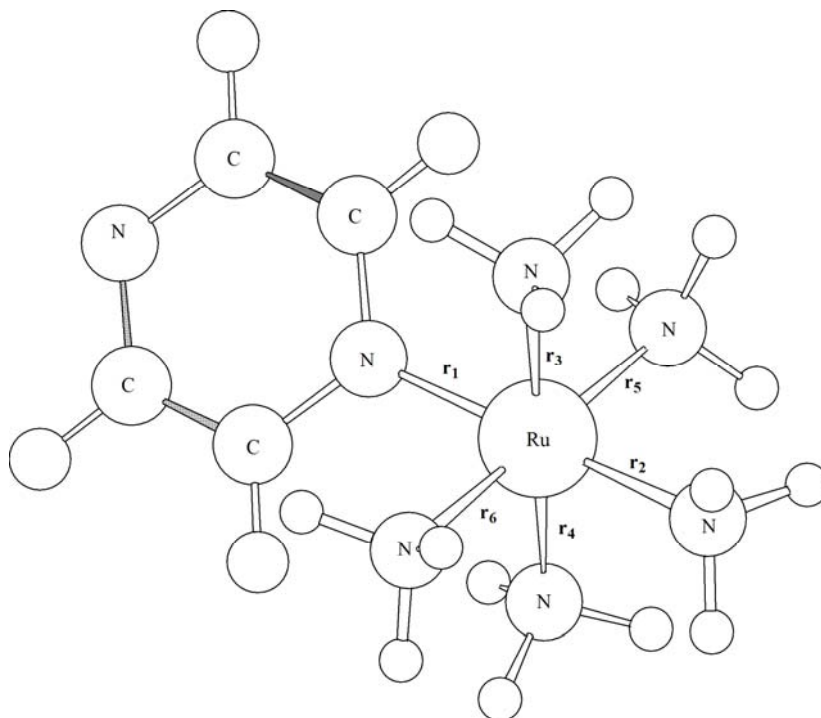


Figura 5.1: Estrutura otimizada do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$ em fase gás no nível de teoria PBE0/LANL2DZ.

Tabela 5.2: Valores dos parâmetros geométricos (em Å) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$ (ver figura 5.1) no nível DFT com diversos funcionais com as funções de base 6-31+G(d) para os átomos de N, H e C e LANL2DZ para o Ru.

| | r_1 | r_2 | r_3 | r_4 | r_5 | r_6 |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| BLYP | 2,108 [2,066] | 2,255 [2,212] | 2,219 [2,194] | 2,221 [2,195] | 2,219 [2,194] | 2,220 [2,195] |
| BP86 | 2,067 [2,026] | 2,221 [2,183] | 2,184 [2,162] | 2,185 [2,162] | 2,186 [2,163] | 2,184 [2,163] |
| B3LYP | 2,130 [2,090] | 2,227 [2,188] | 2,206 [2,184] | 2,206 [2,183] | 2,206 [2,184] | 2,288 [2,185] |
| B3LYP* | 2,140 [2,092] | 2,250 [2,219] | 2,227 [2,198] | 2,227 [2,204] | 2,226 [2,200] | 2,228 [2,202] |
| PBE0 | 2,093 [2,047] | 2,193 [2,163] | 2,172 [2,149] | 2,173 [2,150] | 2,173 [2,149] | 2,173 [2,151] |
| Exp. ^a | 2,006 | 2,166 | 2,151 | 2,145 | 2,165 | 2,149 |

^aValores obtidos por difração de raios-X (ref. 21).

Valores entre colchetes obtidos fazendo-se a otimização da estrutura na presença do solvente, dentro da aproximação PCM, com o raio da cavidade molecular obtido através do campo de força UFF¹⁷.

Pz = Pirazina.

5.1.4 – Aspectos Estruturais e Análise das Ligações de Hidrogênio Para o Complexo em Solução Aquosa

Para analisar as ligações de hidrogênio entre o complexo e a primeira camada de hidratação, utilizou-se o método de Monte Carlo usando a estrutura otimizada em fase gás. Esta foi então considerada como molécula do soluto. A estrutura otimizada do complexo de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$ obtida com nível de teoria PBE0/LANL2DZ para o complexo de spin baixo, d^6 é mostrada na figura 5.1. Para um intervalo de correlação de 800 passos foram geradas 87 configurações estatisticamente descorrelacionadas. Estas foram usadas para analisar as ligações de hidrogênio. Novamente, consideramos que a ligação de hidrogênio é formada quando a distância entre o próton-doador (D) para o próton-aceitador (A) é $R_{D-A} \leq 3.2 \text{ \AA}$, o ângulo $\Theta_{A-HD} \leq 30^\circ$ e a energia de ligação é $\geq 0.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Tais condições geométricas foram tomadas da distribuições radial e angular e o critério energético é tomado da distribuição da energia de pares, como discutido previamente²²⁻²⁶. Destas 87 configurações, para o complexo, encontrou-se 628 ligações de hidrogênio, sendo uma média de 7,22 ligações de hidrogênio por configuração. A energia média das ligações de hidrogênio computadas entre as moléculas de água da primeira camada de solvatação e o complexo foi de $-10,4 \pm 4.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. A figura 5.2 mostra uma representação de algumas configurações onde ocorre a formação de ligações de hidrogênio entre a molécula do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$ e moléculas de água da primeira camada de solvatação.

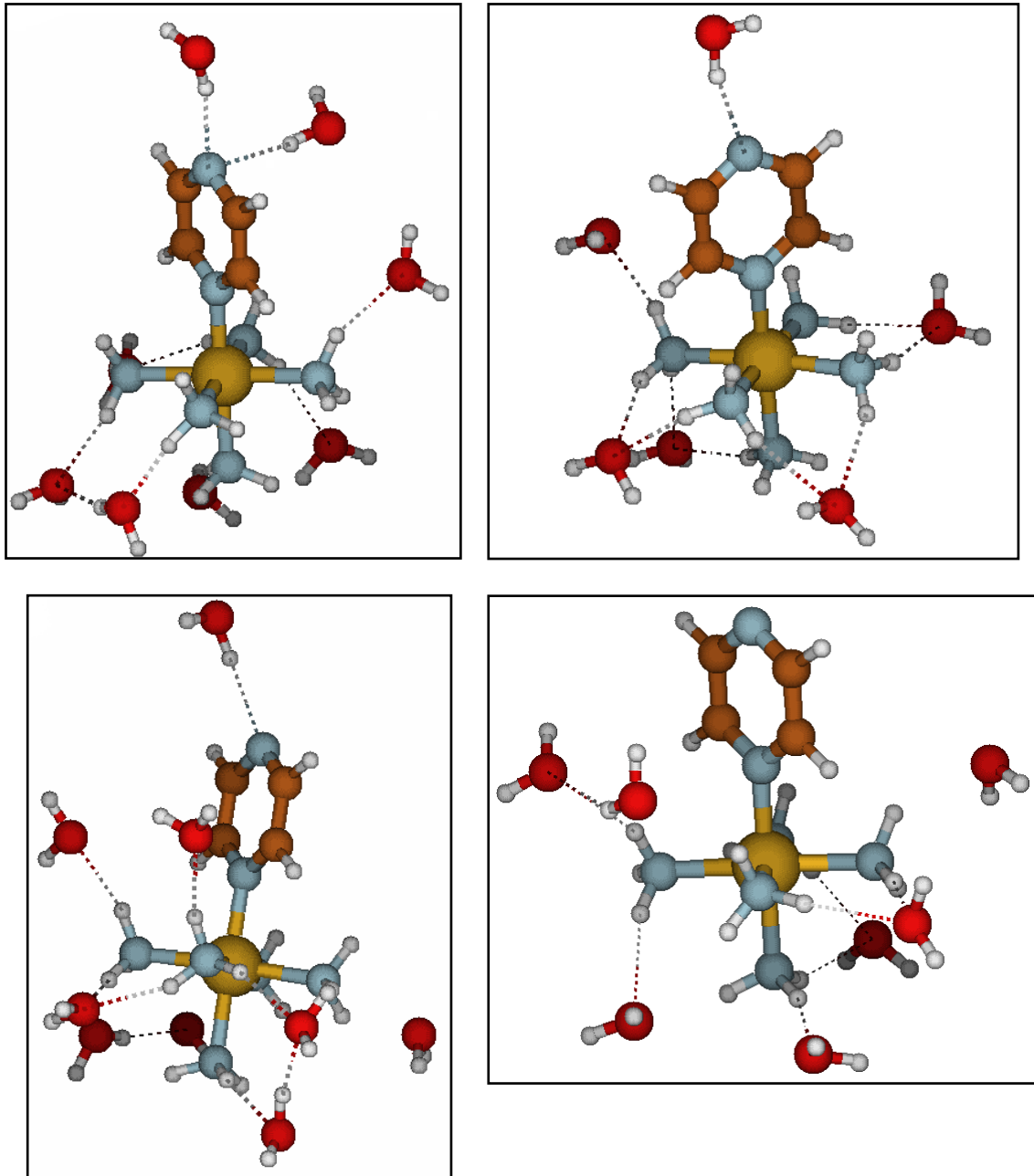


Figura 5.2: Representação de algumas estruturas mostrando as ligações de hidrogênio.

5.1.5 – Espectro Eletrônico

Uma característica dos complexos de rutênio é a forte transição de transferência de carga metal-ligante (MLCT), em que o elétron é naturalmente promovido do orbital d do metal a um orbital π^* do ligante. Assim, de acordo com a teoria do campo ligante, o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$ apresenta uma transição²⁷ $t_{2g} \rightarrow \pi^*$. Os espectros de absorção óptica em complexos de metais de transição $4d$, como o estudado neste trabalho, apresentam absorção óptica na região espectral visível. A atribuição experimental das bandas de absorção destes compostos é dificultada devido ao número de bandas (4 a 6) estarem sobrepostas²⁸⁻³⁰. Em geral, as transições presentes são as típicas para complexos de metais de transição, mas, neste trabalho, há particular interesse pelas transições MLCT porque, para o complexo sob estudo, as bandas referentes a essas transições se localizam na região espectral visível e têm intensidade alta.

A tabela 5.3 mostra o comportamento dos valores da banda de transição MLCT para alguns complexos de Ru^{2+} com ligantes nitrogenados.

Tabela 5.3: Comparação entre valores de MLCT (cm^{-1}) (experimentais e calculado) para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ (L= piridina, pirimidina, pirazina, amônia).

| | piridina | pirimidina | pirazina | amônia |
|---------------------|----------|------------|----------|--------|
| E_{MLCT}^a | 24.600 | 22.500 | 21.200 | 25.000 |

^aRef. 31. Valores experimentais observados para solução aquosa a 25 °C.

Estudos espectroscópicos experimentais na região do UV-Vis revelam uma banda de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT), com um máximo de absorção em 470 nm²⁷ para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$.

O espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pz}]^{2+}$ foi calculado utilizando sua estrutura otimizada em fase gás na presença do solvente via PCM no nível PBE0/LANL2DZ e avaliado com a aproximação TD-DFT, em nível de teoria BLYP/LANL2DZ, utilizando as 87 estruturas decorrelacionadas geradas pela simulação de Monte Carlo. Assim houve inclusão de efeitos de longa distância em ambas as

aproximações mediante o modelo contínuo polarizado (PCM), com o raio da cavidade molecular obtida através do campo de força UFF¹⁰.

Para os íons Fe^{2+} e Ni^{2+} , como observado no capítulo 4, o funcional utilizado para a otimização de seus complexos, B3LYP, foi o mesmo usado na obtenção do espectro eletrônico via aproximação TD-DFT. Aqui, para o caso do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}]^{2+}$, o funcional utilizado para a otimização de sua estrutura não foi o mesmo usado na obtenção do seu espectro eletrônico. Pela observação dos resultados da tabela 5.4 notamos que o funcional que apresentou melhor resultado para a descrição da transição de transferência de carga metal-ligante foi o funcional BLYP, uma vez que este aproxima-se do valor experimental para o valor desta transição (470 nm). Assim este foi o funcional escolhido para a obtenção do espectro eletrônico.

Outro ponto fundamental é o fato da necessidade de se utilizar os efeitos do meio solvente via PCM para o cálculo de TD-DFT do complexo, tanto da estrutura otimizada em fase gás, quanto da otimizada via PCM. A tabela 5.4 mostra-nos que quando este procedimento é levado em consideração para a estrutura otimizada via PCM, os resultados calculados tendem a se aproximar muito do valor experimental. Quando comparado com os efeitos do solvente nas transições $d \rightarrow d$ dos íons Fe^{2+} e Ni^{2+} em solução, este procedimento não foi importante, uma vez que suas transições são localizadas. Entretanto, para o estudo de complexos que apresentam bandas MLCT, com o intuito de se avaliar seu espectro eletrônico, torna-se necessário levar em consideração os efeitos do meio solvente tanto na otimização de sua estrutura quanto em cálculos via TD-DFT.

Tabela 5.4: Valores de energia calculados (cm^{-1}) via TD-DFT para a transição de transferência de carga-metal ligante para o íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}]^{2+}$, com diferentes funcionais.

| Funcionais | Geometria otimizada em fase gás | Geometria otimizada com PCM |
|---------------|---------------------------------|--------------------------------|
| B3LYP | 28.986 (345) [29.412 (340)] | 29.240 (342) [25.445 (393)] |
| B3LYP* | 29.412 (340) [26.525 (377)] | 23.866 (419) [25.510 (392)] |
| BLYP | 24.155 (414) [24.814 (403)] | 20.619 (485) [21.322 (469)] |
| BP86 | 25.773 (388) [26.809 (373)] | 20.492 (488) [21.598 (463)] |
| PBE0 | 30.488 (328) [30.769 (325)] | 30.864 (324) [28.169 (355)] |
| Experimental* | 21.277 (470) | |

Valores entre parênteses em nm.

Valores entre colchetes referem-se aos cálculos TD-DFT com inclusão dos efeitos do solvente via PCM.

*Vide ref. 27.

Pela análise da função de distribuição radial entre o complexo e água, considerando o centro de massa do soluto e as moléculas do solvente obtida da simulação em solução, observamos uma primeira camada de solvatação que começa em 3,350 Å, passa por um máximo em 4,650 Å e termina em 6,350 Å (vide figura 5.3), cuja integração fornece 28 moléculas de água. O espectro eletrônico foi então obtido mediante a inclusão destas 28 moléculas de água da primeira camada de solvatação como cargas pontuais.

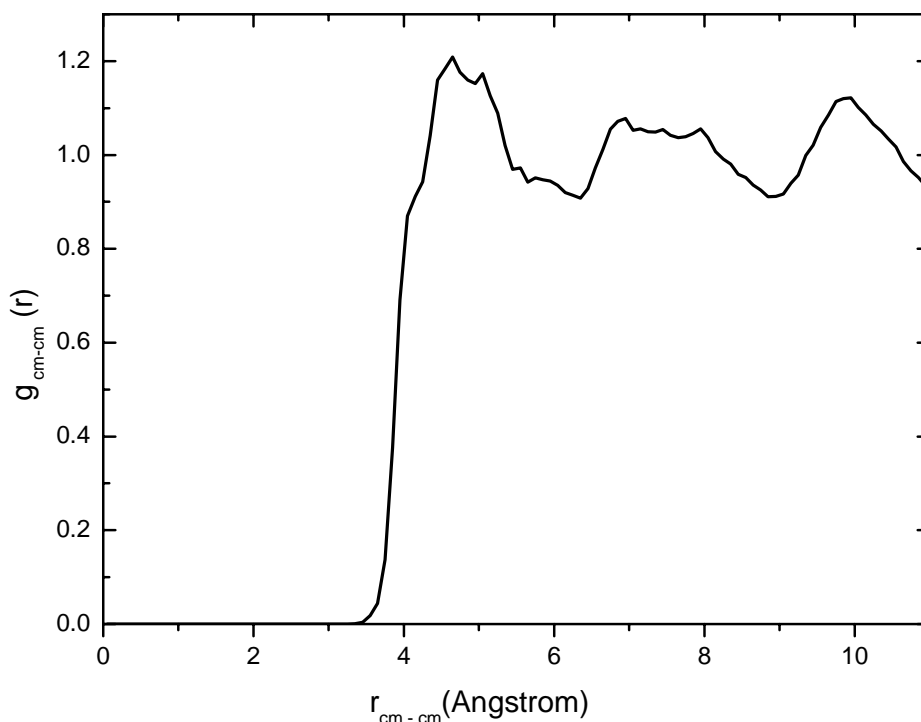


Figura 5.3: Função da distribuição radial do centro de massa do complexo.

Como pode ser observado da tabela 5.5, a energia da transição para a banda de transferência de carga metal-ligante do complexo em fase gás, 20.619 cm^{-1} (485 nm) é superestimada quando comparada ao valor experimental observado. Já, com a inclusão do PCM, notamos uma melhora significativa no valor calculado de 21.322 cm^{-1} (469 nm), que está em excelente acordo com o dado experimental. Isto justifica o fato de se utilizar efeitos do meio contínuo em complexos que apresentam MLCT.

Para o complexo em solução, utilizando as 28 moléculas de água da primeira camada de solvatação, os resultados computados também são satisfatórios. A média total das energias das transições eletrônicas apresentaram um valor de 22.124 cm^{-1} (452 nm), resultando num desvio de apenas 153 cm^{-1} , quando comparado com o valor experimental. Para um melhor refinamento, computamos a média dos valores de configurações que forneceram resultados mais próximos de 470 nm, obtendo um valor de 21.277 cm^{-1} (470 nm), que corresponde ao valor experimental, como observado da

tabela 5.5. Estes nossos resultados mostram que a inclusão de apenas a primeira camada de solvatação do complexo já é suficiente para obter o seu espectro eletrônico. Isto vem denotar também uma certa confiança e conforto nas aproximações feitas, bem como, excelente avaliação quanto à boa qualidade do potencial de interação modificado do campo de força UFF, como um meio de melhor refinamento, para íons de metais de transição quando em solução.

Tabela 5.5: Valores de energia calculados (cm^{-1}) via TD-DFT para a banda do visível da transição MLCT do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}]^{2+}$.

| Fase Gás | Líquido ^c | Experimental ^d |
|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| 20.619 (485) ^a | 22.124 \pm 556 (452 \pm 18) | 21.277 (470) |
| 21.322 (469) ^b | 21.277 \pm 1.000 (470 \pm 10) | |

^aFase gás otimizada no líquido com PCM no nível BLYP/LANL2DZ. Cálculos TD-DFT sem PCM.

^bFase gás otimizada no líquido com PCM no nível BLYP/LANL2DZ. Cálculos TD-DFT com PCM.

^cValores computados da média das 87 configurações descorrelacionadas do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Pz}]^{2+}$, usando a primeira camada de solvatação. Fase gás otimizada no líquido com PCM no nível de teoria BLYP/LANL2DZ. Primeiro valor refere-se à média geral e, o segundo, à média de configurações com valores próximos a 470 nm.

^dRef. 27.

Valores entre parênteses em nm.

5.2 - Conclusões

Neste trabalho, o método híbrido seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica (S-MC/MQ) foi utilizado para a investigação do efeito do solvente na transição de transferência de carga MLCT em água do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$.

Como extensão do procedimento proposto para os íons Fe^{2+} e Ni^{2+} , estudamos os efeitos do solvente em transições com transferência de carga envolvendo complexos de metais de transição, como é o caso do íon Ru^{2+} . Sabemos que tais transições são bem conhecidas por serem afetadas pela natureza e pelo número de moléculas solventes usadas no cálculo¹. Também, como corroborados pelos primeiros parágrafos, a aplicação dos parâmetros do potencial intemolecular do campo de força UFF modificado apresentou um excelente acordo estrutural com o experimental. A média de energia das ligações de hidrogênio computadas entre as moléculas de água coordenadas da primeira camada de solvatação e o complexo, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$, foi de $-10,4 \pm 4,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Aqui o espectro eletrônico foi avaliado via TD-DFT com o funcional BLYP apresentando melhores resultados. A estrutura geométrica do íon complexo foi descrita no nível de teoria DFT/PBE0, não mantendo a seqüência de se utilizar o mesmo funcional para a descrição dos parâmetros geométricos e a avaliação do espectro eletrônico, como mostrado para os casos dos íons Fe^{2+} e Ni^{2+} . Isto nos mostra que dependendo o sistema em estudo, há funcionais que melhor descrevem sua geometria, no nível DFT, entretanto, para cálculos de avaliação do espectro eletrônico deste sistema, via TD-DFT, pode-se escolher outros funcionais diferentes não sendo universal o fato da escolha da geometria está arraigado a escolha para o espectro eletrônico.

5.3 - Referências

1. Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Zelewesky, V. A.; *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85.
2. Gallori, E.; Vettori, C.; Alessio, E.; Vilchez, F. G.; Vilaplana, R.; Orioli, P.; Castini, A.; Messori, L., *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **2000**, 376, 156.
3. Messori, L.; Casini, A.; Vullo, D.; Haroutiunian, S. G.; Dalian, E. B.; Orioli, P., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 303, 283.
4. Frasca, D. R.; Clarke, M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8523.
5. Curtis, J. C.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 224.
6. Cacelli, I.; Ferretti, A., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 8583.
7. Pearl, G. M.; Zerner, M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 399.
8. Stavrev, K. K.; Zerner, M. C.; Meyer, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8684.
9. Aguilar, C. M.; De Almeida, W. B.; Rocha, W.R., *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 449, 144.
10. Rappé, A.K.; Casewit, C.J.; Colwell, K.S.; Goddard III, W.A.; Skiff, W.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10024.
11. Jorgensen, W.L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J.D.; Impey, R.W.; Klein, M., *J. Chem. Phys.*, **1983**, 79, 926.
12. Jorgensen, W.L.; Madura, J. D.; Swenson, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6638.
13. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B., *J. Comput. Chem.*, **1990**, 11, 361.
14. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865.
15. Hay, P.J.; Wadt, W.R., *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 270.
16. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, 454.
17. Casida, M.E.; Jamorski, C.; Casida, K.C.; Salahub, D.R., *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4439.
18. Stratmann, R.E.; Scuseria, G.E.; Frisch, M.J., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 8218.
19. Frisch, M.J. et al., *GAUSSIAN 03* (Revision B.0), Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
20. Coutinho, K.; Canuto, S., *DICE: A Monte Carlo Program for Liquid Simulation*, University of São Paulo, São Paulo, **1997**.

21. Gress, M. E.; Creutz, C.; Quicksall, C. O., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1522.
22. Georg, H.C.; Coutinho, K.; Canuto, S., *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 34507.
23. Coutinho, K.; Canuto, S., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2003**, 632, 235.
24. Canuto, S.; Coutinho, K.; Trzesniak, D., *Adv. Quantum Chem.*, **2002**, 41, 161.
25. Rivelino, R.; Coutinho, K.; Canuto, S., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 12317.
26. Rocha, W.R.; Martins, V.M.; Coutinho, K.; Canuto, S., *Theor. Chem. Acc.*, **2002**, 108, 31.
27. Zhang, L.-T.; Ondrechen, M. J., *Inorg. Chem. Acta*, 1994, 226, 43.
28. Borges, S. S. S.; Davanzo, C. U.; Castellano, E. E.; Z-Schpector, J.; Silva, S.; Franco, D. W., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2670.
29. Malouf, G.; Ford, P. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 99:22, 7213.
30. Tfouni, E., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 281.
31. Shin, Y. K.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C. Newton, M. D.; Sutin, N., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1104.

Considerações Finais

No presente trabalho estudou-se processos químicos de solvatação e efeitos do meio solvente em propriedades espectroscópicas e magnéticas dos íons Fe^{2+} , Ni^{2+} e do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$ em solução empregando métodos teóricos. A aproximação sequencial híbrida Monte Carlo/mecânica quântica (S-MC/QM) foi utilizada para investigar a influência do solvente nas transições $d \rightarrow d$ dos íons Fe^{2+} , Ni^{2+} em presença de solução aquosa, e, para o íon Ni^{2+} , em solução de amônia. Usamos a mesma aproximação avaliar os efeitos do solvente em transições de transferência de carga metal-ligante (MLCT) presente no complexo $[\text{Ru}(\text{pirazina})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. Fez-se posteriormente, uma análise das ligações de hidrogênio e das estruturas solvatadas formadas destes íons/complexo. Foi feita a simulação computacional utilizando um conjunto de parâmetros de Lennard-Jones para os íons metais de transição, desenvolvido por nós, mediante modificação dos termos não-ligados do campo de força UFF. Depois, investigou-se o espectro eletrônico dos íons/complexo das configurações assim formadas mediante o formalismo teórico da TD-DFT com o uso de vários funcionais de troca-correlação.

Assim, neste trabalho ficou mostrado que os parâmetros potenciais, que descrevem o potencial intermolecular, gerados para os íons de metais de transição são confiáveis e satisfatórios, uma vez que estão em bom acordo com os resultados experimentais. Tal procedimento pode ser estendido, podendo ser utilizado, portanto, para outros íons de metais de transição.

APÊNDICE A:

Dedução dos Parâmetros Modificados do Campo de Força UFF

Pela expressão geral do potencial de Lennard-Jones:

$$E_{vdW} = D_{LJ} \left\{ -2 \left[\frac{x_{LJ}}{x} \right]^6 + \left[\frac{x_{LJ}}{x} \right]^{12} \right\} \quad (\text{i})$$

Podemos escrever:

$$\left[D \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2D \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{ii})$$
$$\left[\left(\frac{B}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{A}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

(iii)

Igualando os termos de expoentes iguais de (iii) e (ii);

$$\left(\frac{B}{r_{ij}} \right)^{12} = D \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12}$$
$$\left(\frac{A}{r_{ij}} \right)^6 = 2D \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6$$

Após uma pequena manipulação algébrica, encontramos:

$$B = \sigma_{ij} (D)^{\frac{1}{12}} \quad (\text{iv})$$

$$A = (2D)^{\frac{1}{6}} (\sigma_{ij}) \quad (\text{v})$$

onde D (kcal.mol^{-1}) e σ_{ij} (\AA) são os parâmetros do campo de força universal UFF.

Levando estes em:

$$4\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} = \left(\frac{B}{r}\right)^{12}$$
$$4\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 = \left(\frac{A}{r}\right)^6$$

Encontramos os novos parâmetros modificados para as simulações realizadas:

$$\sigma = \frac{B^2}{A} \quad \text{e} \quad \varepsilon = \frac{A^6}{4\sigma^6}$$

Para o íon Fe^{2+} temos:

* Parâmetros do campo de força universal (UFF):

$$\sigma_{ij} = 2.912 \text{ \AA}$$

$$D = 0,013 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

* Parâmetros do campo de força universal (UFF) modificado usados na simulação:

$$\sigma = 2,594297 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon = 0,013 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Para o íon Ni^{2+} temos:

* Parâmetros do campo de força universal (UFF):

$$\sigma_{ij} = 2.834 \text{ \AA}$$

$$D = 0,015 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

* Parâmetros do campo de força universal (UFF) modificado usados na simulação:

$$\sigma = 2,524806967 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon = 0,015 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Para o íon Ru^{2+} temos:

* Parâmetros do campo de força universal (UFF):

$$\sigma_{ij} = 2.963 \text{ \AA}$$

$$D = 0,056 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

* Parâmetros do campo de força universal (UFF) modificado usados na simulação:

$$\sigma = 2,6397329 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon = 0,056 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

APÊNDICE B:

Produção Científica Referente ao período

06/2006 – 06/2008

B – 1: Artigos Publicados:

The electronic spectrum of Fe²⁺ ion in aqueous solution: A sequential Monte Carlo/quantum mechanical study.

Charles M. Aguilar, Wagner B. De Almeida e Willian R. Rocha.

Chemical Physics Letters, **2007**, 449, 144–148.

B - 2:

Solvation and Electronic Spectrum of Ni²⁺ Ion in Aqueous and Ammonia Solutions: A Sequential Monte Carlo/TD-DFT Study.

Charles M. Aguilar, Wagner B. De Almeida e Willian R. Rocha.

Chemical Physics, **2008**, 353, 66-72 .

B – 3: Participação em Eventos:

i) XXI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, com apresentação de pôster e comunicação oral:

“Efeitos do solvente sobre o espectro eletrônico de íons metálicos em solução utilizando simulação híbrida (S-MC/MQ)”.

ii) **XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, apresentação de pôster.**