Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Efeitos de estado sólido e ligações de hidrogênio sobre o gradiente de campo elétrico no núcleo no imidazol

Marcos Brown Gonçalves

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Helena Maria Petrilli

Comissão examinadora:

Profa. Dra. Helena Maria Petrilli (IFUSP)

Prof. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (IFUSP)

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão (UNICAMP)

São Paulo

2006

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

Gonçalves, Marcos Brown
Efeitos de estado sólido e ligações de hidrogênio sobre o gradiente de campo elétrico no núcleo no imidazol
São Paulo, 2006.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física, Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Profa. Dra. Petrilli, Helena Maria

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Física da matéria condensada; 2. Física do estado sólido; 3. Propriedade dos sólidos.

USP/IF/SBI-070/2006

Agradecimentos

Aos meus pais Claudio e Leslie pelo apoio e amor. Aos meus irmãos Ricardo, Sérgio e Cinthia. A minha Eliane pelo incentivo, amor, companheirismo e paciência nesses momentos finais de mestrado.

Agradeço em especial à professora Helena Petrilli por toda a paciência em entender as dificuldades iniciais quando não podia me dedicar integralmente ao estudo. Por todo o empenho e principalmente pela amizade e motivação. Agradeço também imensamente à professora Marília J. Caldas que me recebeu no grupo Nanomol, depois de anos afastado do IF e à professora Maria Cristina pela ajuda em diversos momentos.

Aos colegas do IF, DFMT e grupo Nanomol pelas discussões e amizade: Benê, Marcelo Garcia, Marcelo Santos, Marcelo Silva, Liliana, Henadi, Rodrigo, Regina, Giro, Sandro, Thaciana, Ferenc, Sandra, Marisa, Rosana e Marcos; e ao Marcelo Pires que me auxiliou na procura pelo grupo.

Aos colegas das empresas Telcom, Primesys e CPM que ajudaram muito quando precisava sair mais cedo, chegar mais tarde: Ricardo Luisão, JR, Naka, Lelo, Luis Naga, Luana, Luis Proshaska, Yama, Rodrigão, Pexe e, especialmente, ao Ricardo Stefano (Garrafa); e a Telcom pelo suporte financeiro durante o período de mestrado.

Este trabalho foi desenvolvido dentro do projeto "Institutos do Milênio" - IMMP, e dentro do acordo bilateral CNPq/CNR 690131/02-0. Utilizou as facilidades computacionais disponíveis no LCCA da USP e recursos disponibilizados pela FAPESP dentro do grupo Nanomol.

Resumo

Estudamos as propriedades eletrônicas, estruturais e hiperfinas, nos sítios de nitrogênio, para o composto imidazol nas fases gasosa e sólida. Utilizamos o método PAW que é um método *ab initio all-electron*, dentro da Teoria do Funcional da Densidade, através do código computacional CP-PAW. Nossos valores, tanto para a fase gasosa quanto para a fase cristalina do gradiente de campo elétrico no núcleo, de freqüência de acoplamento quadrupolar (ν) e parâmetro de assimetria (η) estão em ótima concordância com os resultados experimentais da literatura e são os primeiros resultados obtidos, por método *ab initio* no espaço recíproco, para os átomos de nitrogênio no imidazol cristalino. Utilizamos resultados da literatura e também aqui calculados para estudar a tendência de comportamento tanto de ν quanto de η, para diferentes meros (um, dois, três, cadeia infinita) e cristal investigando, assim, a estreita influência das ligações de hidrogênio sobre os valores do Gradiente de Campo Elétrico nos núcleos de nitrogênio.

Abstract

Here we study structural, electronic and hyperfine properties at the Nitrogen sites in imidazole in the gas and the crystal phases. We use the PAW method which is an ab initio all electron method in the framework of the Density Functional Theory, as embodied in the computer code CP-PAW. The results for quadrupole coupling (ν) and asymmetry parameter (η) at the gas and at the crystal phases are in excellent agreement with the experimental values in the literature. This is the first time that such calculations are performed for the crystalline imidazole through a reciprocal space approach. We also study the behavior of both ν and η trends studing diferent meres (one, two, three and infinite chain) and cristal to investigate the influence of hydrogen bonding on the Electric Field Gradient at the nucleus.

Sumário

1 Introdução **2**

2 Método Computacional **7**

2.1 Teoria do Funcional da Densidade 8

2.2 O Método PAW 10

2.2.1 Funções de Base 12

2.2.2 Valores Esperados 15

2.3 Dinâmica Molecular *Ab initio* de Car e Parrinello 17

3 Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo **21**

3.1 Cálculo do GCE através do Método PAW 26

4 Estudo do Imidazol **28**

4.1 Molécula Isolada 28

4.2 Estrutura Cristalina do Imidazol 30

4.3 Ligações de Hidrogênio no Cristal 33

4.4 Interação entre Cadeias 35

4.5 Estudos Anteriores 37

5 Resultados para o Imidazol: da Molécula ao Cristal **42**

5.1 Sistemas Estudados 42

5.1.1 Propriedades Estruturais 44

5.1.2 Propriedades Eletrônicas e GCE 59
5.2 Análise das Densidades de Estado 77
5.3 Discussão dos Resultados 81

6 Conclusões **88**

A Operador de Transformação **90**

B Detalhes Técnicos **94**
B.1 Testes de Convergência 94

Referências Bibliográficas **100**

Capítulo 1

Introdução

O imidazol é um composto heterocíclico de grande importância em bioquímica, principalmente por ser constituinte do aminoácido semi-essencial histidina (Figura 1.1a), mas também por fazer parte de diversas moléculas biologicamente importantes como a molécula de histamina (importante vaso dilatador) [1]. O imidazol é um composto quimicamente ativo, tendo caráter básico, dado pelo nitrogênio do grupo funcional imina e ácido fraco, dado pelo nitrogênio do grupo funcional amina[1] (Figura 1.1b). Em meio biológico, tem a função de realizar trocas eletrônicas, como transporte de prótons em meio líquido [1] e contribui no processo de catálise bioquímica [1]. Formado por três átomos de carbono, quatro átomos de hidrogênio e dois átomos de nitrogênio. Cada átomo de nitrogênio tem características particulares relacionadas a seus pares isolados (*lone-pairs*), que não estão envolvidos em cadeias peptídicas, estando disponíveis para ligações. Assim como os aminoácidos cisteína, ácido aspártico e ácido glutâmico, o sítio ativo da histidina, o imidazol, tem característica de se ligar a íons metálicos, como por exemplo nas cupredoxinas [2] ou na família das globinas como a hemoglobina e a mioglobina [3]. A natureza destas ligações, e suas funções, ainda é alvo de intenso estudo por pesquisadores em diversas áreas [4, 5]. Em particular, nossa

[1]Os estudos no presente trabalho serão realizados para os respectivos nitrogênios dos grupos funcionais amina e imina.

atenção para este problema se deve sobretudo ao renovado interesse suscitado pela possível exploração de sistemas biológicos que possam ser interconectados a nanocontatos metálicos, visando aplicações em nanoeletrônica [6].

O imidazol é estudado em fase gasosa [7] e sólida [8, 9, 10] pelo menos desde 1969. Em fase gasosa, tem sua estrutura determinada por espectroscopia de microondas e na fase cristalina por espectroscopia de raios-X e difração de nêutrons. A estabilidade do anel é dada pelo caráter aromático devido aos orbitais π perpendiculares ao plano do imidazol.

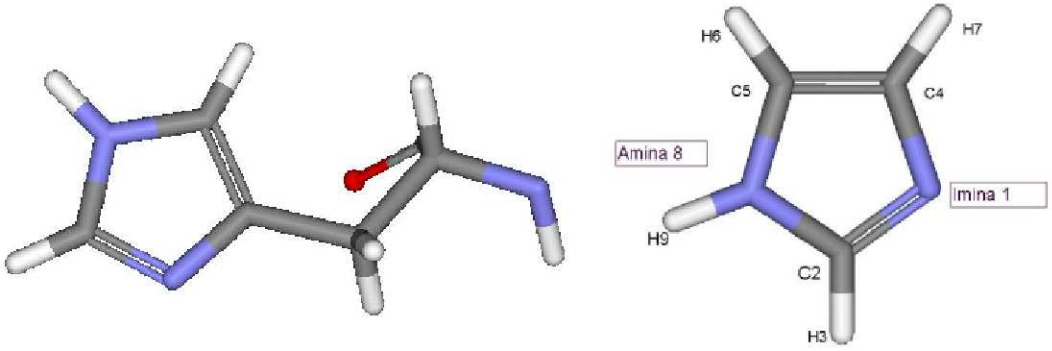

Figura 1.1: *Representação esquemática do aminoácido histidina (esquerda) e seu centro ativo imidazol (direita).*

Nem sempre a compreensão da estrutura eletrônica ao redor de um dado sítio é factível. No caso de uma proteína, há diversas estruturas participando ativamente de uma troca eletrônica; em um semicondutor, uma impureza adicionada, torna seu comportamento eletrônico diferenciado e a interação junto aos sítios vizinhos trás informações vitais à compreensão dos fenômenos envolvidos. O Gradiente de Campo Elétrico (GCE) no núcleo tem a característica de elucidar o ambiente químico próximo a um determinado sítio [11]. Entre as técnicas espectroscópicas com as quais podemos inferir o GCE podemos citar as de ressonância magnética (RM) tais como: *Electron Nuclear Double Resonance* (ENDOR), *Electron Spin Echo Envelope Modulation* (ESEEM), *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) e *Nuclear Quadrupole Resonance* (NQR). Para os sistemas moleculares utiliza-se a espectroscopia de microondas

(MW). Seus espectros fornecem dados sobre o GCE no núcleo e, em sistemas complexos como enzimas ou metalo proteínas, as ligações envolvidas na vizinhança de um metal de transição são mais sensíveis às técnicas de RM [6]. Em muitos casos, a informação sobre o GCE inferido da medida da interação de quadrupolo elétrico nuclear é a única informação experimental possível sobre uma dada distância de ligação ou entre quais sítios esta ligação ocorre, já que técnicas cristalográficas muitas vezes não tem tal precisão ou aplicabilidade. O GCE é um tensor simétrico (dado pela construção da segunda derivada do potencial elétrico) que possui cinco componentes independentes que dão informações sobre a direção do sistema de eixos, a componente de maior variação do campo elétrico (gradiente) e o seu grau de assimetria [12]. Assim podemos conhecer o ambiente químico próximo a um sítio e interpretar sua localização e características.

Para o estado gasoso, os valores teóricos apresentados na literatura para o GCE nos átomos de nitrogênio do imidazol estão em boa concordância com os experimentais [13]. Já para a fase cristalina, os resultados teóricos da literatura não apresentam valores precisos para o GCE, além de utilizarem aglomerados moleculares como trímeros e octômeros [4, 13] para reproduzir o ambiente cristalino, utilizando interações somente entre primeiros e segundos vizinhos. Assim, por meio de métodos parametrizados (como por exemplo, simulando o efeito do sólido através de um modelo de cargas pontuais) obtém-se resultados em melhor acordo com os experimentais ou tendências de comportamento do GCE.

A diferença entre os valores medidos para o GCE no imidazol cristalino e os teóricos encontrados na literatura [4, 13], deve estar relacionada aos efeitos de rede cristalina e, mais especificamente no imidazol, às ligações de hidrogênio (LHs), que não são adequadamente descritas nos cálculos existentes na literatura [4, 13]. Na fase cristalina, as ligações de hidrogênio são classificadas de LH fortes [4] a moderadas [14]. Os átomos de nitrogênio da amina e da imina têm características estruturais bastante semelhantes [15] mas não são semelhantes eletronicamente, isto é, têm diferentes estruturas eletrônicas locais e, como conseqüência, diferentes GCEs. Estas LHs, características do imidazol cristalino, vêm sendo

estudadas por diversos pesquisadores, verificando a possível condução eletrônica em formas correlatas do imidazol [16, 17][2].

Com o objetivo de interpretar e entender as propriedades do imidazol em fase molecular e cristalina, estudamos aqui propriedades estruturais, eletrônicas e, em particular o GCE, utilizando um método de cálculo de estrutura eletrônica que se constitui no "estado da arte" para este tipo de abordagem. Métodos *ab initio* dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) tiveram um grande avanço nos últimos 20 anos devido a rápida melhora na capacidade computacional e junto a isto, o desenvolvimento de novos métodos de cálculo numérico que inovaram a solução da equação de Kohn Sham (KS) (equação de Schrödinger (ES) para partícula única para problemas com muitos sítios). Hoje, sistemas complexos podem ser estudados com alto grau de precisão. Cristais infinitos, com células unitárias com mais de cem átomos, podem ser estudados sem a necessidade de resolver as equações de KS integralmente [18]. Dentro da enorme gama de abordagens, buscamos uma metodologia que pudesse calcular com precisão e em pé de igualdade as propriedades, tanto para um sistema molecular, como para um cristal infinito. Além disso, para a interpretação de quantidades hiperfinas como o GCE, é fundamental ter um método de cálculo de função de onda *all-electron* (AE) [19]. Assim, escolhemos dentro da DFT, métodos de primeiros princípios (*ab-initio*) e a implementação foi realizada com o código CP-PAW que tem em sua descrição a função de onda AE. O método PAW utiliza a abordagem das ondas *augmented* ("aumentadas") originadas pelo APW (*augmented plane waves*) [20]. Sua fiel descrição dos orbitais atômicos na região próxima ao núcleo e o uso de ondas planas que permite uma boa descrição da região entre os átomos, torna eficiente e preciso o cálculo utilizando a abordagem de funções periódicas de Bloch para sistemas cristalinos, além da possibilidade de estudar sistemas isolados como moléculas [21].

A motivação inicial deste trabalho veio, basicamente, do estudo de problemas relacionados a dois sistemas envolvendo metalo proteínas: a azurina [6] e a hemoglobina/mioglobina [3]. A

[2]Este assunto ainda é bastante controvertido, não havendo consenso sobre a viabilidade da condução eletrônica através das cadeias de moléculas de imidazol e derivados.

azurina é uma proteína encontrada em bactérias desnitrificantes que tem como característica o transporte eletrônico através de uma reação de óxido redução. O imidazol, neste contexto, é parte da histidina, e faz ligação com o íon de Cu via par isolado do nitrogênio da imina. A importância do presente estudo veio da necessidade de conhecer as ligações com o Cu por técnicas experimentais que permitem inferir o GCE nos sítios de nitrogênio. A motivação sobre as globinas se originou na colaboração com o Prof. Dr. Oleg Poleshuk, da Universidade de Tomsk na Rússia, no estudo de um problema semelhante ao da azurina, envolvendo porém a interação do imidazol com o íon de Fe.

Neste trabalho nos propomos a estudar o cristal de imidazol incluindo de forma correta as contribuições da rede cristalina que (do nosso conhecimento) nunca foram tratadas por métodos *ab initio* analisando o GCE. Além disso realizamos de maneira sistemática estudos da molécula isolada, de aglomerados moleculares unidos por LH, tais como o dímero, o trímero e a cadeia infinita até chegar ao cristal infinito, compreendendo as modificações na estrutura eletrônica e nos valores do GCE em cada etapa.

Capítulo 2

Método Computacional

Neste capítulo vamos descrever, de maneira resumida, a metodologia teórica deste trabalho. Utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [18] dentro do esquema de Kohn-Sham conforme implementado no código computacional CP-PAW [22]. A função de onda no método PAW tem a descrição de função de onda total *all electron* (AE) constituída por uma base mista composta por ondas parciais (ondas localizadas) e ondas planas. Esta função de onda AE tem fornecido uma excelente descrição da geometria de equilíbrio e observáveis como o Gradiente de Campo Elétrico (GCE) no núcleo, grandeza que estudamos no presente trabalho. No PAW as equações Kohn-Sham são resolvidas através da abordagem de Car-Parrinello [23], que transforma o problema de obtenção da estrutura eletrônica e geometria de equilíbrio em um único problema que é tratado através das equações de movimento de Newton [23].

O cálculo de estrutura eletrônica consiste em resolver a Equação de Schrödinger (ES) independente do tempo

$$\hat{H} \left|\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\right\rangle = E_n \left|\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})\right\rangle \tag{2.1}$$

onde Ψ é a função de onda para n estados eletrônicos do sistema que depende das coordenadas eletrônicas ($\mathbf{r}$) e nucleares ($\mathbf{R}$).

Este problema é extremamente complicado e necessita simplificações. Isto se faz, usualmente, através da aproximação de Born-Oppenheimer [24], que separa a equação de Schödinger em uma equação eletrônica e uma equação para o movimento nuclear. Note-se que, o movimento nuclear ocorre num potencial efetivo que é a energia eletrônica [24].

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

Hohenberg e Kohn em 1964 [25] e Kohn e Sham de 1965 [26] apresentaram uma formulação para o problema da estrutura eletrônica, utilizando ao invés da função de onda a densidade eletrônica ($n(\mathbf{r})$). As aproximações de Kohn-Sham propõem a transformação de um problema de N partículas interagentes (3N variáveis) em um problema de uma partícula (3 variáveis), para um potencial efetivo (v_{KS}).

Na formulação de Kohn e Sham (KS) temos de resolver as assim chamadas equações de KS (em unidades atômicas - Hartree)

$$H_{KS}\psi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}([n(\mathbf{r}))]\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i(\mathbf{r}).\psi_i(\mathbf{r}) \tag{2.2}$$

onde ψ_i são chamados de orbitais de KS, sendo $n(r) = \sum_{i=1}^{N} |\psi|_i^2$ e admitimos que não haja variação do número total de partículas $N = \int n(\mathbf{r})d^3r$. As Equações (2.2) formam um conjunto de equações do tipo Schrödinger para partícula única, com o potencial v_{KS} dado por $v_{KS}[n(\mathbf{r})] = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}[n(\mathbf{r})]$ onde $v(\mathbf{r})$ é o potencial externo (interação elétrons-íons), $v_H(\mathbf{r})$ é o potencial de Hartree para interação elétron-elétron e $v_{xc}[n(r)] = {}^{\delta E_{xc}[n]}/_{\delta n}$ é o potencial de troca e correlação.

A energia total de KS é dada por

$$E_{KS}[n] = -1/2\sum_{i=1}^{N}\int \psi_i^*\nabla^2\psi_i d^3r + 1/2\iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|}d^3r d^3r' + E_{xc}[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \tag{2.3}$$

Aqui, o primeiro termo é a energia cinética para os elétrons não interagentes, o segundo a energia de Hartree, o terceiro o funcional energia de troca e correlação e o último a energia dada pelo potencial externo. A minimização do funcional (2.3) em relação a $n(\mathbf{r})$ para um número fixo de elétrons gera as equações de KS (2.2) [18, 27].

A soluções das Equações (2.2) podem ser obtidas através de um processo autoconsistente: com uma densidade de carga inicial, obtemos o potencial v_{KS} através da equação de Poison ($\nabla^2 v_{KS} = 4\pi n(\mathbf{r})$). Com o potencial podemos calcular os autovalores e autovetores de (2.2). Com a autofunção, recalculamos a densidade e assim continuamos o cálculo até a autoconsistência, isto é, até que a densidade ou potencial (dependendo do método adotado) de entrada seja igual ao de saída dentro de uma dada tolerância e assim obtemos os autovalores e as autofunções de KS.

Há diversas abordagens na literatura para tratar o potencial de troca e correlação, que carrega toda a informação da interação eletrônica de muitos corpos. A grande maioria vem da aproximação original LDA (Local Density Approximation) que mapeia a densidade a partir de uma densidade eletrônica de um gás de elétrons homogêneo [18]. Neste trabalho, optamos por utilizar a chamada GGA (Generalized Gradient Approximation - Perdew-Burke-Ernzerhof [18]) que utiliza a densidade eletrônica e o gradiente da densidade para uma para uma densidade de carga [27].

2.2 O Método PAW

No presente trabalho utilizamos dentro da DFT o método PAW (Projector Augmented Waves) [22]. A base formal do PAW está nos métodos iniciados pelo APW (Augmented Plane Waves) [20] e seus sucessores lineares como o LAPW (Linearized Augmented Plane Waves) [20]. Nestes formalismos, que aqui designaremos por AW, o espaço é dividido em duas regiões como mostra a Figura 2.1. A região Ω, próxima a um dado núcleo, é chamada de região de *augmentation*, onde a função de onda oscila fortemente pela presença do núcleo. Para descrever esta característica nodal é conveniente a utilização de bases localizadas do tipo atômicas, tais como ondas parciais (produto de uma função radial por harmônicos esféricos). Na região entre os núcleos, chamada de intersticial, as funções de onda variam mais suavemente e é onde ocorrem mais efetivamente as ligações químicas. Por este motivo, qualquer alteração no ambiente químico irá deformar as funções de onda nesta região. Nesta região é adequado o uso de uma expansão em ondas planas.

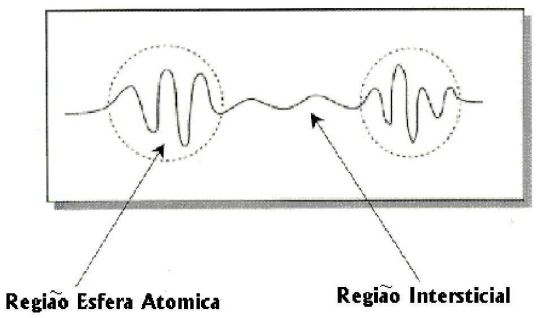

Figura 2.1: *Representação esquemática de dois átomos ligados. As regiões no interior das esferas Ω são as chamadas de augmentation, onde a função de onda varia rapidamente devido ao forte potencial nuclear. Fora das esferas temos a região intersticial com funções de onda mais suaves.*

No estudo de sistemas periódicos, o potencial tem a característica $V(\mathbf{r})=V(\mathbf{r}+\mathbf{R})$, onde $\mathbf{r}$ é um vetor dentro da célula unitária e $\mathbf{R}$ um vetor de translação da rede [28]. As soluções das equações de KS (Equação 2.2) para este tipo de potencial são ondas planas, uma vez

que ondas planas formam um conjunto completo ortonormal (e que a utilização desta base está fundamentalmente ligada à geração de periodicidade [29]). Poderíamos pensar então em tratar o problema do sólido somente através de ondas planas; mas próximo aos núcleos, o número de ondas planas necessárias para reproduzir as oscilações das funções de onda inviabiliza, em geral, a utilização desta base. Assim, o "método do pseudopotencial" (PP) [30] foi introduzido, na literatura, com o objetivo de simplificar o problema, ao substituir as funções de onda nas regiões próximas aos núcleos, por funções suaves sem nós, soluções obtidas utilizando um potencial efetivo ao invés do abrupto potencial real. O principal ganho do uso do PP é a redução do custo computacional uma vez que o grande número de ondas planas, necessárias para descrever as funções, do tipo atômicas na região que corresponde à região de Ω[1] no contexto das abordagens AW não é calculada.

Os métodos PP são muito eficientes e rápidos computacionalmente, mas falham na má descrição de grandezas que necessitam informações da região próxima ao núcleo (como é o caso de quantidades hiperfinas), já que esta foi suprimida pelo pseudopotencial. Além disso, existe o problema da transferibilidade do pseudopotencial. As pseudofunções são obtidas a partir das funções atômicas, nem sempre correspondendo à mesma situação em uma molécula ou cristal[2].

Aspectos importantes tanto nos métodos PP quanto nos AW são a escolha de Ω, para cada átomo e o casamento contínuo e diferenciável das funções de onda dentro e fora de Ω [20]. No PP este casamento é facilitado, entretanto nos métodos AW o casamento de funções

[1]Uma confusão que pode vir sobre a nomenclatura da literatura, é que no PAW segundo a designação usual, elétrons de caroço são os das camadas mais internas, como os da camada 1s atômica e estão quase na sua totalidade dentro da região de Ω; os elétrons de valência também podem ser encontrados dentro de Ω. Nos métodos de pseudopotencial, é chamada região de "core" a região que engloba tanto os elétrons de caroço (na descrição usual) quanto os elétrons de valência dentro de uma dada região próxima ao núcleo.

[2]O PAW também calcula funções de onda parciais através de orbitais atômicos para os elétrons de valência e de caroço (Seção 2.3.3), mas para os elétrons de valência dentro de Ω estas funções são determinadas através de um processo auto-consistente.

tão distintas como orbitais atômicos e ondas planas, na fronteira de Ω, é bastante custoso computacionalmente. No caso do PAW, o raio de Ω é dado por $3.4r_{cv} - 0.1$ [22] onde r_{cv} é o raio covalente para cada átomo; o determinante para esta escolha é que, na rede radial, a partir deste valor não haja mais "nós" da função de onda. O casamento no raio de Ω no PAW, se dá através de funções projetoras ou projetores (que serão apresentadas na próxima seção) [22].

O PAW tem como característica, combinar as vantagens das abordagens AW, que utilizam bases do tipo atômicas dentro de Ω e ondas planas na região intersticial, e a abordagem do PP, através de suas pseudo funções (funções auxiliares). Aqui as funções são calculadas durante o ciclo autoconsistente, e os projetores e as ondas parciais, uma vez calculados, não variam mais no decorrer do cálculo[3] [22].

2.2.1 Funções de Base

O PAW é um método de primeiros princípios (*ab-initio*) dentro do esquema de Kohn-Sham da DFT que descreve a função de onda *all electron - AE*. O método descreve as funções de onda de todos os elétrons constituintes do sistema, isto é, elétrons de valência e elétrons de caroço (que são tratados em separado com toda a sua característica nodal). Abordaremos primeiro o tratamento dos elétrons de valência e mais adiante os elétrons de caroço[4].

A função AE no método PAW é dada por

$$|\psi_n\rangle = \left|\tilde{\psi_n}\right\rangle + \sum_i \left\langle \tilde{p}_i \left| \tilde{\psi_n} \right\rangle \left(|\phi_i\rangle - \left|\tilde{\phi}_i\right\rangle \right) \right. \tag{2.4}$$

[3]Esta abordagem aumenta a eficiência computacional em relação aos métodos AW, e portanto o PAW é um método *all-electron* mas com o custo computacional próximo ao PP [22].

[4]Os elétrons de caroço são mais simples de tratar que os de valência porque estão em camadas fechadas e suas funções de onda não são encontradas na vizinhança de outros átomos, portanto pouco participam das ligações químicas. O PAW implementa a aproximação de "caroço congelado".

que é uma função de onda de KS designada pelo índice n. O índice i se extende sobre os sítios atômicos R, os índices l e m de momento angular por sítio e o número de ondas parciais por momento angular por sítio. Por simplicidade, o índice n será omitido nas expressões que seguem.

Estes termos tem características e funções particulares. O primeiro termo, chamado de função de onda auxiliar ($\left|\tilde{\psi}\right\rangle$) [5], é idêntico à função de onda AE fora de Ω (Figura 2.2)

$$|\psi\rangle = \left|\tilde{\psi}\right\rangle \qquad \text{(Fora de } \Omega\text{)} \tag{2.5}$$

O segundo termo de (2.4) é constituído por funções de ondas parciais ($|\phi_i\rangle$), soluções da Equação de Schrödinger para o átomo isolado, dado por uma função radial multiplicada por harmônicos esféricos $|\phi_i\rangle = R_{nl}(\mathbf{r})\, Y_{lm}$; projetores ou funções projetoras ($|\tilde{p}_i\rangle$) dentro de Ω e que diferem para cada sítio atômico R. Este segundo termo é idêntico à função AE dentro de Ω (Figura 2.2)

$$|\psi\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \left\langle \tilde{p}_i \middle| \tilde{\psi} \right\rangle \quad \text{(Dentro de } \Omega\text{)} \tag{2.6}$$

O terceiro termo tem a função de cancelar a função auxiliar ($\left|\tilde{\psi}\right\rangle$) dentro de Ω e a contribuição das ondas parciais ($|\phi_i\rangle$) fora de Ω (Figura 2.2).

A estrutura da base do PAW está nestas três contribuições e a maneira como as funções se combinam na fronteira de Ω trás um relevante ganho computacional em relação aos demais métodos AW sem a perda de informações[31].

[5] Utilizaremos aqui, a notação e a nomenclatura do trabalho de Peter Blöchl publicado em 2002 [31], onde por exemplo a "pseudo função" é chamada de "função auxiliar".

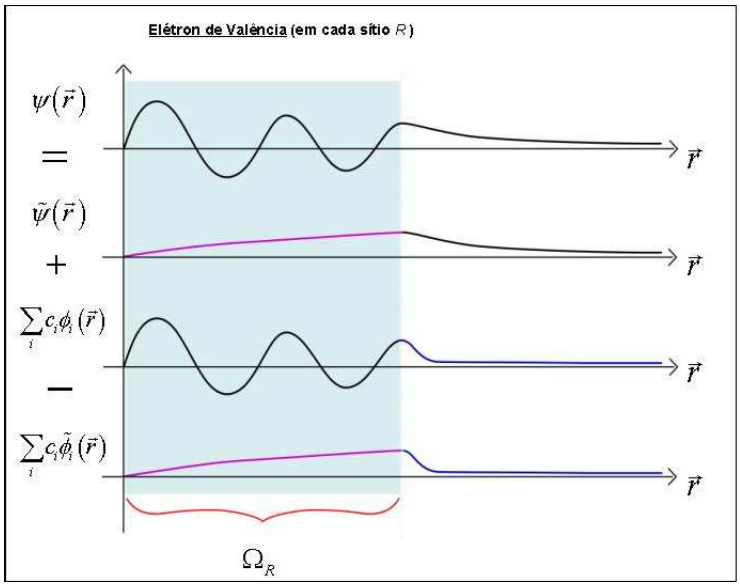

Figura 2.2: *Representação esquemática das três contribuições para a função total (AE) de um elétron. De cima para baixo: Função de onda AE, função de onda auxiliar, função de onda parcial e função de onda parcial auxiliar. A função de onda auxiliar é idêntica a total fora de* Ω*, e a função de onda parcial é idêntica a total dentro de* Ω *(Figura retirada da referência [32]).*

Operador de Transformação

Para se obter a função de onda total ψ para um elétron, o método PAW utiliza o operador linear T, chamado de operador de transformação (Apêndice A), que torna a função de onda computacionalmente mais adequada ao cálculo

$$T = 1 + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - \left|\tilde{\phi}_i\right\rangle \right) \langle \tilde{p}_i| \tag{2.7}$$

Aqui, apresentamos, de uma forma simplificada, as propriedades básicas da construção da função de base dos elétrons de valência no PAW. Nas referências [22] e [31], por exemplo, há uma descrição mais detalhada para a obtenção das funções AE, parciais e projetoras.

Funções de Onda de Caroço

Os orbitais de KS de uma partícula para os elétrons de caroço têm a mesma forma estrutural das funções de onda de valência (2.4).

$$|\psi_i^c\rangle = \left|\tilde{\psi}_i^{\,c}\right\rangle + |\phi_i^c\rangle - \left|\tilde{\phi}_i^{\,c}\right\rangle \tag{2.8}$$

onde i designa o estados de caroço. É importante notar que não é necessário definir funções projetoras para os estados de caroço, uma vez que os coeficientes das ondas parciais são sempre iguais a unidade.

No PAW os elétrons de caroço são tratados utilizando a "aproximação de caroço congelado", onde a densidade eletrônica do caroço é a do átomo isolado correspondente. Outra característica é que as funções de caroço são construídas de forma a serem ortogonais às funções de onda de valência [22].

2.2.2 Valores Esperados

Podemos agora utilizar a Equação (2.4) para obter um dado valor esperado de um operador A.

$$\langle A\rangle = \sum_n f_n \langle\psi_n| A |\psi_n\rangle \tag{2.9}$$

onde f_n é a ocupação para os n estados.

De posse do operador de transformação podemos obter o operador auxiliar $\tilde{A} = T^t A T$, onde T^t é o transposto de T, e então, a partir da função de onda auxiliar, podemos calcular $< A >$ como

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \left\langle \tilde{\psi_n} \right| T^t A T \left| \tilde{\psi_n} \right\rangle \tag{2.10}$$

Mudando a notação do segundo e do terceiro termos de (2.4), temos dentro de Ω

$$\begin{aligned} |\psi_R^1\rangle &= \sum_i |\phi_i\rangle \left\langle \tilde{p}_i \mid \tilde{\psi} \right\rangle \\ \left|\tilde{\psi}_R^1\right\rangle &= \sum_i \left|\tilde{\phi}_i\right\rangle \left\langle \tilde{p}_i \mid \tilde{\psi} \right\rangle \end{aligned} \tag{2.11}$$

Considerando primeiramente apenas o cálculo para um elétron e aplicando as equações (2.11) em (2.9) obteremos

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \left\langle \tilde{\psi} + \sum_R \left(\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1 \right) \right| A \left| \tilde{\psi} + \sum_R \left(\psi_R'^1 - \tilde{\psi}_R'^1 \right) \right\rangle \tag{2.12}$$

Este resultado gera uma série de somas infinitas para o cálculo de qualquer valor esperado, mas na prática, há o truncamento da série até o valor em que a adição de funções não altera mais o resultado dentro do grau de precisão requerida [22].

Desenvolvendo a equação (2.12)

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \left\langle \tilde{\psi} \right| A \left| \tilde{\psi} \right\rangle + \sum_R \left(\langle \psi_R^1 | A | \psi_R^1 \rangle - \left\langle \tilde{\psi}_R^1 \right| A \left| \tilde{\psi}_R^1 \right\rangle \right) + \sum_{R=R'} (...) + \sum_{R \neq R'} (...) \tag{2.13}$$

onde os termos das somatórias com R=R' e R≠ R' se anulam para operadores locais e *quase*-locais, quando a função de onda converge [22].

A equação (2.13) pode ser representada simplificadamente como

$$A = \tilde{A} + A^1 - \tilde{A}^1 \tag{2.14}$$

E incluindo os elétrons de caroço teremos

$$A = \tilde{A} + A^1 - \tilde{A}^1 + A^c \tag{2.15}$$

onde, explicitamente, a equação para o cálculo dos valores esperados no PAW é dada por

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \left[\left\langle \tilde{\psi} \right| A \left| \tilde{\psi} \right\rangle + \sum_R \left(\left\langle \psi_R^1 \right| A \left| \psi_R^1 \right\rangle - \left\langle \tilde{\psi}_R^1 \right| A \left| \tilde{\psi}_R^1 \right\rangle \right) \right] + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle \tag{2.16}$$

O cálculo das observáveis, através do PAW, se dá pela equação (2.16). Por exemplo, os resultados para a densidade de carga e o Gradiente de Campo Elétrico (GCE) no núcleo que serão apresentados no próximo capítulo, são obtidos utilizando a equação 2.16.

2.3 Dinâmica Molecular *Ab initio* de Car e Parrinello

Resolver as equações de Kohn-Sham significa encontrar os auto-estados e auto-valores do estado fundamental. Para isso, precisamos diagonalizar a matriz Hamiltoniana na base $|\Psi_n\rangle$. Embora este problema seja facilitado pelo uso do espaço recíproco (periodicidade da rede), o custo computacional aumenta rapidamente com o número de átomos da célula unitária, fator este que é limitante para o estudo de sistemas muito grandes [18]. A abordagem sugerida por Car e Parrinello (CP) [23] encontra a solução para as Equações de KS evitando a custosa diagonalização de matrizes. Além disto, trata a função de onda eletrônica e a dinâmica nuclear da mesma forma, o que previne erros de convergência na determinação das forças [23].

A idéia básica da Dinâmica Molecular de Car e Parrinelo (DMCP) é utilizar um artifício, que consiste em tratar o problema quântico dentro de um formalismo da mecânica clássica, onde as funções de onda eletrônicas e os núcleos são coordenadas generalizadas da

Lagrangeana do sistema. Os métodos usuais de dinâmica molecular tratam os átomos como partículas *clássicas* [33] e a novidade introduzida por CP foi tratar as funções de onda como coordenadas generalizadas.

A formulação lagrangeana é dada por $L = E_c - V$. Na aproximação de Born-Oppenheimer (BO), podemos separar o movimento nuclear do eletrônico ($\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}).\phi(\mathbf{R})$). Assim teremos o produto de uma função puramente nuclear, e outra eletrônica, dependendo parametricamente da coordenada nuclear: a cada movimento (lento) dos núcleos, a função eletrônica deve se rearranjar rapidamente, sendo que a diferença na escala temporal entre o movimento dos núcleos e elétrons deve ser grande o suficiente para que a aproximação de BO (aproximação adiabática) seja válida [24].

A dinâmica de CP adiciona uma energia cinética fictícia aos elétrons e escreve a lagrangeana na forma

$$L_{CP} = \underbrace{\sum_i m_{\psi_i} f_i \left\langle \dot{\psi}_i \middle| \dot{\psi}_i \right\rangle}_{E_c\ eletronica} + \underbrace{\sum_A \frac{M_A}{2} \dot{\mathbf{R}_\mathbf{A}}^2}_{E_c\ nucleos} - \underbrace{E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R_A}\}]}_{Potencial} \tag{2.17}$$

onde m_ψ é a massa fictícia eletrônica que deve ser muito menor do que M_A (massa dos núcleos) para que a aproximação de BO seja satisfeita [23], f_i é a ocupação dos orbitais e $E = E_{KS} + E_{nu-nu}$. A energia de interação entre os núcleos é dada por E_{nu-nu}, e a energia E_{KS} é a energia eletrônica calculada anteriormente (Equação 2.3) para os núcleos nas posições R_A.

Como, na mecânica clássica, podem haver vínculos no sistema, para o caso da DMCP, há o vínculo de ortogonalidade das funções de onda $\langle \psi_i \mid \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ e a equação (2.17) torna-se

$$L_{CP} = \underbrace{\sum_i m_{\psi_i} f_i \left\langle \dot{\psi}_i \middle| \dot{\psi}_i \right\rangle}_{E_c\ eletronica} + \underbrace{\sum_A \frac{M_A}{2} \dot{\mathbf{R}_\mathbf{A}}^2}_{E_c\ nucleos} - \underbrace{E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R_A}\}]}_{Potencial} + \underbrace{\sum_{ij} \Lambda_{ji}(\langle \psi_i \mid \psi_j \rangle - \delta_{ij})}_{Vinculo\ de\ ortogonalidade} \tag{2.18}$$

onde Λ_{ji} é o multiplicador de Lagrange para esta condição de vínculo.

Para a validade da DMCP as partes nuclear e eletrônica do sistema não devem trocar energia. Os orbitais eletrônicos devem permanecer muito próximos do estado fundamental para que o sistema fique na vizinhança da superfície de BO (Potential Energy Surface - PES), antes de iniciar a dinâmica dos núcleos. A PES é criada quando temos as funções de onda eletrônicas no mínimo de energia, o potencial efetivo é exatamente a energia E_{KS} que só é obtida, por definição, se as funções eletrônicas estiverem no estado fundamental [23].

Podemos imaginar os elétrons e os núcleos do sistema como dois sistemas termodinâmicos em temperaturas diferentes relacionadas às suas energias internas: a energia eletrônica próxima do estado fundamental com temperatura T→0 e com freqüência de vibração alta, e o outro sistema termodinâmico com alta E_c, ou "quente", com baixa freqüência e com as posições dos núcleos ainda não otimizadas. Se os espectros vibracionais dos elétrons e íons forem distantes, os íons nessas condições não irão transferir energia para o sistema mais frio (nuvem eletrônica), e é válida a aproximação adiabática. Quantitativamente, dizemos que a freqüência máxima dos graus de liberdade nucleares deve ser menor que a freqüência mínima dos graus de liberdade eletrônicos para que haja o desacoplamento adiabático ($\omega_A^{\max} < \omega_\psi^{\min}$) [34]. A massa fictícia m_ψ tem papel importante nesse aspecto, sendo um parâmetro de ajuste [34]. Quanto menor for a m_ψ, maior será o distanciamento entre as freqüências, mas ao mesmo tempo sua redução implica na redução do passo de cada iteração e retarda a velocidade do cálculo [23].

A partir da lagrangeana (equação 2.18), utiliza-se o princípio de ação mínima

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\delta L}{\delta \left\langle \dot{\psi}_i \right|}\right) - \frac{\delta L}{\delta \left\langle \psi_i \right|} = 0 \qquad \frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_\mathbf{A}} - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_\mathbf{A}} = 0 \tag{2.19}$$

assim pode-se obter, como solução, um conjunto de equações de Newton [23]

$$m_\psi \left|\ddot{\psi}_i\right\rangle = -\frac{\delta E}{\delta \left\langle\psi_i\right|} + \frac{1}{f_i}\sum_j \Lambda_{ji} \left|\psi_j\right\rangle \tag{2.20}$$

e

$$M_A \ddot{\mathbf{R}}_\mathbf{A} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\mathbf{A}} \tag{2.21}$$

Através da técnica de *recozimento simulado* [23] podemos resolver as equações (2.20) e (2.21) reduzindo sua energia até chegar ao mínimo de energia definido pela PES. Para tanto, utiliza-se um coeficiente de fricção tanto na equação eletrônica como na nuclear

$$m_\psi \left|\ddot{\psi}_i\right\rangle = -\frac{\delta E}{\delta \left\langle\psi_i\right|} + \frac{1}{f_i}\sum_j \Lambda_{ji} \left|\psi_j\right\rangle - \alpha_\psi . m_\psi \left|\dot{\psi}_i\right\rangle \tag{2.22}$$

e

$$M_A \left|\ddot{\mathbf{R}}_\mathbf{A}\right\rangle = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\mathbf{A}} - \alpha . M_A \ddot{R}_A \tag{2.23}$$

onde α_ψ é a fricção para os orbitais eletrônicos e α para os núcleos. Ao adicionar atrito ao processo, obtemos $\left|\ddot{\psi}_i\right\rangle \to 0$. Para a fricção também tendendo a zero, a equação (2.22) torna-se (a menos de uma transformação unitária) a equação de KS (2.2)

$$\frac{\delta E}{\delta \left\langle\psi_i\right|} = \frac{1}{f_i}\sum_j \Lambda_{ji} \left|\psi_j\right\rangle = H_{KS} \left|\psi_i\right\rangle \tag{2.24}$$

Para uma geometria de equilíbrio $\{\mathbf{R}_\mathbf{A}\}$, a L_{CP} fictícia fornece um resultado físico, e os multiplicadores de Lagrange são os auto valores de KS ($\Lambda_{ji} = E_{KS}$) [23].

Capítulo 3

Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo

As interações hiperfinas ocorrem quando núcleos atômicos que possuem momentos elétricos e magnéticos interagem com campos elétricos e magnéticos internos do próprio átomo, molécula ou cristal. Estas interações geram um desdobramento na energia nuclear e podem ser detectadas por técnicas espectroscópicas [12]. Dentre as diversas interações hiperfinas destacamos a *interação de quadrupolo elétrico nuclear* (NQI), entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear e o gradiente de campo elétrico no núcleo (GCE), que será estudada neste trabalho.

O interesse em estudar propriedades hiperfinas, como o GCE, vem da necessidade de entender características detalhadas da densidade eletrônica em certos sítios. Estas informações nem sempre são obtidas facilmente, sendo muitas vezes inacessíveis por métodos cristalográficos, como difração de raios-X [15]. Assim, técnicas de ressonância nuclear, como a Ressonância Magnética (NMR) e a Ressonância de Quadrupolo Elétrico Nuclear (NQR) (por exemplo) são importantes para elucidar as informações experimentais. O núcleo atômico atua neste caso como corpo de prova para analisar o ambiente químico local. Informações

sobre sistemas com um nível de complexidade grande, como o caso de proteínas, onde é necessário, por exemplo, conhecer as características de certo sítio, tais como a configuração de uma ligação e distância aos átomos vizinhos e mesmo a própria identidade de um certo radical ligado, podem ser obtidas por medidas de NQI utilizando, por exemplo NQR, de onde se pode extrair informações sobre o GCE no núcleo. Um método computacional que permita obter informações sobre a NQI possibilita o avanço na interpretação de tais espectros e no entendimento das suas contribuições parciais.

Neste trabalho utilizamos a molécula de imidazol como protótipo para estudar as mudanças no GCE produzidas por diversos ambientes, desde o cristalino até a fase gasosa. Neste capítulo apresentamos de forma bastante breve as bases teóricas do cálculo do GCE. Uma descrição mais aprofundada pode ser encontrada nas referências [12, 35, 36].

Inicialmente, analisamos esse problema sob o ponto de vista clássico das interações entre o núcleo, que é considerado pontual, mas que tem uma distribuição de carga elétrica $\rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ não simétrica à qual vamos atribuir momentos multipolares, e a densidade eletrônica juntamente com o potencial dos demais íons, representada por um potencial eletrostático $V(\mathbf{r})$. Para o nosso estudo do GCE, esses momentos multipolares serão expandidos até o termo quadrupolar, e como veremos, a interação do momento de quadrupolo nuclear com o gradiente de campo elétrico no núcleo, gera o desdobramento dos níveis de energia que podem ser obtidos a partir dos espectros de NQR (por exemplo).

A energia de interação entre a densidade nuclear $\rho_R(\mathbf{r})$ e o potencial eletrostático externo $V(\mathbf{r}$ no núcleo é dada através de

$$W = \int_{Vnu} \rho_R(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3r \tag{3.1}$$

Este potencial é bastante complexo, mesmo para um sistema simples como a molécula de imidazol aqui estudada. O potencial externo no núcleo pode ser expandido em torno do

centro nuclear, que vamos adotar como sendo o zero do sistema de referência, na forma

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \mathbf{r}.\nabla V(0) + \frac{1}{2}\sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} + ... \tag{3.2}$$

Substituindo o campo elétrico, $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla \mathbf{V}(\mathbf{r})$ temos

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \mathbf{r}.\mathbf{E}(0) + \frac{1}{2}\sum_i \sum_j x_i x_j \nabla_{ij} \mathbf{E}(0) + ... \tag{3.3}$$

A densidade de carga nuclear é calculada em todo o núcleo

$$\int_{V_{nu}} \rho_R(\mathbf{r}) dV = Ze \tag{3.4}$$

Substituindo a (3.2) e (3.3) em (3.1) temos

$$W = \int_{V_{nu}} \rho_R(\mathbf{r}).V(0) d^3r - \int_{V_{nu}} \mathbf{r}.\rho_R(\mathbf{r}).\mathbf{E}(\mathbf{0}) d^3r - \frac{1}{2}\sum_i \sum_j x_i x_j \nabla_{ij} \mathbf{E}(0) \int_{V_{nu}} \rho_R(\mathbf{r}) x_i.x_j d^3r \tag{3.5}$$

Analisando os três primeiros termos desta expressão observamos que o primeiro termo representa uma constante aditiva à energia do sistema, sendo dado pelo produto entre a carga total nuclear Ze e uma constante. O segundo termo representa a interação entre o dipolo elétrico nuclear e o campo elétrico no núcleo e se anula devido a propriedades de paridade de estados nucleares [12]. O terceiro termo, de grande interesse no presente trabalho, representa a interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear e o Gradiente de Campo Elétrico

(GCE) no núcleo. Os termos restantes (termos de octopolo e demais) são muito pequenos ou se anulam e podem ser desprezados.

Esta interação entre o GCE no núcleo e o momento elétrico quadrupolar nuclear gera um desdobramento dos níveis de energia e é muito sensível a variações no ambiente eletrostático. O terceiro termo de (3.5), subtraída a contribuição dos elétrons dentro do núcleo, produz a Hamiltoniana de interação de quadrupolo nuclear dada por

$$H_Q = -\frac{1}{6}\sum_i \sum_j \nabla_{ij}\mathbf{E} \int_{Vnu} \rho_R(\mathbf{r})(3x_i x_j - r^2\delta_{ij})d^3r = -\frac{1}{6}\sum_{ij} V_{ij}Q_{ij} \tag{3.6}$$

Onde Q_{ij} é o tensor momento de quadrupolo elétrico nuclear

$$Q_{ij} = \int_{Vnu} (3x_i x_j - r^2\delta_{ij})\rho(\mathbf{r})d^3r \tag{3.7}$$

O tensor GCE é simétrico e dado por

$$V_{ij} = \nabla_{ij}\mathbf{E}(0) = \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \tag{3.8}$$

Os 9 elementos do tensor (3x3) V_{ij} são especificados por 6 elementos em uma matriz simétrica. Através de uma rotação do sistema de eixos, esta matriz pode ser diagonalizada, e esta transformação leva ao chamado "sistema de eixos principais". A diagonalização produz apenas 3 elementos independentes (auto valores). No núcleo vale a equação de Laplace $\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 0$, ou $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$. Portanto temos apenas dois elementos independentes, que chamaremos de GCE ou V_{zz} que é a componente de maior módulo dentre os V_{ii} e o parâmetro de assimetria (η) dado por

$$\eta = \frac{|V_{XX} - V_{YY}|}{|V_{ZZ}|} \tag{3.9}$$

Note que $0 \leq \eta \leq 1$.

Para a comparação de nossos resultados de GCE com os valores da literatura a componente deste tensor, chamada de momento de quadrupolo elétrico nuclear (Q), cujos valores se encontram tabelados na literatura [37]. Tanto o valor de GCE quanto o dη podem ser inferidos através de técnicas como NQR ou Espectroscopia Mössbauer (por exemplo), onde a informação experimental é usualmente expressa em termos da freqüência, dada pelo produto entre Q e V_{zz}, chamada de freqüência, parâmetro ou constante de acoplamento quadrupolar [12]

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \tag{3.10}$$

Aqui e é a carga do elétron e h é a constante de Plank, Q é o momento de quadrupolo elétrico nuclear, que é constante e depende do estado nuclear do núcleo estudado.

Fisicamente, a interpretação do tensor gradiente de campo elétrico V_{ii} não é equivalente a um vetor convencional, mas podemos visualizar a direção de V_{zz} (dada pelo autovetor correspondente) como aquela que informa a maior variação do campo elétrico (gradiente do campo elétrico). O parâmetro de assimetria relaciona o quanto uma distribuição de carga é simétrica. Seu valor varia de zero (totalmente simétrica) até um. Como exemplo podemos citar um sistema com simetria cilíndrica onde teremos $V_{xx} = V_{yy}$ assim $\eta = 0$.

3.1 Cálculo do GCE através do Método PAW

Para o cálculo do GCE no núcleo, o PAW calcula o potencial elétrico em todo o espaço através de três componentes (Equação 2.14)[1]

$$v(\mathbf{r}) = \tilde{v}(\mathbf{r}) + \sum_R v_R^1(\mathbf{r}) - \sum_R \tilde{v}_R^1(\mathbf{r}) \tag{3.11}$$

Onde o primeiro termo é chamado de potencial auxiliar, que descreve o potencial na região intersticial (Figura 2.1), o segundo termo é a soma sobre todos os sítios atômicos dentro da região de *augmentation* Ω, e o terceiro termo é, por construção, o responsável pelo cancelamento das funções parciais na região intersticial e das ondas planas no Ω. Há ainda o termo no potencial dos elétrons de caroço, mas como são orbitais simétricos (de camada fechada), não contribuem para o GCE[2].

O desenvolvimento do cálculo do potencial pode ser consultado na referência [22], e a estrutura teórica para o cálculo do observável GCE na referência [19]. Aqui, descrevo apenas de forma sucinta como o potencial é utilizado no cálculo do GCE.

O primeiro termo da equação 3.11, é uma soma em ondas planas dada por

$$\tilde{v}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{v}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \tag{3.12}$$

Onde $\mathbf{G}$ é um vetor de translação da rede recíproca, e $\tilde{v}(\mathbf{G})$ o coeficiente da série de Fourier [19]. Os termos da expansão centradas nos sítios atômicos v_R^1 e $\tilde{v}_R^1$, tem suas formas

[1] Esta equação é válida para o cálculo de qualquer observável no formalismo do PAW.

[2] O GCE observa variações de carga assimétricas. Para um orbital s do tipo atômico, não haverá desdobramento de energia.

semelhantes [22] e são dadas pela expansão em funções radiais do potencial dentro de Ω multiplicadas pelos harmônicos esféricos [19]

$$v_R^1(\mathbf{r}) = \sum_L v_{R,L}^1(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|)Y_L(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \tag{3.13}$$

Onde L=(l,m) e $v_{R,L}^1$ é o potencial dependente do momento angular e do sítio R dentro de Ω.

Os elementos do tensor GCE são dados no PAW por [19]

$$V_{i,j}(\mathbf{r}) = \lim_{r\to R}\left(\partial_i\partial_j - \frac{1}{3}\delta_{i,j}\nabla^2\right)v(\mathbf{r}) \tag{3.14}$$

Para o cálculo do potencial em apenas um sítio vamos usar a seguinte notação simplificada

$$V_{i,j} = \tilde{V}_{i,j} + V_{i,j}^1 - \tilde{V}_{i,j}^1 \tag{3.15}$$

As três contribuições acima serão somadas e obteremos os elementos do tensor GCE para cada sítio em questão. Este cálculo necessita de expansões em ondas planas mais extensas (acima de 60Ry para a energia de corte em ondas planas) que para o cálculo, por exemplo, da geometria estrutural e da energia total. Isto porque o GCE é uma quantidade que depende sensivelmente da anisotropia da densidade de carga próxima a um dado núcleo, sendo necessário uma convergência muito precisa do potencial para a sua completa descrição [38].

Capítulo 4

Estudo do Imidazol

4.1 Molécula Isolada

Segundo a literatura que aborda o problema do ponto de vista da química quântica [1], o imidazol $C_3H_4N_2$ é um composto heterocícliclo aromático com cinco átomos em estrutura planar (Figura 4.1a) que contém 26 elétrons de valência, sendo cinco de cada átomo de nitrogênio, quatro de cada átomo de carbono e quatro elétrons dos átomos de hidrogênio.

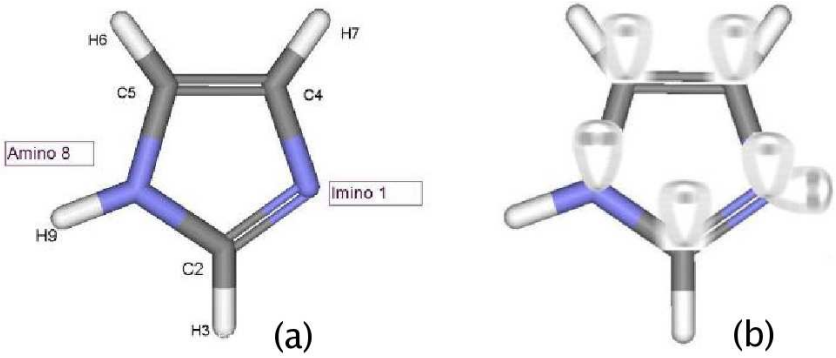

Figura 4.1: *a) Modelo esquemático da molécula de imidazol, com os átomos de nitrogênio do amina e do imina (em azul), os átomos de carbono em cinza, e os átomos de hidrogênio em branco. b) Representação esquemática simplificada dos orbitais atômicos relevantes para a estrutura π e pares isolados ds átomos de nitrogênio.*

Como uma breve revisão da distribuição eletrônica dos átomos, o diagrama de Pauli para o H, C e N é respectivamente

H	$1s^1$				
C	$1s^2$	$2s^2$	$2px^1$	$2py^1$	$2pz^0$
N	$1s^2$	$2s^2$	$2px^1$	$2py^1$	$2pz^1$

Os orbitais *2s* e *2p* estão muito próximos em energia. Assim, um elétron do orbital *2s* é compartilhado com o orbital p formando o híbrido sp^2. Mesmo sendo necessário ceder energia para excitar um elétron *2s* para o orbital *2p*, isso é compensado pela simetria do orbital hibridizado e porque não haveria preferência da ligação ser via orbital s ou orbital p. Para os átomos de carbono do imidazol temos o orbital sp^2 (ligações sigma) e o pz puro (perpendicular ao plano da molécula).

Já os átomos de nitrogênio da imina e da amina têm características diferentes: o N da imina, que não possui ligação com o hidrogênio, também apresenta hibridização sp^2 e um orbital p que fará ligação π com o C2. Um dos orbitais do plano está completo e é chamado de par isolado (*lone pair*).

Para o N da amina, o par isolado está no orbital p_z puro (perpendicular ao plano), uma vez que os orbitais híbridos sp^2 participam das ligações com o H9, com o C2 e o C3.

Em todos os átomos do anel temos orbitais sp^2, que podem ser caracterizados por três 'lobos' no plano espaçados em 120°, assim estão disponíveis para fazer até três ligações tipo sigma. Para o imina, temos uma ligação com o carbono C4 e outra com o carbono C2. O terceiro orbital é o par isolado conforme Figura 4.1b. Já para o amina, o lone-pair está no orbital pz perpendicular ao plano da molécula. O imidazol é conhecido como uma molécula aromática. Há diversas definições que a quantificam como aromática. Uma delas está relacionada à estabilidade e à delocalização eletrônica das ligações π [1]. Uma definição vem

da regra de Huckel [1], onde se tivermos 4n+2 "elétrons π" teremos um sistema aromático. O imidazol, com seis "elétrons π" (dois do par isolado do amina e quatro do restante do anel) pode, segundo essa definição, ser dito aromático. Definições mais sofisticadas são encontradas na literatura [1], mas aqui nos limitaremos ao estudo qualitativo. Outra maneira de classificar a molécula é observar o comprimento das ligações. Se forem da mesma ordem de magnitude indicam que a molécula tem caráter aromático sendo o benzeno o exemplo clássico. Veremos na seção de resultados que a estrutura da molécula com duas ligações duplas características na literatura usual (Figura 4.1) para o imidazol molecular, não é mais adequada para descreve-lo em estado sólido.

Neste trabalho, utilizamos a estrutura experimental para a molécula de imidazol obtida por Christen *et al.* [7], através de espectroscopia de microondas.

4.2 Estrutura Cristalina do Imidazol

Os parâmetros estruturais para a fase cristalina foram estudados por difração de raios-X por Will *et al.* [8] e Martinez *et al.* [39] e por difração de neutrons por Craven *et al.* [9, 10]. Utilizamos aqui os resultados para difração de neutrons, que têm maior precisão para as posições atômicas dos hidrogênios [15], e listaremos os valores de espectroscopia de raios-X na seção de resultados, para comparação. Os parâmetros de rede utilizados foram medidos às temperaturas de 293K [9] e 103K [10] (Tabela 4.1).

O cristal de imidazol forma uma rede monoclínica-B, grupo espacial $P2_1/c$ com quatro moléculas por célula unitária (Figura 4.2).

As posições de simetria para a construção da célula unitária do cristal estão listadas na Tabela 4.2 e as coordenadas atômicas na Tabela 4.3.

	a($\mathring{A}$)	b($\mathring{A}$)	c($\mathring{A}$)	β(graus)
293K[9]	$7{,}732_4$	$5{,}458_2$	$9{,}779_4$	$117{,}26_3$
103K[10]	$7{,}569_1$	$5{,}366_1$	$9{,}785_1$	$119{,}08_1$

Tabela 4.1: *Parâmetros estruturais para o imidazol cristalino a temperatura de 103K e 293K. Para a estrutura monoclínica com os ângulos α=γ=90°.*

i)	X,	Y,	Z
ii)	X,	Y+1/2,	-Z+1/2
iii)	-X,	-Y,	-Z
iv)	X	-Y+1/2,	Z+1/2

Tabela 4.2: *Posições de simetria para a estrutura $P2_1c$.*

103K[a]	X	Y	Z	293K[b]	X	Y	Z
N_1	0,21891	0,33257	0,0871	N_1	0,2192	0,3304	0,0884
C_2	0,15699	0,21884	0,17916	C_2	0,1589	0,2215	0,1815
N_8	0,2084	0,34584	0,30898	N_8	0,2093	0,346	0,3094
C_5	0,30927	0,55227	0,29901	C_5	0,3084	0,5453	0,297
C_4	0,31694	0,54606	0,16221	C_4	0,3155	0,5379	0,1609
H_9	0,2034	0,26710	-0,0188	H_9	0,2043	0,26560	-0,0162
H_3	0,0767	0,0443	0,15030	H_3	0,07980	0,0511	0,1544
H_6	0,3706	0,69130	0,3898	H_6	0,3704	0,6791	0,3869
H_7	0,3843	0,6723	0,1150	H_7	0,3814	0,6594	0,1124

a [10] b [9]

Tabela 4.3: *Coordenadas atômicas adimensionais medidas para o imidazol cristalino a temperatura de 103K e 293K.*

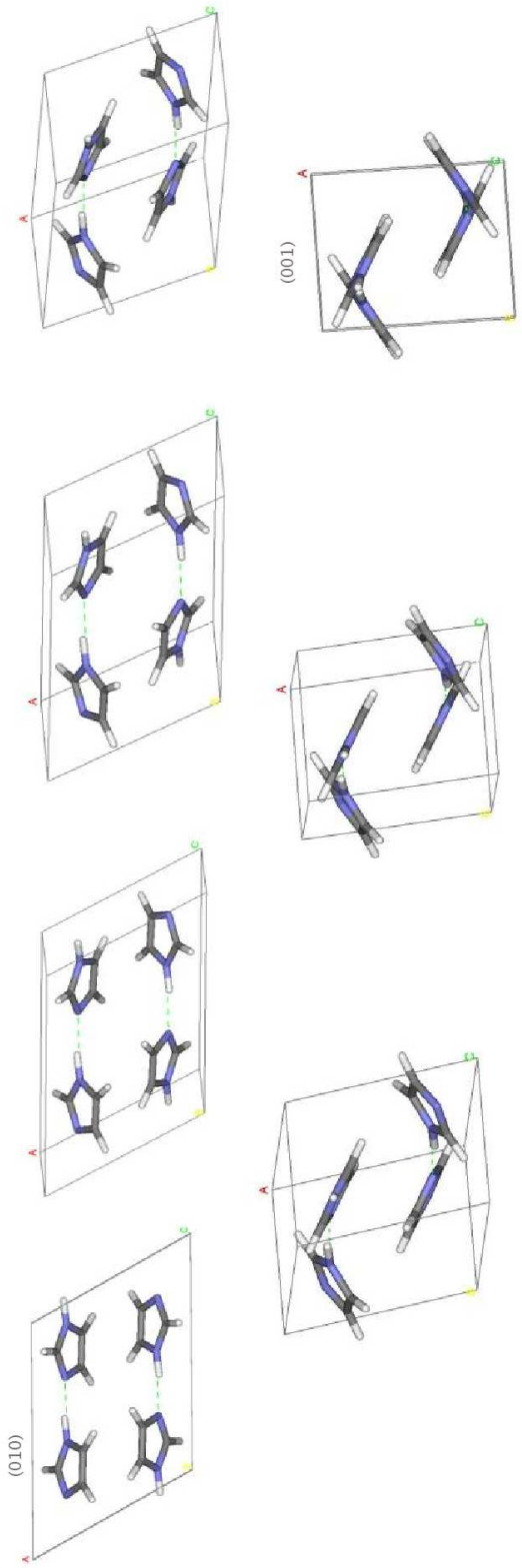

Figura 4.2: *Representação esquemática da célula unitária do imidazol cristalino - Da esquerda para direita: plano cristalográfico (010) ao (001).*

Além das estruturas cristalinas e molecular experimentais, realizamos também cálculos com a otimização da geometria para as estruturas molecular e para a estrutura cristalina a partir da medida a 293K. Neste cálculo, esta situação eqüivale à geometria a T=0K [23]. Não realizamos o cálculo de otimização dos parâmetros da rede cristalina.

Na seção de resultados, Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 apresentamos as posições medidas e calculadas para comparação e discussão.

4.3 Ligações de Hidrogênio no Cristal

Segundo a literatura usual [1], as ligações químicas podem ser divididas em função de sua energia de ligação. Temos por exemplo a ligação iônica, a covalente, a ligação de hidrogênio e a ligação de Van der Waals. Com o auxílio da mecânica quântica e dos métodos de estrutura eletrônica, sabemos que uma ligação nem sempre é totalmente covalente, ou mesmo iônica, havendo uma probabilidade de ser de um tipo ou de outro. Como uma ordem de grandeza dessas interações, apresentamos alguns valores dessas energias de ligação retiradas da referência [14]. É importante ressaltar que estes valores são apenas qualitativos, isso porque não há uma concordância entre autores sobre os valores exatos [14]. O limite covalente é de aproximadamente 40 kcal/mol (1,73 eV)[1], assim ligações de hidrogênio dessa ordem de grandeza até 15 kcal/mol são chamadas de ligações de hidrogênio fortes. Um exemplo é o $[HF^{-}]_2$. O limite eletrostático é da ordem de 15 kcal/mol (0,65 eV) e como exemplo podemos citar o OH...O=C. Estas LHs são chamadas de moderadas. O limite de Van der Waals é considerado abaixo de 0,25 kcal/mol (0,01 eV), assim, abaixo de 0,01 eV teremos as LHs fracas [14]. O imidazol cristalino é considerado na literatura como uma ligação de hidrogênio entre moderada e forte. Como será apresentado na seção 4.6.2, estimamos no presente trabalho o valor da LH entre três moléculas de imidazol como sendo da ordem de 20 kcal/mol (0,87eV).

[1] 1 kcal/mol=0,04336 eV

A molécula de imidazol no estado líquido e cristalino tem como característica formar ligações de hidrogênio (LH) [1] (Figura 4.3). Uma LH se forma quando um elemento eletronegativo (normalmente o nitrogênio, o oxigênio ou o flúor) nas proximidades de um elemento polarizado positivamente, como é o caso do hidrogênio, estão próximos o suficiente (ao menos 2,2 Å [14]) para que a interação eletrostática seja capaz de "enxergar" ambos [40]. A polarização gera uma ligação com caráter basicamente eletrostático que abaixa a energia do sistema e é responsável por fenômenos de fundamental importância dentro de campos como a bioquímica (já que a estrutura de macromoléculas só é possível devido a essas ligações que têm caráter estrutural e extremamente direcional [14]) até a engenharia molecular (que explora as características de auto organização destes compostos para a construção de novos materiais) [5].

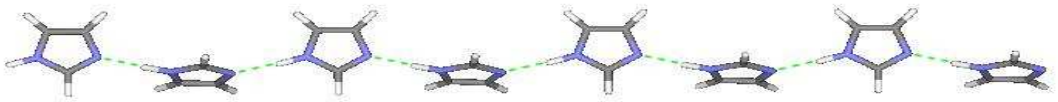

Figura 4.3: *Representação esquemática da cadeia infinita de moléculas de imidazol na direção cristalográfica [001], tais ligações de hidrogênio são observadas no cristal de imidazol.*

Um sistema simples onde temos LH é o imidazol em estado cristalino. Neste caso, as LHs estão mais isoladas de outros efeitos do que no caso de uma proteína. Mesmo no estado sólido, esse estudo não é simples porque as interações existentes se sobrepõem. Uma metodologia de trabalho é separar o sistema em diversas partes, obtendo sistemas mais simples, para que possamos interpretar cada contribuição, e "somar" os efeitos de cada parte para obter o resultado final da análise.

Sabemos, tanto da literatura como do cálculo realizado aqui, que a interação mais importante no cristal, relativa à variação no valor do GCE é a LH. Neste trabalho calculamos o

Gradiente de Campo Elétrico (GCE) no núcleo dos átomos de nitrogênio do cristal. Antes de realizar este estudo dividiremos o cristal em segmentos: duas moléculas de imidazol unidas via LH (dímero); três moléculas de imidazol unidas por LH (trímero); uma cadeia infinita de moléculas de imidazol (unidas por LHs) e estudamos também as interações entre elementos de cadeias adjacentes que chamaremos de "interação na diagonal" e "interação de empilhamento".

4.4 Interação entre Cadeias

As figuras 4.4, apresentam à esquerda o sólido infinito no plano cristalográfico (001), e a direita uma inclinação em relação ao eixo [010] para observar o alinhamento das ligações de hidrogênio (na direção [001]). As ligações de hidrogênio estão na direção cristalográfica c e chamaremos daqui em diante de "cadeia infinita" (Figura 4.3), no sólido estas são como "fios infinitos" onde cada molécula da cadeia é interligada por ligações de hidrogênio. A disposição espacial entre as cadeias é conhecida como *herringbone* ou "espinha de peixe", em que as moléculas das cadeias não estão paralelamente alinhadas como pode ser observado na Figura 4.2. Observando a Figura 4.4a e tomando como referência um elemento central, verifica-se que uma cadeia infinita tem seis cadeias próximas. As demais cadeias a sua volta a mais de 7 $\mathring{A}$ de distância, não devem influenciar significativamente o ambiente eletrostático de uma cadeia isolada[2].

As LHs ocorrem na direção cristalográfica $\boldsymbol{c}$ [001], dadas pela proximidade do orbital de par isolado do N da imina com o hidrogênio da amina. As distâncias Imina-H são da ordem de 1,8 Å (seção 5.1.2). Outras ligações, não desprezíveis, ocorrem na direção cristalográfica $\boldsymbol{a}$ [100], sendo que os átomos envolvidos estão a uma distância de aproximadamente 3 Å, mas tanto o amina quanto o imina interagem com hidrogênios do carbono, que são em geral menos interagentes do que o hidrogênio da amina [41]. Há outra interação a aproximadamente 3,7 Å,

[2]Na seção 5.1.1 mostraremos que não há variação significativa do GCE para a interação entre cadeias, mas os orbitais são modificados.

mas conforme percebemos no cálculo, interações com mais de 3,5 Å trazem poucas mudanças substanciais aos valores do GCE. É sabido que o GCE responde fortemente a pequenas alterações na distribuição de carga eletrônica [35], mas como as cadeias estão ordenadas, as interações com os primeiros vizinhos devem se cancelar ou ser pequenas em relação às demais interações (Figura 4.4). A interação entre cadeias na direção cristalográfica ***b*** [010] deve ser pequena porque a distância entre células unitárias é de aproximadamente b=5,3 Å. Portanto, das seis cadeias próximas, duas não devem interagir fortemente (± 5,3 Å), duas estão a distância 3,7 Å e duas a aproximadamente 3 Å que são as interações mais significativas na variação do GCE nos nitrogênios do imidazol. Neste trabalho, analisando quais são as interações mais importantes, estudamos as LHs através do dímero, do trímero e da cadeia infinita, além da interação entre cadeias. Esta abordagem, estudando sistematicamente as interações de dois, três e muitos corpos (*multiple-body interaction*)[42] é muito usual em química quântica e, neste trabalho, vamos estudá-las com o método de célula periódica CP-PAW [22].

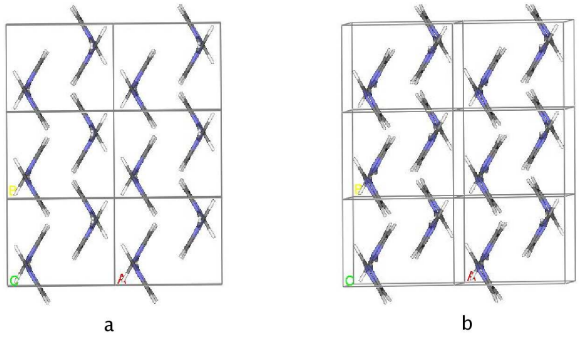

Figura 4.4: *a). Representação esquemática da célula unitária do imidazol cristalino com a repetição 2x no sentido cristalográfico a, e 3x no sentido cristalográfico b. O plano observado é o (001). b) Figura do item a, inclinada para observar a direção cristalográfica c, das ligações de hidrogênio.*

4.5 Estudos Anteriores

Ao fazer uma pesquisa bibliográfica verificamos que os valores do GCE no cristal de imidazol tem sido calculados supondo-se somente interações entre primeiros vizinhos. Estes valores (obtidos por métodos *ab initio*) não reproduzem o GCE experimental para o cristal. Especialmente para o parâmetro de assimetria η do amina o valor calculado não reproduz o medido. Para calcular os valores de ν e η com a metodologia apresentada no Capítulo 3 tanto para a molécula isolada, quanto para o cristal reproduzimos assim de forma correta a situação experimental verificada.

Há diversos trabalhos teóricos que calculam o GCE no imidazol e derivados em estado sólido [4, 13, 43], líquido [4, 44] e gasoso [4, 43, 45]. Alguns destes são especialmente interessantes para o presente trabalho porque utilizam metodologias diversas para prever o comportamento do GCE na fase condensada e também fazem uso de sistemas pequenos que são sistematicamente aumentados.

No trabalho de Amini *et al.* [13](Tabela 4.4), publicado em 2004, é feito um estudo comparativo do GCE nos átomos de nitrogênio da amina e da imina do imidazol como molécula isolada (monômero) e para sistemas compostos com três (trímero) e oito moléculas (octômero). Os cálculos são realizados com os métodos "DFT B3LYP" e "RHF" com bases diferentes (6-31++G** e 6-311++G**) através do programa Gaussian-98. O método B3LYP/6-31++G** apresentou melhores resultados em relação aos medidos. Foram realizados três cálculos: a molécula isolada de imidazol (monômero), para o trímero e para o octômero para as estruturas experimentais a temperaturas 103K e a 293K. O monômero reproduz bem o valor do GCE para a fase gasosa (a menos do η do imina). O calculo é repetido para o trímero e para o octômero (Figura 4.5)[3]. Como as diferenças nos valores do GCE para o trímero e o octômero são pequenas, os autores argumentam que a célula

[3]O octômero neste trabalho é constituído do agrupamento de três moléculas ligadas por LHs e interligadas entre si por ligações mais distantes do tipo van der Waals

com oito moléculas de imidazol seria uma boa estimativa para o valor do CGE no sólido. Embora a tendência de variação do GCE esteja correta, estes resultados, em relação aos experimentais, não estão em total concordância em especial para o amina Tabela 4.4.

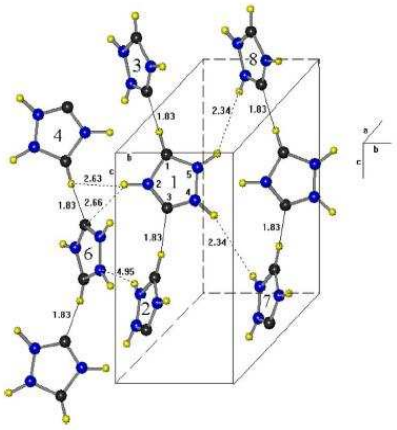

Figura 4.5: *Representação esquemática para o cluster contendo oito moléculas de imidazol conforme calculado no trabalho de Amini [13].*

No trabalho de Torrent *et al.* [4], publicado em 1999, há também o cálculo para o imidazol molecular e para o trímero com a interessante extrapolação para o estudo da coenzima B12, onde o imidazol se liga ao o íon de Cobalto, mostrando a importância do cálculo do GCE na determinação teórica dos níveis eletrônicos do Co^{+2} para o Co^{+3}. Os cálculos são feitos para uma simulação do estado sólido (trímero), liquido e gasoso. Os parâmetros de assimetria dos átomos de N não apresentam valores próximos aos medidos (Tabela 4.4); como os autores fazem cálculos para outros derivados de imidazol, o estudo do imidazol é visto apenas como uma tendência comportamental do GCE. A diferença em relação ao experimental é corrigida através de técnicas semi-empíricas como o método do *Continuum*. Este método acrescenta uma constante dielétrica $\in$=4,5 ao meio para reproduzir o efeito do sólido. Dessa forma, reproduz precisamente o ambiente cristalino detectado através do GCE experimental.

Outro estudo relevante para o entendimento da variação dos valores do GCE da molécula

para o cristal (considerando a importância das ligações de hidrogênio no estado sólido), foi publicado por Fritscher, em 2004, [44] utilizando DFT com a base "B3PW91/6-311+G(df,pd)". Neste trabalho, é estudada a relação entre a variação do GCE e a interação de uma molécula de água na vizinhança. Para tanto, três simulações são feitas: a primeira, variando a distância de aproximação do oxigênio ao hidrogênio da amina e, as outras simulações, variando o ângulo planar e perpendicular ao imidazol. Um fato interessante observado foi a profunda mudança no η do amina ao aproximar o oxigênio da água do hidrogênio da amina (com as duas moléculas num mesmo plano). Nesta situação, quanto menor esta distância, maior o valor do η, ao passo que a distância da ligação do hidrogênio amina aumenta por atração dos pares isolados do oxigênio com o hidrogênio. Observa-se o mesmo efeito no imidazol cristalino.

Outros dois trabalhos interessantes são os de Cummins *et al.* [45] e Nakamura *et al.* [43], onde o primeiro realiza estudos de interação de quadrupolo nuclear para diversas moléculas nitrogenadas, entre elas o imidazol. Cummins utiliza a técnica *Point Charge Effects* onde uma molécula de imidazol, é colocada na vizinhança de uma distribuição de cargas, representando assim o ambiente do cristal. Segundo os autores, as interações de segundos vizinhos não são importantes na troca intermolecular (*intermolecular exchange*), transferência de carga (*charge transfer*) e polarização (esta, diretamente associada às LHs diretas). Entretanto, o cálculo realizado neste trabalho mostra que uma cadeia infinita de moléculas, reproduz melhor o valor do GCE do que apenas ligações de primeiros vizinhos.

No estudo de Nakamura publicado em 2000 [43], é realizado o cálculo do GCE na molécula e no sólido à temperatura de 293K, utilizando o método "RHF" para as bases "6-311G (df,p)" e "6-21G*" com os softwares Gaussian94 e Crystal95 respectivamente. Foram realizados quatro cálculos: a molécula isolada, o dímero, o trímero e o cristal (com o programa Crystal95). Para o sólido, o resultado que melhor reproduz o experimental é o trímero com o software Gaussian94 (Tabela 4.4).

No presente trabalho, investigamos um passo além na linha dos trabalhos existentes até

hoje, realizando, via cálculos de primeiros princípios, o cristal infinito utilizando o espaço recíproco (e o teorema de Bloch), para entender as variações dos valores do GCE desde a molécula até o sólido.

Na Tabela 4.4 resumimos alguns valores experimentais e calculados encontrados na literatura para o GCE (constante de acoplamento quadrupolar (ν) e parâmetro de assimetria (η)) para o amina e para o imina. Analisando o comportamento dos valores de ν, verificamos que da molécula para o sólido há uma diminuição da ordem de 45% para o amina e 25% para o imina. Quanto ao valor de η, para o amina há uma mudança do seu valor mínimo na molécula para o valor máximo no cristal ($0 \leq \eta \leq 1$) enquanto que para o imina não há grande variação, nos valores considerando as diferenças entre as medidas experimentais.

	Amina		**Imina**	
	$\nu_{Q(MHz)}$	η	$\nu_{Q(MHz)}$	η
Molécula 293K[a]	$\mathbf{2{,}537}_{25}$	**0,178**	$\mathbf{4{,}032}_{40}$	**0,120**
Molécula[b]	2,642	0,142	4,338	0,111
Molécula[c]	2,840	0,292	4,353	0,064
Molécula[d]	2,639	0,133	4,076	0,067
Trímero[d]	1,631	0,798	3,542	0,086
Trímero $\in= 4,5$[d]*	1,488	0,966	3,384	0,131
Octômero[c]	1.729	0.744	3.579	0.146
Cristal 103K[e]	$\mathbf{1{,}418}_{10}$	$\mathbf{0{,}997}_{70}$	$\mathbf{3{,}253}_{5}$	$\mathbf{0{,}135}_{3}$
Cristal 293K[f]	**1,390**	**0,930**	**3,220**	**0,119**

a) Espectroscopia de microondas [15]

b) [44], c) [13], d) [4]

e) NQR [46], f) NQR [47]

*Cálculo realizado através do método *Continuum* para a constante dielétrica do meio ($\in= 4,5$)

Tabela 4.4: *Valores medidos e calculados para o GCE nos átomos de nitrogênio da amina e da imina. (conforme Figura 4.1). Em negrito estão destacados os valores experimentais.*

Capítulo 5

Resultados para o Imidazol: da Molécula ao Cristal

5.1 Sistemas Estudados

Neste capítulo, utilizando a metodologia apresentada no Capítulo 2 e obtivemos os parâmetros geométricos para o imidazol desde sua configuração no estado gasoso até no estado cristalino. Analisamos as principais diferenças nso espectros eletrônicos destas fases. Para isso calculamos a grandeza hiperfina GCE apresentada no capítulo 3, que pode ser utilizada como informação para caracterizar o ambiente químico local em um material, isto é, próximo a um determinado sítio (núcleo) [11, 12, 48]. Simulamos várias situações, analisando as interações entre as moléculas no sólido cristalino, para entender o comportamento da variação dos valores do GCE nos sítios dos átomos de nitrogênio no cristal e suas variações com relação à molécula isolada. Para identificar as diferentes contribuições à estrutura eletrônica, em particular ao GCE no estado sólido, dividimos o problema nas seguintes etapas apresentadas na Figura 5.1. O primeiro passo foi estudar a molécula isolada (Figura 5.1a); o segundo foi estudar o dímero interligado por LH (Figura 5.1b). Seguindo a tendência de diversos trabalhos publicados [4, 13], calculamos o GCE nos nitrogênios em um trímero ligado por

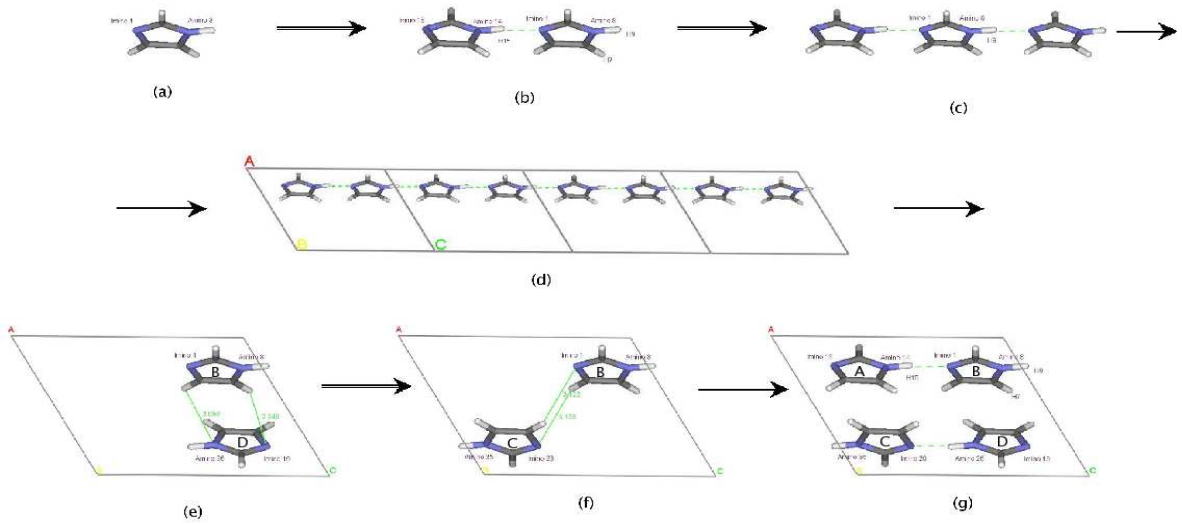

Figura 5.1: *Representação esquemática dos sistemas estudados neste trabalho: (da esquerda para a direita): a) molécula isolada, b) dímero isolado, c) trímero isolado, d) cadeia infinita, e) interação entre elementos de cadeias adjacentes, f) interação entre moléculas na diagonal e g) sólido infinito.*

LHs (Figura 5.1c). Ao invés de calcular 4, 5 ou 6 moléculas ligadas por LHs, exploramos a característica do código CP-PAW (como um método no espaço recíproco) em reproduzir corretamente as propriedades periódicas da rede cristalina e construímos assim uma cadeia infinita de moléculas interligadas por LHs (Figura 5.1d). Para estudar a interação entre as cadeias e verificar se a existência de empilhamento na disposição espacial entre cadeias do tipo *herringbone*[1] [49, 50] altera o os valores do GCE nos átmos de nitrogênio, realizamos um cálculo da interação entre moléculas de cadeias adjacentes (Figura 5.1e). Assim como entre as moléculas na diagonal de cadeias distintas (na mesma célula unitária) (Figura 5.1f). Finalmente, calculamos o sólido infinito (Figura 5.1g). Todos os cálculos foram realizados com a abordagem de cálculo periódico no espaço recíproco. Para sistemas isolados, como a

[1]Estas interações entre cadeias são muito comuns em polímeros, onde o empinhamento ($\pi stacking$) produz uma interação mais efetiva entre as cadeias do que a configuração espacial do tipo "espinha de peixe" ou *herringbone* [49].

molécula, o dímero e o trímero, construímos uma "super" célula em que a distância entre as moléculas de células vizinhas são maiores que 5Å, tornando os sistemas isolados, não havendo superposição das funções de onda das moléculas em céculas adjacentes [21]. Assim, apesar de repetidas periodicamente, as moléculas são separadas por uma região de vácuo que garante seu isolamento. Além disso, um recurso de "cancelamento de imagens eletrostáticas" é necessário para anular as interações coulombianas de longo alcance entre as moléculas e suas imagens periódicas [21]. Passaremos agora a discutir os resultados obtidos em cada uma destas etapas.

5.1.1 Propriedades Estruturais

Molécula Isolada

Na primeira etapa, estudamos o imidazol em fase gasosa ou molecular. Fizemos três cálculos e um teste: dois cálculos utilizando as posições atômicas experimentais da literatura, um com geometria otimizada e um teste com oito pontos k (também para a geometria otimizada), para verificar se a célula adotada era adequada[2]. Verificamos através deste teste que a molécula não apresentou interações com as imagens periódicas.

Utilizamos dois conjuntos de posições atômicas experimentais: um obtido por espectroscopia de microondas para o sistema molecular[7] e outro por espectroscopia de nêutrons para o sólido cristalino [9]. No final desta seção apresentaremos a geometria de equilíbrio calculada neste trabalho e comparamos com as medidas para os sistemas molecular e cristalino investigando as diferenças estruturais entre as fases.

[2]Note-se que, para a descrição de uma molécula isolada é, em princípio necessário apenas um ponto k, já que se trata de "níveis" eletrônicos e não "bandas" de energia, como no cristal. A verificação de dispersão nos níveis de energia moleculares, é sinal característico de interação espúria entre moléculas periodicamente interagentes formando um sólido molecular artificial.

Otimização de Geometria para a molécula isolada

Construímos inicialmente a molécula de imidazol a partir de ligações químicas típicas, (simples e duplas) e realizamos uma otimização preliminar com o programa Cerius2 [51]. Com estes dados de entrada, iniciamos o cálculo com o PAW para a otimização da geometria.

Alguns testes foram realizados para verificar a qualidade dos cálculos do programa CP-PAW. Fizemos estes testes em duas versões do programa e em computadores diferentes para verificar se o código computacional não apresentava respostas discrepantes[3]. Com este teste verificamos que não houve diferenças significativas entre compiladores e versões do programa (variação em energia total da ordem de 0,001%). Após estes testes, adotamos um único compilador e versão do CP-PAW para todos os cálculos, para evitar erros espúrios de plataforma, ou compiladores não detectados no teste preliminar. Outro teste realizado foi para a escolha da energia de "corte" (truncamento) para a expansão da base em ondas planas, com o objetivo de saber a partir de qual valor o incremento do número de ondas planas não alteraria os resultados. Assim analisamos o espectro de autovalores e energia total para 40Ry[4] até 100Ry. Verifica-se, na literatura, que 40Ry apresenta usualmente um resultado bastante satisfatório para a obtenção das propriedades eletrônicas e estruturais [22].

Verificamos que as distâncias de ligação para a geometria otimizada estão em perfeita concordância com as medidas para a molécula isolada (Figura 5.2). Para as distâncias de equilíbrio temos diferenças menores do que 1%. Apenas a ligação amina-H9 (segundo a notação da Figura 5.2) é aparentemente 2% maior do que a medida.

[3]Note-se que o código CP-PAW não é um programa comercial e está continuamente em desenvolvimento.

[4]Quando informamos um corte em energia para ondas planas de por exemplo 100Ry, o corte para a densidade de carga é quatro vezes este valor [32].

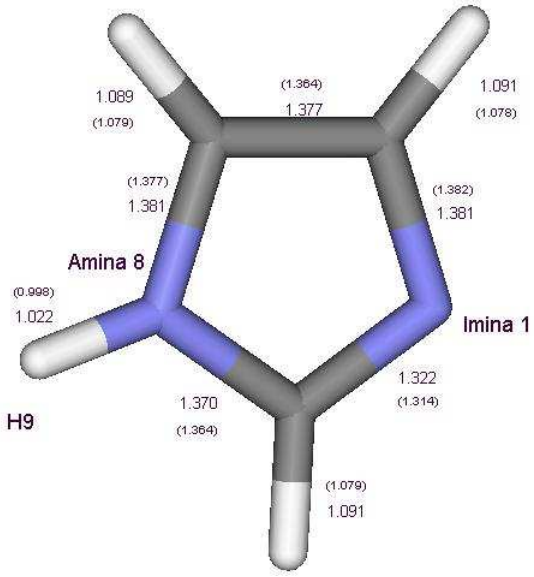

Figura 5.2: *Representação esquemática do imidazol molecular com as distâncias de equilíbrio para a geometria otimizada e para a geometria experimental da molécula (entre parênteses) [7] (em Å).*

Dímero Isolado

Para entender a influência da LH na construção do sólido trabalhamos com a estrutura cristalina a 293K e separamos duas dessas moléculas ligadas por LH do restante do cristal (Figura 5.3). Utilizamos as posições de simetria i e ii (i = (x,y,z) e ii= (-x,y+1/2,-z+1/2)) conforme mencionado na seção 4.2. Para tanto, colocamos o dímero em uma caixa cúbica com parâmetros de rede maiores que a célula unitária experimental (5Å maior), para evitar as interações entre as células periódicas vizinhas. Realizamos também a otimização de geometria a partir da geometria experimental extraída do cristal a 293K. As distâncias de equilíbrio são apresentadas na Figura 5.3.

Comparando a molécula otimizada (Figura 5.2) com o dímero (Figura 5.3) também otimizado, verificamos que a ligação amina-H aumentou aproximadamente 2% devido a atração eletrostática entre o hidrogênio e o par isolado do imina. As demais distâncias e ângulos mantêm praticamente os mesmos valores da molécula isolada. Comparando as

distâncias interatômicas dos estudos do dímero com otimização de geometria e com geometria experimental (Figura 5.3) do cristal, verificamos que a distância amina N14 - H15 praticamente não se altera. As demais apresentam mudanças da ordem de 2%. A distância intermolecular imina - hidrogênio característica da LH, é de 1,916Å para o dímero e no cristal esta ligação diminui para 1,828Å.

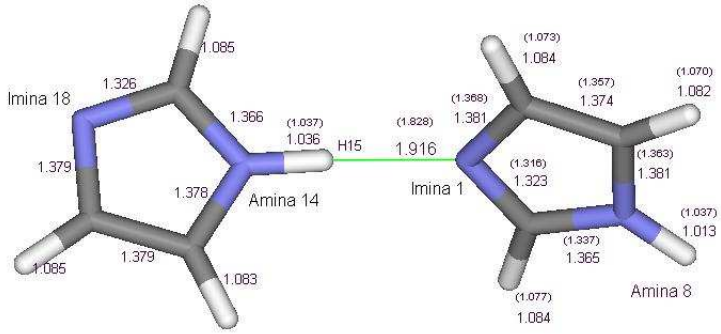

Figura 5.3: *Representação esquemática do dímero de imidazol apresentando as distâncias de equilíbrio obtidas para a geometria otimizada. Para fácil referência apresentamos entre parêntesis as distâncias de equilíbrio para a geometria experimental do cristal [9] (em Å).*

Trímero Isolado

Na segunda etapa do trabalho estudamos a influência das LHs no valor do GCE, construindo o trímero (Figura 5.4). Utilizamos uma célula unitária do imidazol a 293K, e duplicamos na direção cristalográfica ***c*** (direção de ocorrência das LHs), para as posições de simetria (i) e (ii) (seção 4.2). Obtivemos assim um segmento com quatro moléculas de imidazol interligadas por LHs. Para esse estudo eliminamos uma molécula e calculamos o trímero (Figura 5.4). Criamos uma célula cúbica suficientemente grande (5Å entre as imagens periódicas) para não haver influência de células vizinhas. O trímero de imidazol é bastante estudado na literatura

por cálculos de química quântica com base em orbitais do tipo atômico [4, 13, 44] e é a estrutura mais simples que se assemelha às LHs no cristal, mas ainda não contabiliza todas as interações. Realizamos dois estudos, um com geometria experimental e outro otimizada. Na Figura 5.4 apresentamos os resultados das distâncias interatômicas medidas para o sólido e obtidas no presente trabalho. As mudanças estruturais quando comparamos o dímero e o trímero são pequenas e ainda estão concentradas no aumento da ligação amina - hidrogênio, com um crescimento de 1% em relação ao dímero otimizado.

Comparando a geometria otimizada com a cristalina temos as mesmas características descritas na seção anterior. A distância intermolecular imina - hidrogênio, diminuiu para aproximadamente 1,855Å, se aproximando da distância medida no cristal.

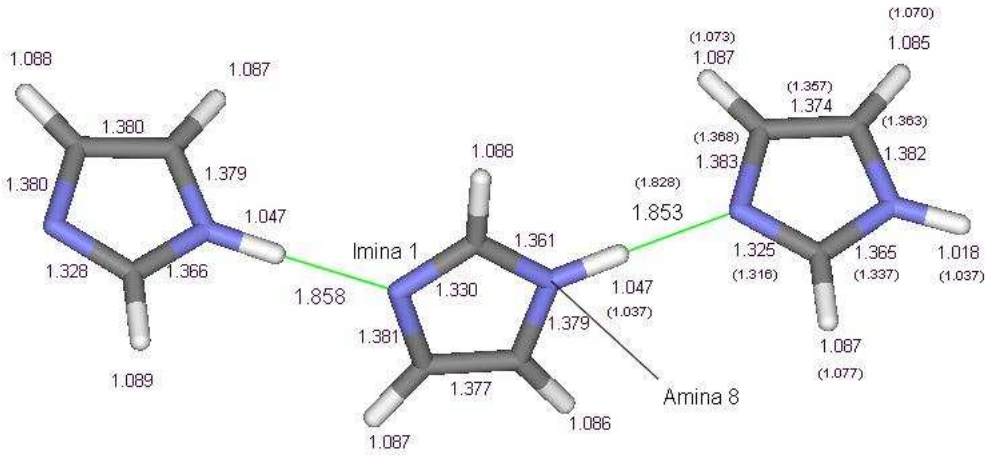

Figura 5.4: *Representação esquemática do trímero de imidazol com as distâncias de equilíbrio para a geometria otimizada e para a geometria experimental do cristal (entre parênteses) [9] (em Å).*

Estudo da Cadeia Infinita

Na terceira etapa do estudo das LHs procuramos verificar a influência nos valores do GCE de uma seqüência infinita de moléculas de imidazol unidas por LHs (Figura 5.5). Fizemos três estudos: um para a cadeia infinita isolada das cadeias vizinhas, o segundo para a cadeia infinita isolada com otimização de geometria, e o terceiro para a cadeia infinita no cristal com os parâmetros de rede a 293K.

Para os dois primeiros cálculos, construímos uma célula unitária maior que a medida a 293K para os parâmetros de rede a e b: a=14,815Å, b=10,458Å, c=9,779Å e β=117,26^{circ}, o que é grande o suficiente para reduzir os efeitos de interação entre células vizinhas. No entanto, como nos interessa o cálculo da cadeia infinita periódica, o recurso de cancelamento de imagens periódicas para uma célula unitária isolada das demais não é aplicável no CP-PAW [21]. Para reproduzir a cadeia infinita, consideramos uma seqüência infinita de células unitárias na direção cristalográfica $\boldsymbol{c}$ [001], e as posições de simetria i e ii (seção 4.2), isto é, sem a interação entre duas cadeias de uma mesma célula unitária, a fim de contabilizar apenas as interações das LHs de uma cadeia infinita. A Figura 5.5 representa a geometria do cálculo com a célula maior que a original nas direções [100] e [010]. No terceiro estudo, fizemos o mesmo cálculo anterior mas com os parâmetros de rede a 293K (ver seção 4.2). A diferença nos dois estudos é pequena como será observada no cálculo do GCE, porque a distância entre as moléculas de cadeias adjacentes já é de aproximadamente 7Å.

Um outro estudo que poderia ser feito seria verificar a influência de apenas duas cadeias infinitas, de uma mesma célula unitária. Realizamos este teste, que será apresentado na próxima seção, para a interação entre elementos de cadeias adjacentes. São inúmeras as possibilidades de testes, portanto escolhemos analisar algumas etapas que nos parecem ser mais relevantes e adequadas, considerando-se também a relação custo computacional e validade de novas informações. Os três cálculos também foram realizados para o corte em energia para ondas planas de 40Ry para o estudo estrutural e de 100Ry para a análise do GCE (seção 5.1.2).

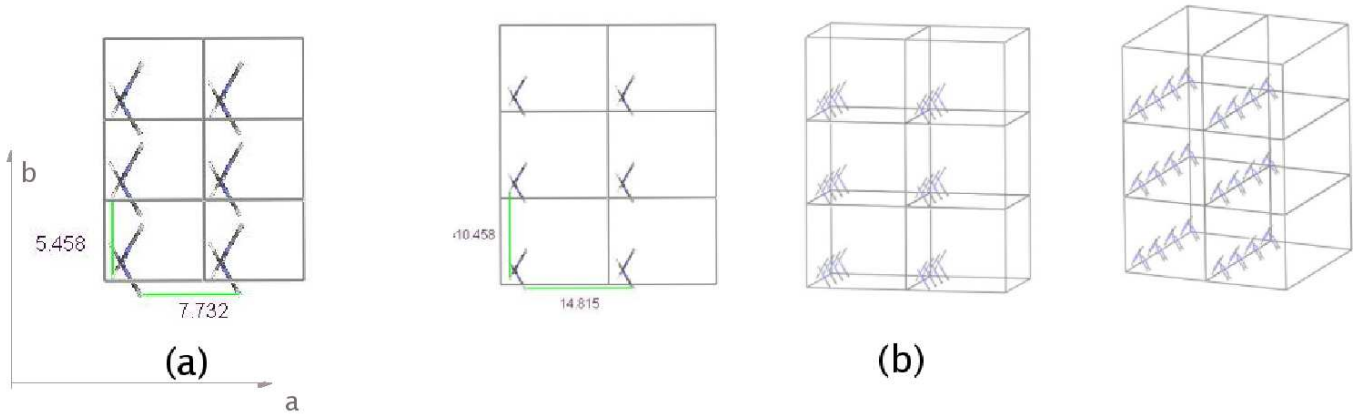

Figura 5.5: *a) Representação esquemática das cadeias infinitas para os parâmetros de rede experimentais a 293K [9]. b) Representação esquemática das cadeias infinitas para os parâmetros de rede 50% maiores nas direções a e b para reduzir a interação entre cadeias.*

Para a geometria otimizada, os parâmetros estruturais da cadeia infinita se assemelham aos do trímero, exceto para a distância H - imina que diminui aproximadamente 1% (Figura 5.6).

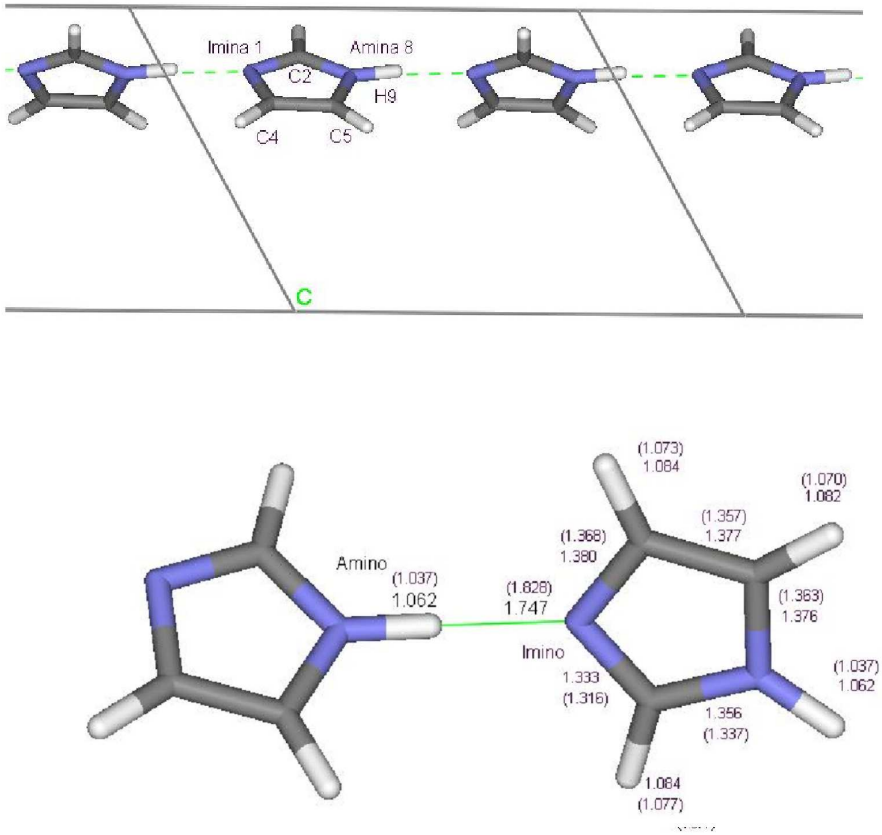

Figura 5.6: *Representação esquemática das moléculas da célula unitária da cadeia infinita com as distâncias de equilíbrio para a geometria otimizada e para a geometria experimental do cristal (entre parênteses) [9] (em Å).*

Estudo das Interações entre moléculas de cadeias adjacentes

Nesta etapa estudamos a interação entre as moléculas B e D "empilhadas" de acordo com a notação da Figura 5.7 e entre moléculas B e C "na diagonal" (Figura 5.9) da célula unitária. Como o imidazol é um composto aromático (com a nuvem eletrônica axial ao plano da molécula), deve haver uma interação entre as cadeias que as estabiliza para a formação do cristal. Iremos estudar como essa interação altera os valores do GCE nos átomos de nitrogênio. Fizemos três cálculos: o primeiro para a interação entre duas moléculas de

imidazol "empilhadas" (B e D) (Figura 5.7) e isoladas do restante do cristal, o segundo para moléculas "empilhadas" no cristal (Figura 5.8) e por último para as moléculas "na diagonal" (B e C) (Figura 5.9), também no cristal. Nesta etapa utilizamos apenas a geometria do cristal a 293K [9] (isto é, não otimizamos a geometria) e o corte em energia para ondas planas em 40Ry para os parâmetros estruturais.

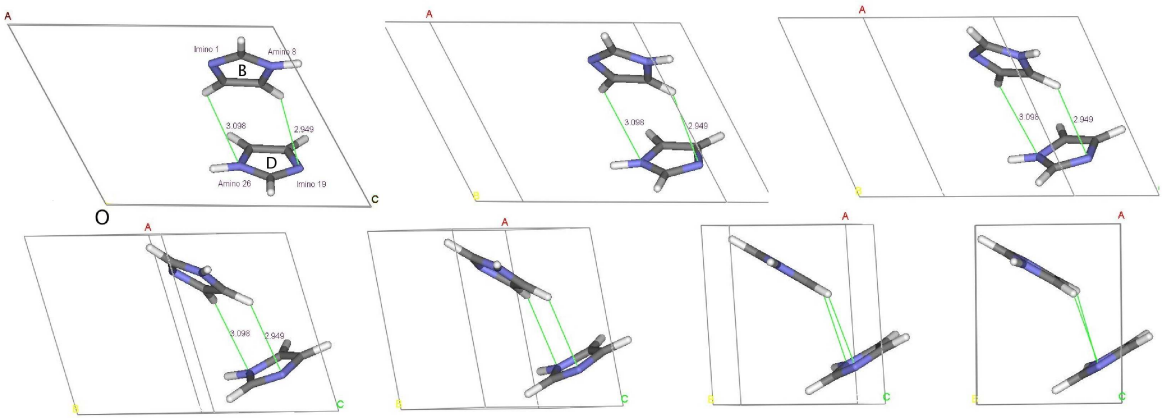

Figura 5.7: *Representação esquemática da interação entre moléculas "empilhadas" (B e D) para a célula unitária do cristal. Da esquerda para a direita: rotação da célula do plano cristalográfico (010) ao (001). A menor distância entre as duas moléculas é de 2.949Å.*

a) Moléculas B e D "empilhadas"

Para estudar a interação entre as duas moléculas B e D utilizamos as posições de simetria (i e iv) conforme apresentado na seção 4.2 (Figura 5.7). Construímos uma célula cúbica com $5\mathring{A}$ a mais que a célula unitária do cristal para eliminar a interferência de outras moléculas das células vizinhas. Realizamos um segundo cálculo para identificar a influência da interação entre moléculas B e D em células vizinhas para estudar a influência destas no valor do GCE (seção 5.1.2) nos átomos de nitrogênio como apresentado na Figura 5.8. As moléculas de células vizinhas (na direção cristalográfica [100]) também estão próximas à distância de $2{,}6\mathring{A}$ e foram contabilizados neste cálculo.

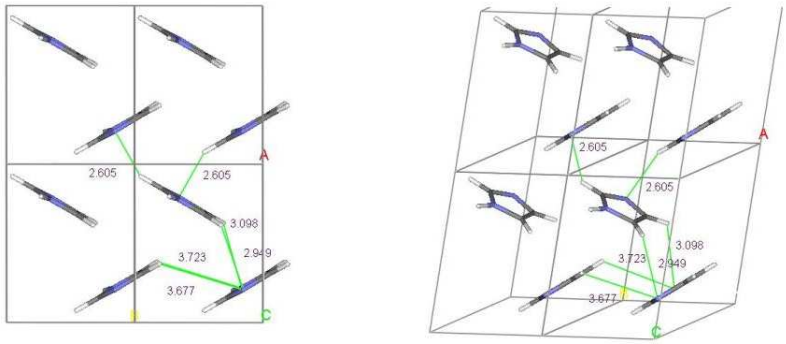

Figura 5.8: *Interação entre planos e moléculas de planos de células vizinhas. A molécula central representa as interações entre primeiros vizinhos (distâncias em Å).*

b) Estudo das Interações entre Moléculas (B e C) na "Diagonal"

Como último cálculo, antes do estudo do cristal infinito, calculamos a interação entre moléculas em diagonal (B e C), como apresentado na Figura 5.9. Este cálculo foi realizado com a repetição periódica, estudando assim o "cristal de moléculas em diagonal". As moléculas em diagonal estão a aproximadamente 3Å considerando o imina em relação ao hidrogênio da amina[5]. A célula diagonal é uma monoclínica de grupo espacial P-1 com duas moléculas por célula unitária. As posições de simetria são as i e iii conforme especificado na seção 4.2.

[5]Para a interação na diagonal oposta (A-D), as distâncias são de aproximadamente 7Å e não alteram o valor do GCE dos átomos de nitrogênio.

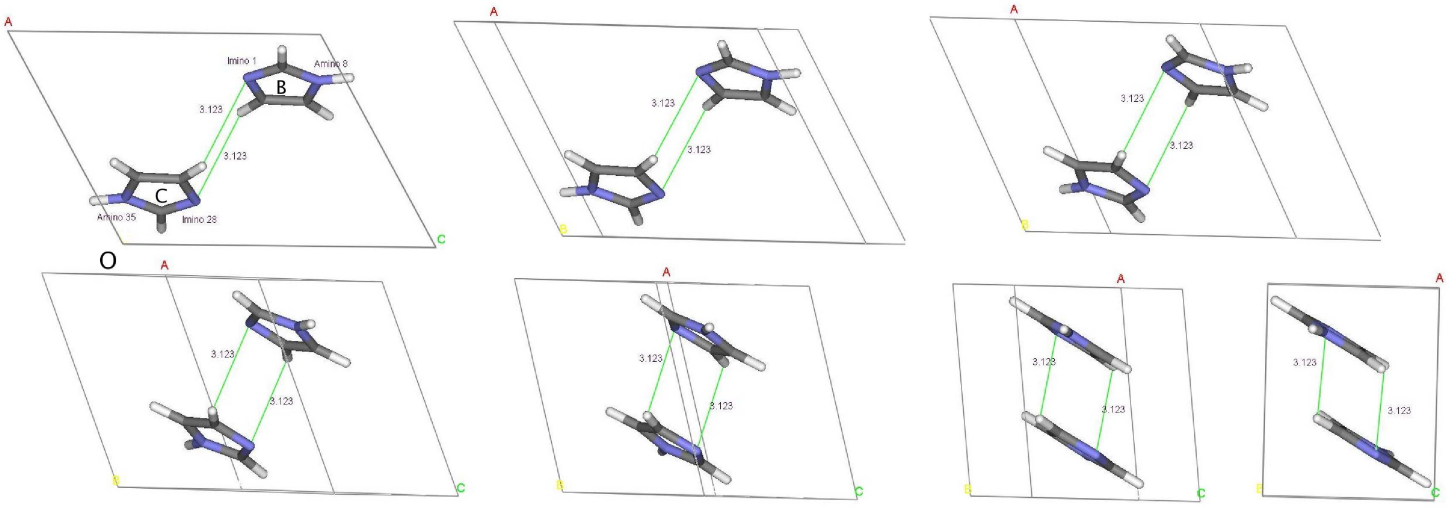

Figura 5.9: *Representação esquemática da interação entre moléculas na diagonal (B-C) para a célula unitária do cristal [9]. Da esquerda para a direita temos a rotação da célula unitária de (010) a (001). A menor distância entre as duas moléculas é de 3,123Å.*

Estudo do Cristal Infinito

Para o estudo do cristal utilizamos dois conjuntos de posições atômicas experimentais: uma medida a 293K, como nos estudos anteriores, e outra medida a 103K. O cálculo com otimização de geometria foi iniciado com a geometria a 293K. Na seção 4.2 apresentamos as posições atômicas e seus respectivos parâmetros de rede e na figura 5.10 apresentamos a nomenclatura dos átomos de nitrogênio da célula unitária e a representação esquemática do cristal infinito com suas LHs no plano cristalográfico (010). As condições de cálculo foram realizadas utilizando o corte em energia em ondas planas de 40Ry para o estudo das propriedades estruturais.

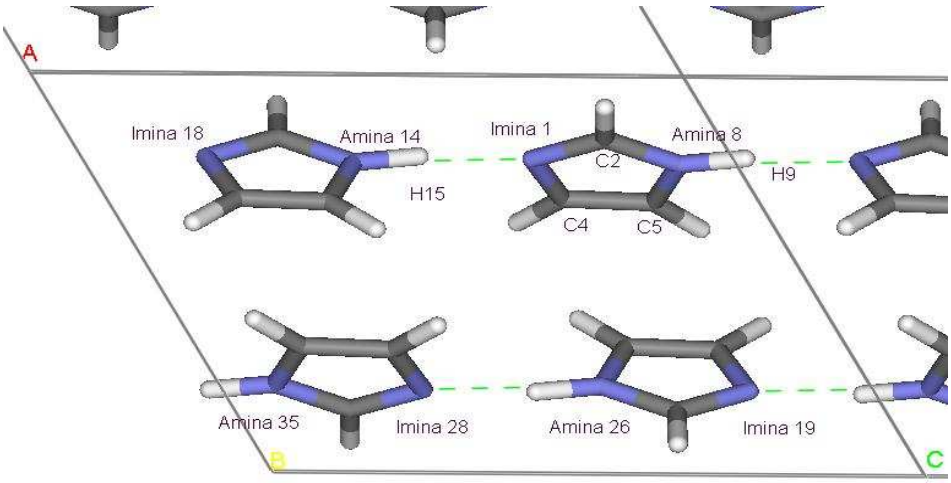

Figura 5.10: *Representação esquemática do cristal infinito de imidazol vista no plano cristalográfico (010). Note que no texto e nas tabelas os átomos de nitrogênio imina 1 e amina 8 são respectivamente os átomos de nitrogênio rotulados por N1 e N8.*

Comparação entre os Sistemas Molecular e Cristalino

Os valores estruturais calculados, bem como os experimentais, estão apresentados nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3. Quando comparamos o sistema cristalino e o molecular, verificamos que as distâncias intermoleculares não apresentam variações maiores que 1,5%. Há duas exceções: o comprimento das ligações N8-H9 e N8-C2 (vide notação da figura 5.10). A ligação amina hidrogênio aumenta devido à atração com o par isolado do imina no sistema cristalino. Comparando a medida para o sistema gasoso, por espectroscopia de microondas (MW), e o cristalino, por difração de nêutrons (DN), verificamos um aumento de 4% e para o aqui calculado de 3% para o N8-H9. Uma variação menor ocorre para a ligação N8-C2, que diminui em 2% em relação ao resultado experimental e em 1% para o calculado.

Observamos, também, que para todas as medidas e cálculos a distância N1-C2 é de aproximadamente 1,32Å. Esta ligação é a menor do anel e é considerada, segundo a literatura usual [1], como uma ligação dupla. As ligações N1-C4 e N8-C5 também têm seu valor dado por aproximadamente, 1,38Å. Já para a ligação C4-C5, a menos do resultado de Will [8],

os valores são os mesmos para as diferentes medidas. Podemos então comparar nossos resultados com o modelo de orbitais para ligações simples e duplas apresentado na seção 4.1. Os estudos de Cristen *et al.* [7] e de Martinez *et al.* [39] concordam com este modelo, onde as distâncias N1-C2 e C4-C5 têm características de ligações duplas (Figura 4.1). Já para a molécula otimizada, o caráter de ligação dupla, ou seja, de menor distância de ligação é observado apenas para a ligação N1-C2, enquanto que a nuvem de delocalização eletrônica cobre o restante da molécula. Já no trabalho de Craven [9] e para o cálculo do cristal infinito

DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS (Å)							
		PAW$^{(m)}$	PAW$^{(c)}$	DN^{a}	MW^{b}	RX^{c}	RX^{d}
C 2	N 1	1,322	1,328	1,316	1,314	1,326	1,311
C 4	C 5	1,377	1,370	1,357	1,364	1,358	1,311
C 4	N 1	1,381	1,375	1,367	1,382	1,378	1,381
N 8	C 5	1,381	1,370	1,362	1,377	1,369	1,373
N 8	C 2	1,370	1,350	1,337	1,364	1,349	1,337
C 4	H 7	1,091	1,078	1,075	1,078	0,958	0,980
H 6	C 5	1,089	1,079	1,071	1,079	1,031	0,980
N 8	H 9	1,022	1,055	1,038	0,998	1,048	1,110
H 3	C 2	1,091	1,080	1,077	1,079	1,082	1,010

a [9] b [7] c [39] d [8]

(m) Molécula isolada com otimização de geometria e

(c) Cristal com otimização de geometria.

Tabela 5.1: *Distâncias de equilíbrio para o imidazol molecular (PAW^{m}) e cristalino (PAW^{c}) calculadas por otimização de geometria e valores medidos para o imidazol molecular (MW - Espectroscopia de Microondas) a 293K e para o imidazol cristalino a 293K (DN - Difração de Nêutrons e RX - Raios-X) em angstrons (Å). A numeração dos átomos apresentada aqui segue a notação da figura 5.10.*

há um encurtamento da ligação N8-C2, que difere da imagem do imidazol molecular. Uma maneira de estimar o caráter aromático, de uma estrutura, é através da igualdade entre as distâncias intermoleculares [1], onde o benzeno seria o exemplo de uma estrutura 100% aromática. Para o imidazol molecular é atribuído um caráter 75% aromático [1].

Observamos nas Tabelas 5.2 e 5.3 que os ângulos internos e externos do imidazol molecular e cristalino pouco variam (menos de 1%). Como foi dito anteriormente, a molécula de imidazol é plana (característica dos orbitais híbridos sp^2), porém, no cristal, devido à interação na rede cristalina, os hidrogênios tem um pequeno desvio angular fora do plano. O hidrogênio ligado à amina (H9) é o que apresenta maior ângulo, dado aproximadamente por 4,5° a 293K [9]. Para os outros hidrogênios (H3, H6 e H7) este ângulo é menor que 1°. Outra característica do imidazol cristalino é o ângulo de torção entre as moléculas de uma mesma cadeia [5]. Obtivemos os seguintes valores: para o dímero 63,6°, para o trímero 59,5° e 65,7°, para a cadeia infinita 62,10° e para o cristal 61,4°. Estes valores estão na mesma ordem de grandeza dos medidos (58,10° para a geometria cristalina a 293K [10] e 56,52° para

ÂNGULOS EXTERNOS						
	PAW$^{(m)}$	PAW$^{(c)}$	DN^a	MW^b	RX^c	RX^d
H9:N8:C2	126,6°	127,3°	127,2°	-	-	-
H3:C2:N8	122,5°	123,8°	123,5°	-	-	-
H6:C5:C4	132,8°	131,1°	131,3°	-	-	-
H7:C4:N1	121,4°	122,0°	121,8°	-	-	-

a [9] b [7] c [39] d [8]

(m) Molécula isolada com otimização de geometria e

(c) Cristal com otimização de geometria.

Tabela 5.2: *Ângulos externos para o imidazol molecular (PAW^m) e cristalino (PAW^c) calculado com otimização de geometria e medido para o imidazol cristalino a 293K (DN - Difração de Nêutrons) em graus.A numeração dos átomos apresentada aqui segue a notação da figura 5.10.*

103K [9]).

Na tabela 5.2 não apresentamos resultados para difração de raios-x (RX) pelo alto grau de imprecisão das medidas [8, 39]. Segundo a literatura [52], para o estudo de LHs onde variações da ordem de 0,01Å são relevantes [53], a difração de nêutrons (DN) é mais confiável, porque o espalhamento na difração de RX é dificultado pela baixa densidade eletrônica do hidrogênio, o que dificulta sua localização nos espectros. A incerteza típica para a distância N-H em RX é da ordem de 0,05-0,1Å enquanto que em DN a incerteza é da ordem de 0,005Å [52].

	ÂNGULOS INTERNOS (°)					
	PAW$^{(m)}$	PAW$^{(c)}$	DN^{a}	MW^{b}	RX^{c}	RX^{d}
C2:N8:C5	107,4°	107,3°	107,0°	106,9°	107,2°	104,4°
N8:C5:C4	105,1°	106,1°	106,1°	105,5°	106,3°	107,5°
C5:C4:N1	110,7°	109,7°	109,9°	110,7°	109,8°	111,2°
C4:N1:C2	105,4°	105,4°	105,1°	104,9°	105,4°	102,6°
N1:C2:N8	111,4°	111,5°	112,0°	112,0°	111,3°	114,2°

a [9] b [7] c [39] d [8]

(m) Molécula isolada com otimização de geometria e

(c) Cristal com otimização de geometria.

Tabela 5.3: *Ângulos internos para o imidazol molecular (PAW^{m}) e cristalino (PAW^{c}) calculado por otimização de geometria e medidos para o imidazol molecular (MW - Espectroscopia de Microondas) a 293K e para o imidazol cristalino a 293K (DN - Difração de Nêutrons e RX - Raios-X) em graus.A numeração dos átomos apresentada aqui segue a notação da figura 5.10.*

5.1.2 Propriedades Eletrônicas e GCE

Iniciamos, nesta seção, a descrição dos estudos das propriedades eletrônicas e GCE para os sítios de nitrogênio. Para o cálculo do GCE o corte em energia de 40Ry não é suficiente, sendo necessário cortes de até 100Ry [19]. Vale ressaltar que o GCE é uma ferramenta muito precisa para a análise de estrutura eletrônica, uma vez que pequenas variações de densidade de carga, próximas a um dado sítio, podem ser detectadas; além disso, é também muito sensível para detectar a correta convergência das funções de base [54]. Para a fácil comparação com os resultados experimentais que apresentamos neste capítulo, utilizamos a freqüência de acoplamento quadrupolar (ν) obtida a partir da expressão (3.10) para os valores do momento de quadrupolo nuclear Q tabelados[6]. Faremos aqui um abuso de linguagem, chamando os parâmetros ν e η de GCE.

Molécula Isolada

Os valores do GCE obtidos no presente trabalho são apresentados na Tabela 5.4 juntamente com o valor experimental obtido na literatura através de espectroscopia de microondas. Comparando os valores encontrados para o GCE para a geometria experimental [7] com os medidos experimentalmente; encontramos valores de ν em boa concordância, (aproximadamente 7% para o N da amina e 4% para o imina). O acordo é bastante bom também para o parâmetro de assimetria η do amina, que se apresentou aproximadamente 14% abaixo do observado. Para o imina, o valor experimental é 0,120 e obtivemos η=0,047. Note-se porém que, lembrando que η varia de zero a um, para valores dessa ordem de grandeza, porcentagens podem induzir a uma análise errônea. Dessa forma, o mais adequado é observar tendências, porque uma variação como tivemos (aproximadamente três vezes menor) não tem o mesmo significado físico que uma variação de por exemplo η=0,32 para 0,8. Isto porquê, como η é dado pela diferença de duas componentes do tensor GCE, divididos por uma terceira (no sistema de eixos principais equação 3.9), a comparação entre os valores de η menores do que

[6] $Q_{^2H}$=$2.860_{15}mb$ e $Q_{^{14}N}$=20.44_3mb, onde 1 milibarn=$10^{-31}m^2$ [37].

0,1 requer uma grande precisão no cálculo das componentes individuais.

Para a molécula, os métodos de bases do tipo atômicas deveriam ser muito precisos para o cálculo do GCE, entretanto, os valores de η do imina encontrados na literatura (Tabela 4.4) tem a mesma ordem de grandeza do resultado encontrado neste trabalho, além de ser muito sensível a base escolhida [4, 13]. Apenas o trabalho de Fritscher [44], de 2004, que utiliza uma base "calibrada" para o cálculo de GCE em moléculas nitrogenadas [55] apresenta exata concordância com o valor do η do imina medido. No entanto, como veremos a seguir, para o estudo do cristal infinito o PAW obtém resultados mais próximos ao experimental, além de não ser necessário o ajuste de bases diferentes[7].

	Amina (N8)		**Imina (N1)**	
	ν **(MHz)**	η	ν **(MHz)**	η
Molécula[a]	**2,537**	**0,178**	**4,032**	**0,120**
Molecula[b]	2,863	0,106	4,210	0,051
Molécula[c]	2,709	0,329	4,209	0,060
Molécula[d]	2,802	0,155	4,205	0,047

a) Valor obtido através de espectroscopia de microondas [15]

b) Cálculo para a geometria experimental molecular [7]

c) Cálculo para a geometria experimental cristalina [9]

d) Cálculo com otimização de geometria.

Tabela 5.4: *Valores do GCE para os átomos de nitrogênio da amina e da imina para o imidazol molecular medido (em negrito) e calculados com três geometrias de equilíbrio distintas.*

Comparando os cálculos com otimização de geometria e geometria experimental [15], vemos que a diferença no ν é muito pequena, sendo menor que 2%. Já para o η da amina há

[7] Os projetores no PAW podem ser testados para melhor se adequarem ao sistema em estudo. No entanto para o C, H e N adotamos o número de projetores já definido na literatura [19]. Como os valores calculados para o GCE foram satisfatórios não achamos necessário tal teste de convergência.

uma diferença em torno de 30% para o amina e 8% para o imina, a qual pode ser atribuída às diferenças entre as diversas geometrias.

A energia total (em Hartree) para o cálculo com otimização de geometria é de E=–39,7744H, e para a geometria experimental é de E=–39,7717H. A diferença em energia é de E=0,073eV (aproximadamente 3kT).

Os resultados para o espectro de autovalores, para os elétrons de valência, é apresentado na Tabela 5.5, e representado graficamente através da densidade de estados (DoS) na Figura 5.11. Os níveis moleculares são discretos, mas para facilitar a visualização, centramos funções gaussianas em cada autovalor. Adotaremos a seguinte nomenclatura para a DoS neste trabalho: o último orbital ocupado é o HOMO (ou nível de energia 13); o HOMO-1 é o nível 12, etc. até o nível 1 que está associado ao primeiro orbital de valência, com energia mais baixa. Para um melhor entendimento, vamos dividir os orbitais em quatro regiões, ou grupos, em função de sua energia e mudanças relativas. Alguns orbitais são bem distintos em energia e podem ser facilmente identificados, porém, outros estão em intervalos de energia muito próximos. A densidade de carga destes orbitais é apresentada nas figuras 5.12 a 5.15. Desta forma, observando a Figura 5.11, os três picos da esquerda, que são os três primeiros orbitais, com energias -25,414 eV, -21,699 eV e -18,443 eV (Figura 5.15) e serão denotados como a primeira região. Durante as etapas do cálculo vamos observar que estes orbitais variam muito pouco. A segunda região (Figura 5.11) é formada por três orbitais próximos com energias –15,303 eV, -14,645 eV e -13,921 eV (Figura 5.14) que podem ser observados em picos separados (Figura 5.11). Estes orbitais formam uma região distinta em relação às demais. O terceiro grupo, é constituído de quatro orbitais, três deles muito próximos: -10,867 eV, -10,777 eV e -10,670 eV, e um isolado -9,966 eV (Figura 5.13). A quarta e última região é constituída de três orbitais distintos no gráfico da DoS com energias –7,063eV, -6,368eV e –5,782 eV (HOMO) (Figura 5.12). Este grupo também formam uma região bem distinta em relação às outras.

Note-se que os autovalores apresentados não fornecem diretamente as energias de ion-

ização porque a referência, em energia, para diferentes cálculos é diferente, em um método de célula periódica [22]. No entanto, a diferença de energia entre os níveis pode ser associada a um observável como por exemplo o 'gap' HOMO-LUMO (que dá a separação energética entre o estado mais alto ocupado, HOMO (highest occupied molecular orbital) e o mais baixo desocupado (lowest unoccupied molecular orbital)) cujo valor que obtivemos neste trabalho é de 4,424 eV. Para o cálculo "Hartree Fock" [24] verificamos nos resultados obtidos na literatura e calculado [41, 56] um valor de aproximadamente 13 eV. Esta diferença é esperada porque em geral a DFT não reproduz corretamente os níveis excitados [18]. Por esse motivo não apresentaremos na DoS o nível LUMO neste trabalho nos restringindo apenas aos níveis ocupados de valência.

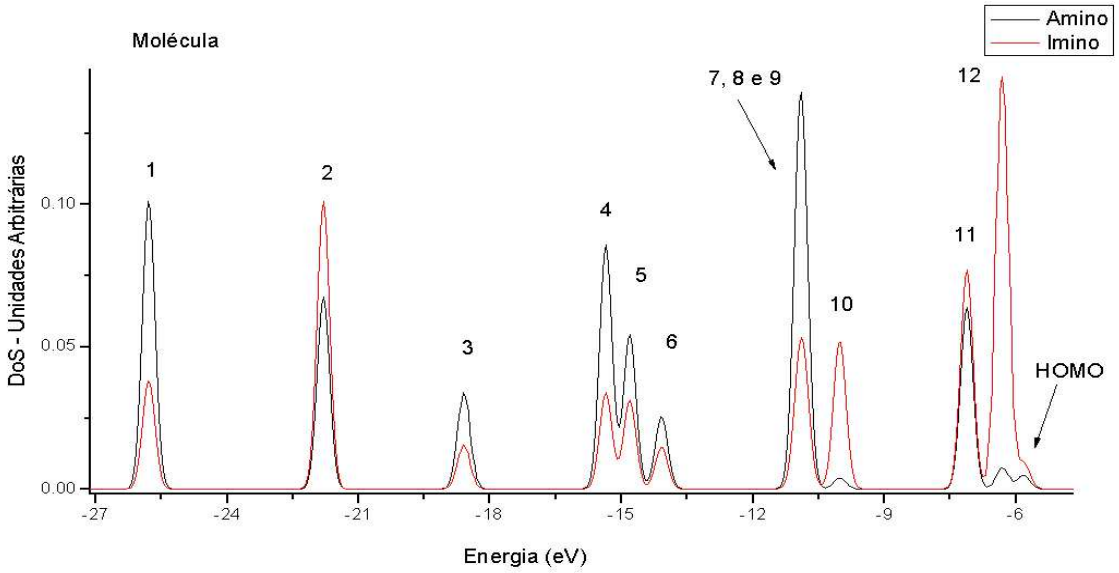

Figura 5.11: *Densidade de estados para os átomos de nitrogênio da amina e da imina da molécula de imidazol, para os estados ocupados com geometria otimizada. A numeração acima de cada autovalor representa a nomenclatura adotada neste trabalho para cada nível de energia eletrônico (vide texto), cujos valores estão apresentados na Tabela 5.5.*

Como já dissemos anteriormente, a molécula de imidazol tem algumas características

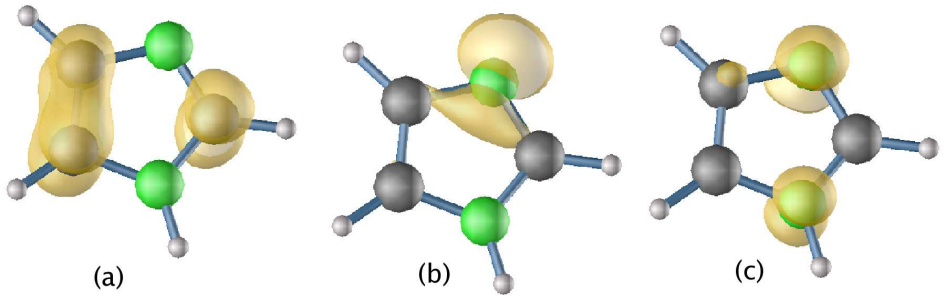

Figura 5.12: *Orbitais moleculares para a molécula isolada de imidazol. Da esquerda para a direita temos (a) o HOMO (-5.782eV), (b) o HOMO-1 orbital 12 (-6.368eV) e (c) o HOMO-2 orbital 11 (-7.063eV). Cortes para iso-superfícies em 0.015 de densidade de carga ($eV/\AA^3$).*

particulares que lhe valem a alta reatividade, cuja origem está nos pares isolados dos átomos de nitrogênio. Na literatura [1], verificamos que o amina tem o par isolado no p_z (perpendicular ao plano da molécula), e o imina com o par isolado no plano da molécula. Ao observar a DoS total, apresentada na Figura 5.17, podemos ver um pico bem pronunciado no orbital molecular 12 (HOMO-1) com a característica do par isolado do imina, como se pode ver pela densidade de carga na Figura 5.12b. O par isolado do N da amina pode estar no orbital 9 representado na Figura 5.16 ou no orbital 11 (Figura 5.12c). Esta dificuldade em determinar qual o orbital que tem a característica do par isolado do N da amina está

Nível	1	2	3	4	5	6	7
Energia (eV)	-25,414	-21,699	-18,443	-15,303	-14,645	-13,921	-10,867

Nível	8	9	10	11	12	13 HOMO	14 LUMO
Energia (eV)	-10,777	-10,670	-9,966	-7,063	-6,368	-5,782	-1,358

Tabela 5.5: *Espectro de autovalores obtidos no presente trabalho, em eV, para a molécula isolada com otimização de geometria.*

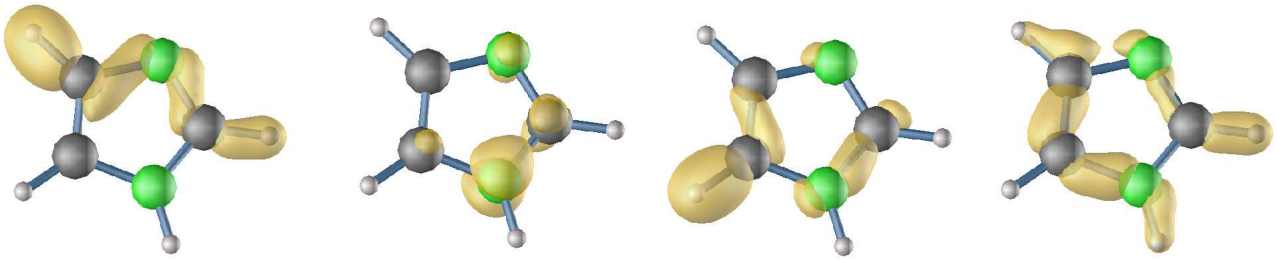

Figura 5.13: *Orbitais moleculares para a molécula isolada de imidazol. Da esquerda para a direita temos os orbitais 10 (-9,966 eV), 9 (-10,670 eV), 8 (-10,777 eV) e 7 (-10,867 eV). Cortes em iso-superfícies em 0,015 de densidade de carga* ($eV/\AA^3$).

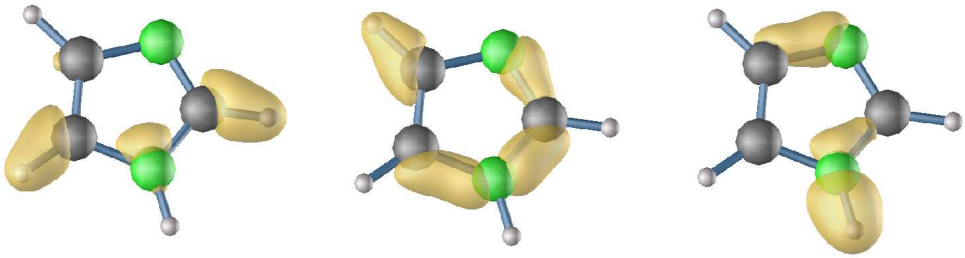

Figura 5.14: *Orbitais moleculares para a molécula isolada de imidazol. Da esquerda para a direita temos os orbitais 6 (-13,921 eV), 5 (-14,645 eV) e 4 (-15,303 eV). Cortes em iso-superfícies em 0,015 de densidade de carga* ($eV/\AA^3$).

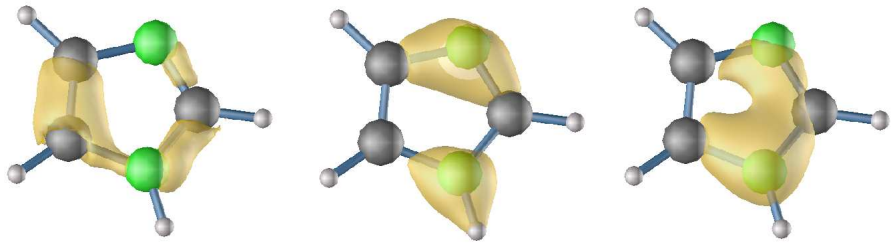

Figura 5.15: *Orbitais moleculares para a molécula isolada de imidazol. Da esquerda para a direita temos os orbitais 3 (-18,443 eV), 2 (-21,699 eV) e 1 (-25,414 eV) (orbital de valência de mais baixa energia). Cortes em iso-superfícies em 0,015 de densidade de carga* ($eV/\AA^3$).

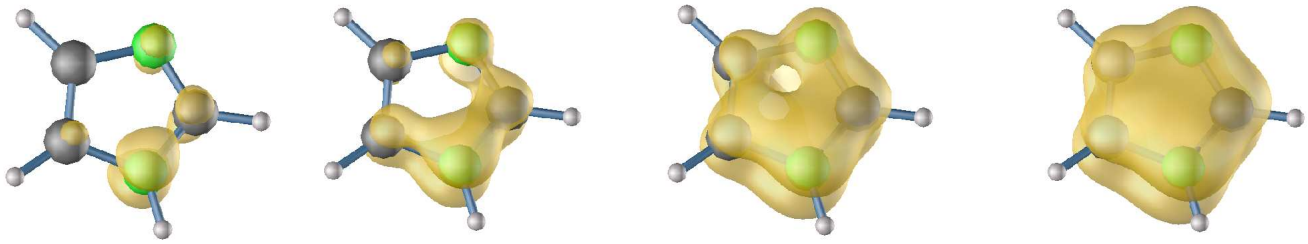

Figura 5.16: *Nono orbital molecular para a molécula isolada de imidazol. Da esquerda para a direita temos os seguintes valores de iso-superfícies em* $eV/\mathring{A}^3$*:0,015, 0,009, 0,005, 0,003*

apresentada na projeção p_z da Figura 5.17. Os níveis 9 e 11 são ambos perpendiculares ao plano da molécula (direção [001]) que está no plano XY. No imidazol molecular, o HOMO é basicamente caracterizado pelos átomos de carbono (Figura 5.12).

Análise das Direções dos Eixos Principais do GCE para a Molécula Isolada.

	Amina (N8)				**Imina** (N1)				**H9**			
	GCE	X	Y	Z	**GCE**	X	Y	Z	**GCE**	X	Y	Z
Vxx	2,3348	0,9	0,4	0	4,0517	0	0	-1	-2,423	0	0	-1
Vyy	3,382	-0,4	0,9	0	4,4353	0,8	-0,6	0	-1,905	1	0	0
Vzz	-5,7164	0	0	1	-8,4869	0,6	0,8	0	4,328	0	1	0
η	0,155				0,047				0,12			

Tabela 5.6: *GCE em* V/m^2 *e direções (cossenos diretores) das componentes do GCE para a molécula de imidazol disposto no plano XY.*

Com a geometria experimental da molécula de imidazol, fizemos um estudo das direções dos eixos principais do tensor GCE. O Vzz, que é definido como a maior componente (em valores absolutos) do tensor GCE no sistema de eixos principais, pode ser tratado como

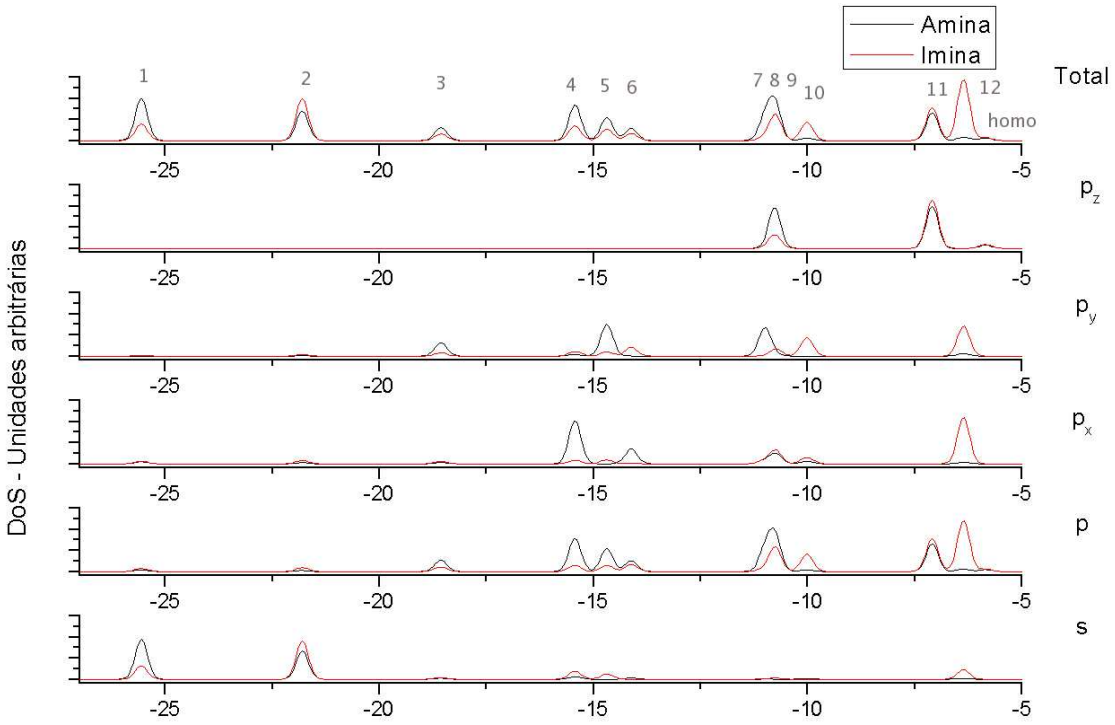

Figura 5.17: *Densidade de estados para a molécula com otimização de geometria. Divisão em orbitais, de cima para baixo temos a DoS total, as contribuições do orbital p nas direções z, y e x, do orbital p e do orbital s. Da esquerda para a direita temos os níveis numerados de 1 a 13 (HOMO), de acordo com a figura 5.11.*

um vetor, relacionado à variação direcional do campo elétrico centrado em um sítio. As outras duas componentes (Vxx e Vyy) devem ser compreendidas como uma medida da assimetria do sistema, onde o parâmetro de assimetria é dado por $\eta = (|V_{yy} - V_{xx}|)/|V_{zz}|$ para $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. Nossos cálculos foram realizados com a molécula de imidazol no plano XY. Podemos assim observar através dos dados apresentados na Tabela 5.6 que a maior componente do GCE para o amina está perpendicular ao plano da molécula. Vemos que neste caso coincide com a distribuição espacial da nuvem eletrônica do par isolado que está perpendicular ao orbital híbrido sp^2 do amina. As outras duas componentes Vxx e

Vyy não tem a mesma intensidade, mas são da mesma ordem de grandeza, o que gera um parâmetro de assimetria η próximo de zero, ou seja, o amina apresenta uma simetria próxima à cilíndrica, característica do orbital atômico p_z. A simetria cilíndrica tem Vzz diferente de zero e η=0. Apresentamos também na tabela 5.6 o GCE no sítio do hidrogênio da amina (H9) e vemos que o Vzz neste caso está no plano XY, mais especificamente na direção Y e o η é da mesma ordem de grandeza que o η da amina. O imina tem seu Vzz no plano XY como seria esperado, e observamos a magnitude muito mais intensa do que no amina. O que está relacionado à presença do par isolado no orbital híbrido sp^2 no plano XY (figura 5.12b). Observa-se pelo valor de η que o N da imina é ligeiramente mais simétrico que o N da amina. O imina também tem um orbital perpendicular ao plano com característica p_z, como os outros átomos do anel do imidazol e tem sua maior componente no HOMO-2 (Figura 5.17 p_z).

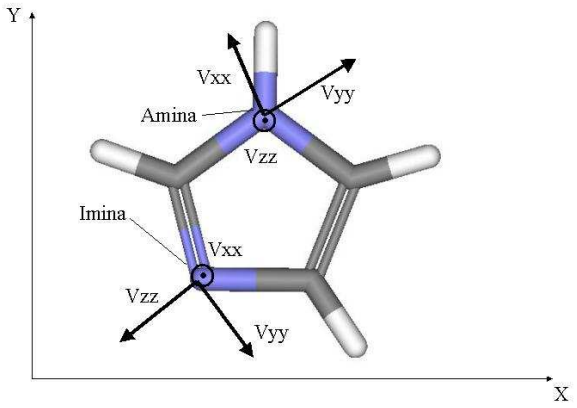

Figura 5.18: *Representação esquemática do imidazol molecular no plano XY. As setas denotam o sistema de eixos principais, diferentes para o amina e o imina. Observe que para o amina, o Vzz está perpendicular ao plano da figura e para o imina, o Vyy é que está perpendicular.*

Em resumo, na Tabela 5.6 vemos que o imina tem uma componente de GCE "muito forte" no plano XY, dado pelo par isolado, que será a responsável pelo aparecimento das ligações de hidrogênio na fase condensada. Já o amina tem sua maior componente na direção

perpendicular a molécula, devido ao orbital p_z. São nestas direções que ocorrem a ligação com íons metálicos em sistemas biológicos [3, 57, 58]. Estes dados são importantes para auxiliar na interpretação de resultados experimentais, pois permite avaliar onde e como uma ligação é feita num dado sítio atômico para um sistema complexo, como no interior de uma proteína [58].

Estudo da Influência das Ligações de Hidrogênio sobre o GCE

O imidazol cristalino tem como característica apresentar ligações de hidrogênio fortes, e estas são as responsáveis por alterar significativamente o valor do GCE nos átomos de nitrogênio [15]. A fim de comprovar esse efeito, entender suas variações e obter resultados mais próximos aos medidos, realizamos três cálculos: primeiro fizemos o cálculo para duas moléculas isoladas com o objetivo de obter o valor do GCE dos átomos de nitrogênio da amina e da imina que formam uma LH; realizamos o cálculo para três moléculas (trímero) e por último o cálculo para uma cadeia infinita interligada por LH.

Dímero Isolado

Os valores do GCE obtidos no presente trabalho, para a geometria experimental, para o amina (N14) e o imina (N1) (de acordo com a nomenclatura da Figura 5.3) estão na Tabela 5.7.

O cálculo sem otimização de geometria seria o estudo do sistema experimental se pudéssemos dividir o sólido em diversas partes e estudá-las em separado. Verificamos que os valores do GCE para a geometria a 293K tanto para o amina quanto para o imina tem valores mais próximos do GCE cristalino do que o dímero otimizado. Para o amina, ν é aproximadamente 11% maior e η aproximadamente 33% menor que o experimental. Para o imina a diferença é pequena (menor que 4%). Para o cálculo do GCE realizado para o dímero com a otimização de geometria, verificamos algumas diferenças no GCE entre as conformações devido às diferenças estruturais. A maior mudança estrutural e consequentemente no GCE

	Amina		Imina	
	ν (MHz)	η	ν (MHz)	η
Molécula[a]	**2,537**	**0,178**	**4,032**	**0,120**
Dímero[b]	2,041	0,409	3,766	0,058
Dímero[c]	1,811	0,547	3,701	0,060
Cristal 293K[d]	**1,390**	**0,930**	**3,220**	**0,119**

a) Espectroscopia de Microondas [15]

b) Geometria otimizada

c) Geometria extraída do cristal a 293K [9]

d) NQR [47]

Tabela 5.7: *Valores calculados para o GCE nos átomos de nitrogênio da amina (N14) e da imina (N1) do dímero obtidos usando a geometria experimental do cristal [9] e otimizada. Valores experimentais em negrito.*

está no amina (Figura 5.3) onde a variação entre os cálculos (com geometria experimental e otimizada) é de até 25%. Para o imina a diferença é menor do que 5%. Portanto, o cálculo do GCE sem otimização de geometria apresenta melhor concordância com o cristal na mesma geometria, visto que as variações no GCE estão relacionadas às características estruturais.

Na Figura 5.19 apresentamos as densidades de estado para as duas moléculas. O N8 da amina e o N18 da imina (conforme convenção apresentada na Figura 5.3) conservam as características do GCE molecular e seus correspondentes valores não são apresentados na correspondente tabela. Neste cálculo percebemos uma tendência para os valores do GCE no cristal. Como se observa na representação esquemática do dímero (Figura 5.3), a ligação de hidrogênio ocorre entre o amina (N14) e o imina (N1), há o início da interação entre as moléculas com o aparecimento de pequenos picos na DoS (Figura 5.19), mas os espectros ainda são muito semelhantes aos da molécula. Os níveis de valência com energia

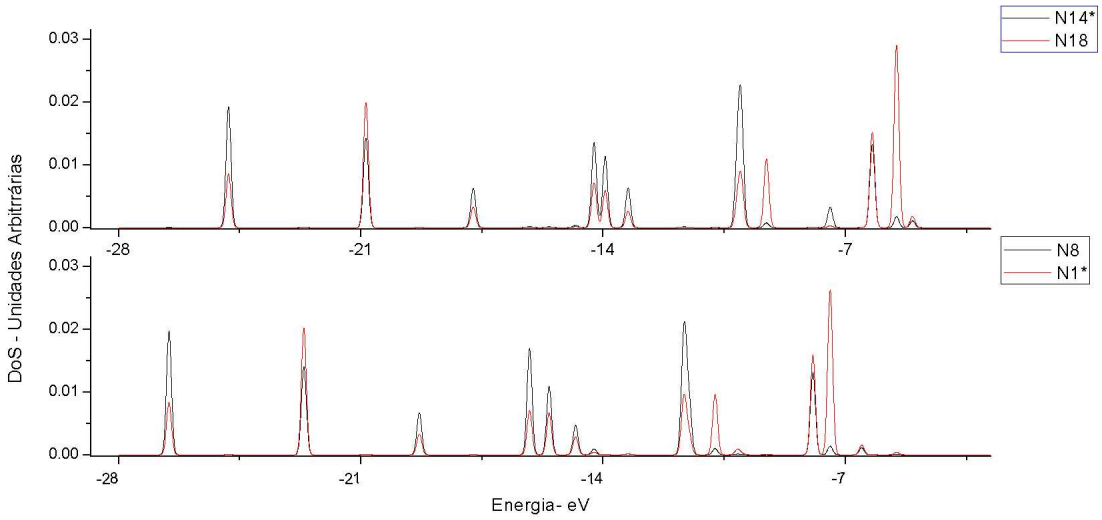

Figura 5.19: *Densidade de estados para os átomos de nitrogênio da amina e da imina do dímero de imidazol conforme notação da figura 5.3 para a interação do amina (N14) e do imina (N1) com geometria experimental extraída do cristal a 293K.*

mais baixa nas duas moléculas estão deslocados em aproximadamente 1,7eV. Chamamos a atenção para o fato de que não há uma alteração grande no padrão da DOS em relação a molécula isolada. Isto porque a LH no dímero apenas polariza o sistema, não alterando suas características estruturais. Uma observação importante é a aproximação entre os orbitais HOMO-1 e HOMO-2.

Podemos estimar a energia da LH no dímero. A energia total para o dímero com geometria experimental é de E=-79,5583 H, e a diferença de energia entre duas moléculas isoladas e o dímero é de E=0,407 eV (9,38 kcal/mol). Para a situação das moléculas (otimizadas) e do dímero com otimização de geometria, a diferença de energia é de E=0,392 eV (9,03 kcal/mol) Estas energias estão dentro da ordem de grandeza de uma ligação de hidrogênio moderada (4-15 kcal/mol) conforme mencionado na seção 4.3.

Trímero Isolado

Realizamos também o cálculo do trímero com e sem otimização de geometria. Os respectivos valores do GCE são apresentados na Tabela 5.8 junto a outros resultados calculados existentes na literatura (conforme discutido na seção 4.5). Vemos na Tabela 5.8 que, para os dois cálculos aqui realizados, não há grandes variações devido às pequenas mudanças na geometria de equilíbrio. Comparando os valores do GCE do trímero, com a geometria experimental, com o medido vemos que o trímero ainda não apresenta uma boa descrição do GCE cristalino: para o amina, os parâmetros ν e η são respectivamente 20% e 30% menores que os medidos; e para o N da imina, ν é superestimado em 14% e η é ligeiramente subestimado.

	Amina (N8)		**Imina (N1)**	
	$\nu_{Q(MHz)}$	η	$\nu_{Q(MHz)}$	η
PAW trímero[a]	1,704	0,655	3,682	0,069
PAW trímero[b]	1,868	0,574	3,645	0,110
B3LYPII[c]	1,774	0,605	3,796	0,074
PW91P86III[d] trímero	1,631	0,798	3,542	0,086
PW91P86III[e] trímero $\in$=4,5	1,488	0,966	3,384	0,131
Cristal 293K[f]	**1,390**	**0,930**	**3,220**	**0,119**

a) Cálculo com a geometria extraída do cristal a 293K [9]

b) Cálculo com otimização de geometria

c) [13]; d) [4]

e) Cálculo com a técnica *Continuum* para a constante dielétrica do meio $\in = 4,5$ [4]

f) NQR [47]

Tabela 5.8: *Valores para o GCE calculados para o trímero de imidazol. Resultado experimental (para o cristal) em negrito.*

Vamos estimar o valor da energia da ligação de hidrogênio (E_{LH}) para o trímero comparando a energia total do trímero com a energia total da molécula isolada. Para o cálculo com a geometria experimental, E_{LH}=0,913 eV (21,05 kcal/mol) e com o trímero otimizado é E_{LH}=0,865 eV (19,96 kcal/mol). Na literatura, as ligações de hidrogênio do imidazol cristalino são consideradas entre moderadas e fortes [14], e segundo a nomenclatura utilizada, acima de 15 kcal/mol é uma LH forte. Um cálculo realizado por Oleg Poleshuk [56] encontra um valor para a energia de ligação da LH de E_{LH}=15 kcal/mol, assim dentro da mesma ordem de grandeza do valor aqui encontrado.

Cadeia Infinita

Como apresentado anteriormente, realizamos três cálculos para a cadeia infinita: cadeia infinita sem a interação com outras cadeias (com e sem otimização de geometria) e o cálculo da cadeia com os parâmetros de rede da célula unitária do cristal a 293K. Verificamos na tabela 5.9 que não há variação nos valores do GCE para os estudos com as posições atômicas experimentais, aumentando os parâmetros a e b da célula unitária experimental e com a geometria otimizada. As diferenças são menores do que 4%. Os resultados mostram que as mudanças no GCE são fortemente afetadas pelas ligações de hidrogênio neste sistema. Uma característica do GCE no imidazol cristalino é o parâmetro de assimetria η do amina que é muito próximo de zero (limite inferior do valor de η, bastante simétrico) para a molécula isolada e próximo a 1 (limite superior do valor de η, bastante assimétrico) no cristal. Através deste cálculo vemos que a influência das LHs no cristal nos valores do GCE é fundamental, sendo que os valores já se apresentam em boa concordância com o GCE medido para o cristal infinito (Tabela 5.9). Resta saber qual a influência das interações entre elementos de cadeias vizinhas sobre o GCE dos átomos de nitrogênio, que será estudada na próxima seção.

	Amina (N8)		**Imina (N1)**	
	ν **(MHz)**	η	ν **(MHz)**	η
Cadeia Infinita[a]	1.533	0.911	3.513	0.111
Cadeia Infinita[b]	1.529	0.916	3.511	0.113
Cadeia Infinita[c]	1.532	0.943	3.369	0.195
Cristal 293K[d]	**1.390**	**0.930**	**3.220**	**0.119**

a) Cálculo para a cadeia infinita sem interação entre as cadeias para as posições atômicas extraídas do cristal a 293K [9] mas para os parâmetros de rede a e b maiores que o experimental.

b) Cálculo para a cadeia infinita para a geometria experimental extraída do cristal a 293K [9]

c) Cálculo para a cadeia infinita sem interação entre as cadeias com otimização de geometria

d) NQR [47]

Tabela 5.9: *Valores para o GCE nos átomos de nitrogênio da amina e da imina para a cadeia infinita. Resultado experimental em negrito.*

Interação entre moléculas de cadeias distintas

Neste estudo, realizamos os cálculos sem otimizar a geometria para verificar a influência nos valores do GCE devido às interações entre moléculas "empilhadas" (Figura 5.7) e na "diagonal" (Figura 5.9). Os resultados do GCE nos átomos de nitrogênio estão na Tabela 5.10.

Para o cálculo das moléculas B e D (Figura 5.7) observamos que o empilhamento não gera grande mudança no GCE nos átomos de nitrogênio tendo como referênica o valor do GCE da molécula isolada. Ocorre apenas uma redução de 5% no ν dos átomos N8 e N26 das aminas e 1.5% no ν dos iminas N1 e N19 (segunda e terceira linhas da tabela 5.10). Para

o η também não há grandes variações, a menos do N19 da imina, que reduz, mas ainda se mantém muito próximo de zero.

O cálculo das duas moléculas empilhadas (sem o isolamento de vácuo entre as imagens periódicas) não apresenta grandes variações em relação ao plano isolado (quarta linha da Tabela 5.10). Neste caso, há quatro moléculas mais próximas do imidazol central mas a contribuição dessas interações entre as moléculas vizinhas mais próximas não é representativa para alterar o GCE.

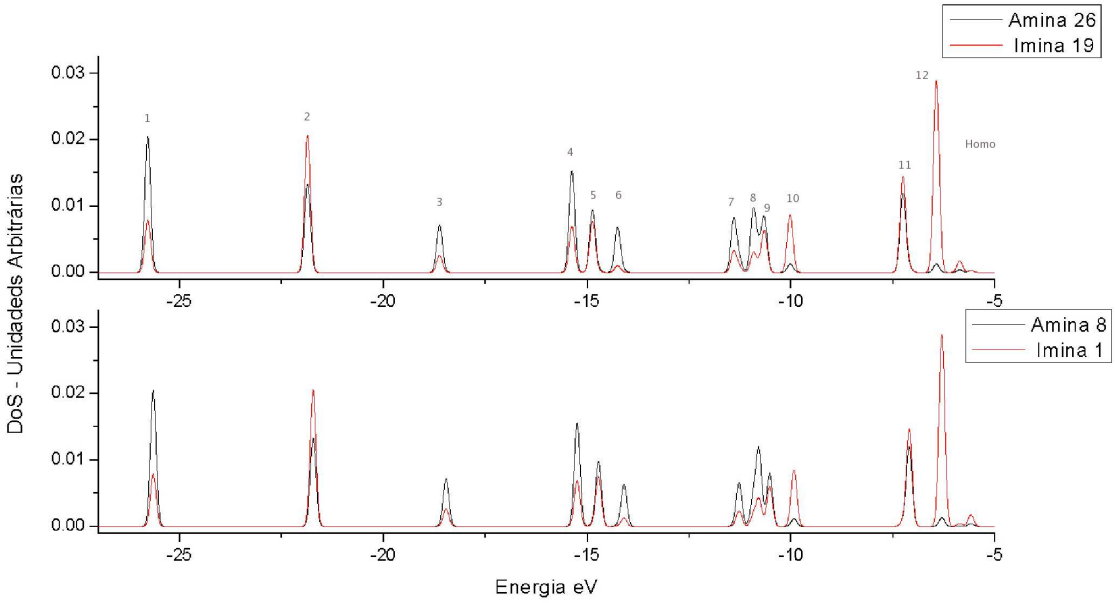

Figura 5.20: *Densidade de estados dos estados de valência para o cálculo da interação entre moléculas empilhadas (B e D) sem otimização de geometria. Nomenclatura de acordo com a figura 5.7. Os orbitais 7, 8 e 9 apresentam "achatamento" em relação à molécula isolada.*

Na Figura 5.20 apresentamos a densidade de estados para as moléculas empilhadas. Uma característica interessante é o desdobramento dos níveis de 7 a 9 quase degenerados nos cálculos da molécula (Figura 5.11), dímero e trímero.

Interação entre moléculas na "diagonal"

Neste estudo calculamos a interação entre as moléculas B e C para as posições atômicas e parâmetros de rede a 293K, sem isolar o sistema com a região de vácuo. Como no cálculo da interação entre as moléculas B e D (quarta linha da Tabela 5.10), em que não houve variação para o sistema isolado e "periódico", optamos em calcular apenas a interação no cristal. Observamos na Tabela 5.10 que não há grande diferença entre o N da amina e a molécula isolada, pela distância entre as moléculas (Figura 5.9). O ν do imina apresenta uma redução de 5% e η é reduzido pela metade mas ainda mantém um valor muito próximo de zero. A variação observada no imina é devido à proximidade de $3\mathring{A}$ entre o imina e o hidrogênio mais próximo.

	Amina		**Imina**	
	ν **(MHz)**	η	ν **(MHz)**	η
Molécula[a]	2,709	0,329	4,209	0,060
Empilhamento[b_1]	2,578	0,379	4,147	0,062
Empilhamento[b_2]	2,589	0,348	4,138	0,035
Empilhamento[c]	2,512	0,344	4,147	0,046
Diagonal[d]	2,652	0,354	4,028	0,036

a) Molécula isolada para a geometria experimental do cristal [9].

b_1) Molécula B para o amina (N8) o imina (N1),

b_2) Molécula D para o amina (N26) o imina (N19)

c) Interação B e D no cristal infinito.

d) Interação B e C para o cristal infinito.

Tabela 5.10: *Valores calculados do GCE para o estudo das interações entre cadeias adjacentes. A notação B, C e D se refere à figura 5.1.*

As interações entre planos e moléculas em diagonal não alteram fortemente os valores do GCE dos átomos de nitrogênio (diferente do que ocorreu com as LHs). Verifica-se uma mudança estrutural mais localizada em um grupo de orbitais (7 a 9). Estas interações irão se somar no cristal, mas as ligações de hidrogênio são fortes o suficiente para reter o padrão do GCE no cristal.

Cristal

Por fim, no cálculo do sólido infinito procuramos estudar o comportamento do GCE nos átomos de N do cristal, além de comparar e entender suas variações com o auxílio dos cálculos anteriores. Utilizamos duas estruturas experimentais: uma medida a 293K que foi utilizada em todos os cálculos anteriores e outra medida a 103K. O cálculo com otimização de geometria foi realizado com a geometria inicial a 293K.

Os valores obtidos para o GCE estão em ótima concordância com aos valores experimentais (Tabela 5.11) e a discussão destes resultados será realizada na próxima seção, em conjunto com o estudo de todas as etapas descritas até agora.

	Amina (N8)		**Imina (N1)**	
	ν **(MHz)**	η	ν **(MHz)**	η
Cristal (293K)	1,528	0,911	3,452	0,119
Cristal (103K)	1,555	0,935	3,357	0,158
Cristal (otimizado)	1,523	0,998	3,342	0,202
Cristal 103K[e]	**1,418**	**0,997**	**3,253**	**0,135**
Cristal 293K[c]	**1,390**	**0,930**	**3,220**	**0,119**

a) NQR [47]; b) NQR [46]

Tabela 5.11: *Resultados calculados e medidos para o GCE nos átomos de nitrogênio da amina e da imina para o cristal. Valores experimentais em negrito.*

5.2 Análise das Densidades de Estado

Vamos estudar as densidades de estados (DoS)[8] dos átomos de nitrogênio com o objetivo de interpretar as mudanças ocorridas na estrutura eletrônica em cada etapa. Utilizamos apenas as densidades de estados para a geometria experimental a 293K [9] por não haver diferença qualitativa significativa entre a DoS obtida com a geometria experimental e a otimizada, exceto para a molécula, onde utilizaremos a DoS para geometria otimizada, quando informado. Com base nessa análise, usaremos representações das densidades de carga dos orbitais, para auxiliar no melhor entendimento (Figuras 5.12 a 5.15).

Na Figura 5.21, a passagem da molécula para o dímero observamos pequenos picos que não haviam na molécula isolada. Verificamos que a influência ainda é pequena, mas é suficiente para estabelecer a ligação eletrostática entre as moléculas. A primeira região, com os orbitais 1, 2 e 3, não apresenta mudança significativa. Na segunda região, verificamos a aproximação dos picos e a redução da população em relação à molécula isolada (para o amina 14 do dímero). A terceira região não se altera significativamente. Para a quarta região, os níveis 11 e 12 se aproximam (para o imina 1 do dímero). Apesar do par isolado do N da imina atrair o hidrogênio, poderíamos esperar uma maior variação no padrão da DoS do dímero em relação à molécula isolada, mas apenas temos uma polarização e não uma efetiva redistribuição eletrônica como ocorre em uma ligação covalente por exemplo [14]. Observe que os orbitais 11 e 12 vão se aproximar até se juntarem em uma única "banda de energia" no cristal (Figura 5.22). A DoS do trímero apresenta alterações nas regiões dois e quatro como no dímero.

Na figura 5.22, apresentamos a DoS do trímero, da cadeia infinita e do cristal onde os orbitais 11 e 12 se unem em um único na cadeia infinita. A região dois também altera suas características. Por fim, no cristal, a grande alteração está na região três que apresenta uma reorganização "achatando" estes orbitais. Esta mudança nas características da região três,

[8] O código computacional CP-PAW calcula a DoS dentro de uma esfera centrada em um dado átomo. A relação é 1,1.r$_{cv}$ onde r_{cv} é o raio covalente [22].

pode ser observada na DoS da "interação de empilhamento" (Figura 5.23). Observamos que neste grupo está o orbital molecular 9 (HOMO-4) de característica π que é fortemente alterado. Por outro lado, o orbital 11 (HOMO-2) também com característica π na molécula não apresenta a mesma alteração. Os dois orbitais estão axialmente dispostos na molécula, como mostra a projeção p_z da DoS na Figura 5.17.

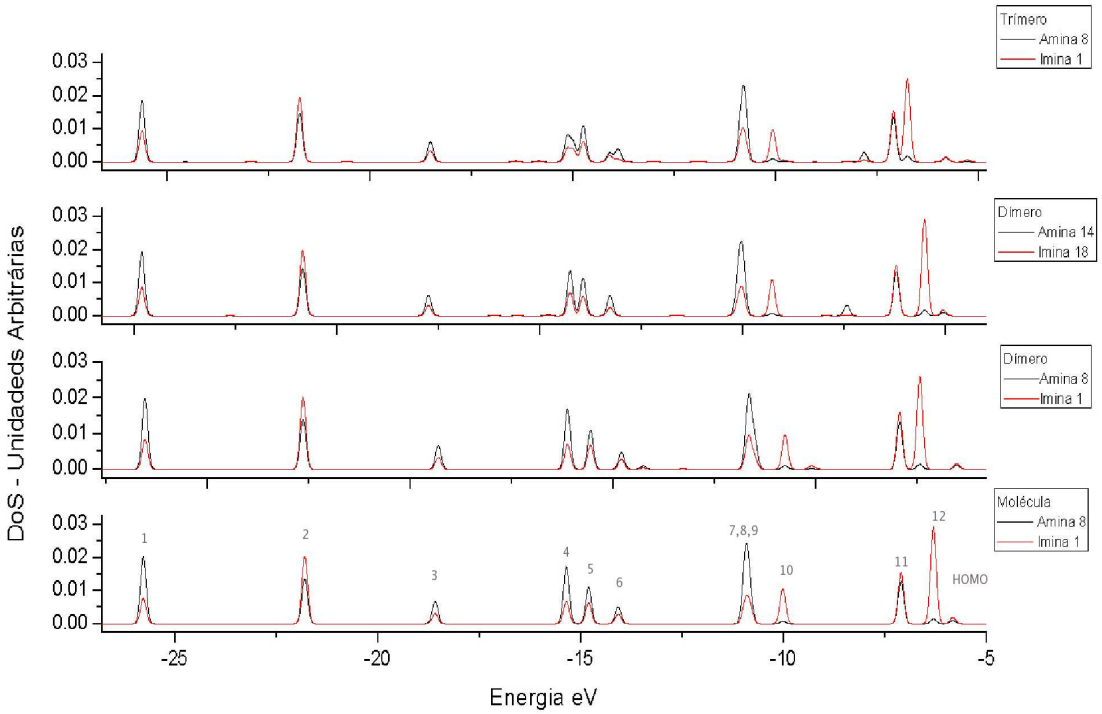

Figura 5.21: *Densidade de estados para a molécula, dímero e trímero para a geometria experimental a 293K. A referência foi tomada para o orbital de mais baixa energia (o mesmo para as duas moléculas do dímero). Da esquerda para a direita temos os níveis do 1 ao 13 (HOMO)*

Como ilustração, apresentamos a figura 5.24, que representa o "orbital" HOMO-2 do cristal, mas como vemos na DOS (Figura 5.23), este está numa "banda de energia". Observa-se que o "orbital" interliga as cadeias no cristal para iso-superfícies menores que $0.003\text{eV}/\mathring{A}^3$. Esta ligação entre os orbitais no cristal só é observada no HOMO-2.

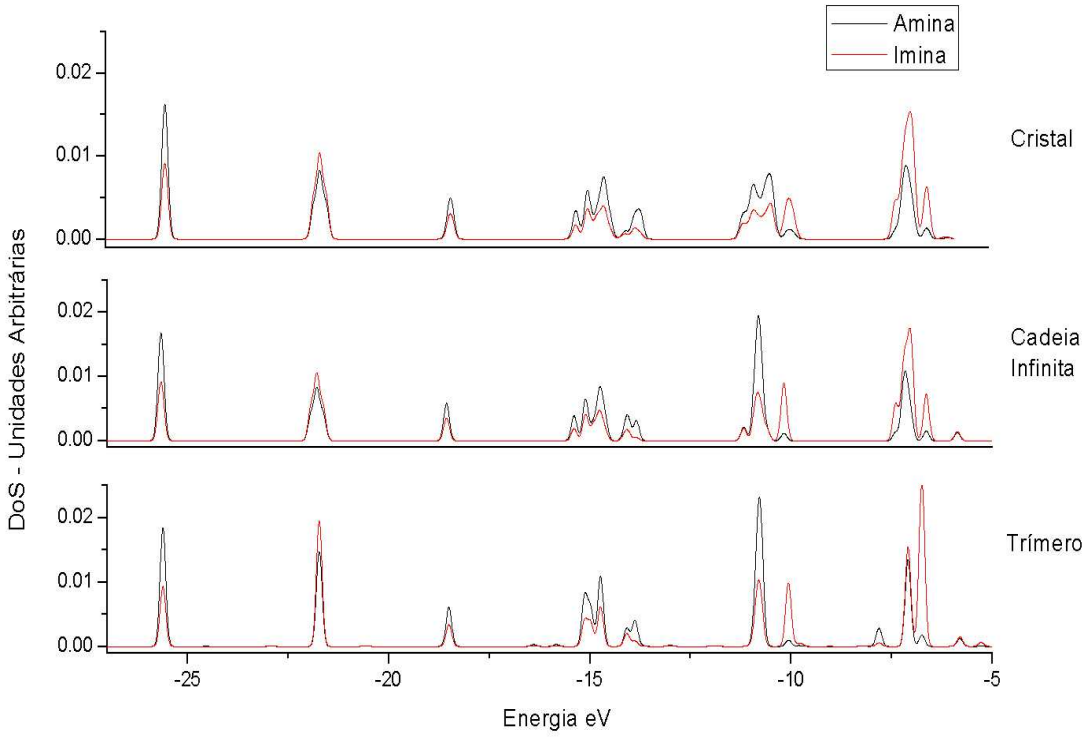

Figura 5.22: *Densidade de estados para os níveis ocupados para o trímero, cadeia infinita e sólido para a geometria experimental a 293K.*

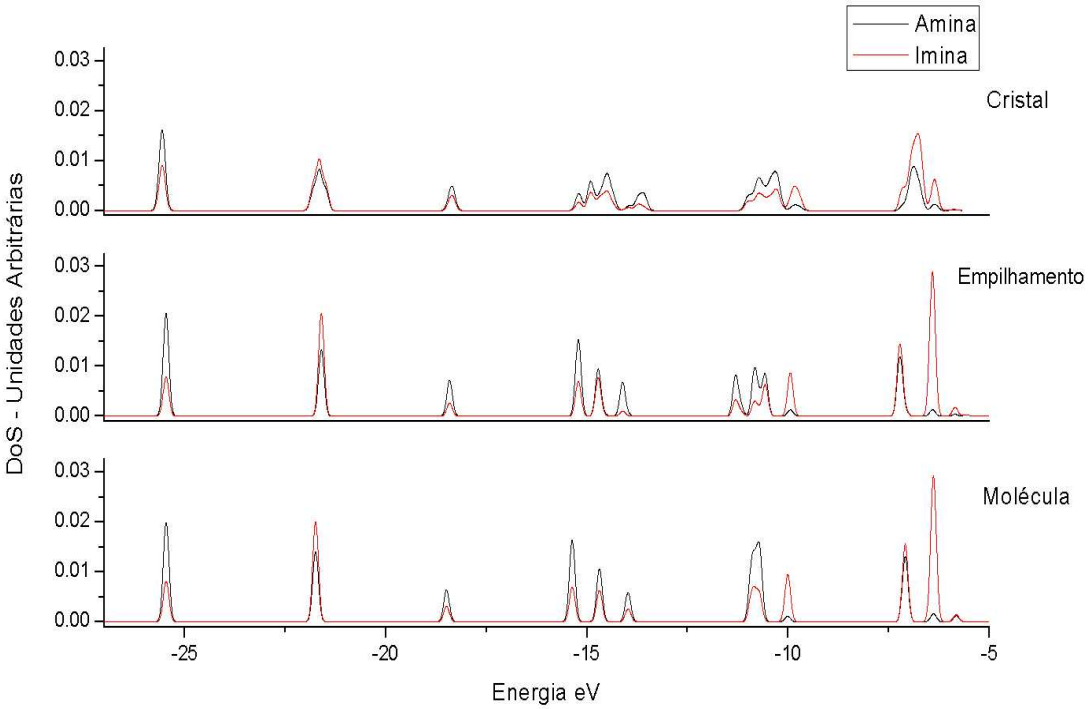

Figura 5.23: *Densidade de estados para os níveis ocupados para a molécula, interação entre cadeias e o cristal para a geometria experimental a 293K.*

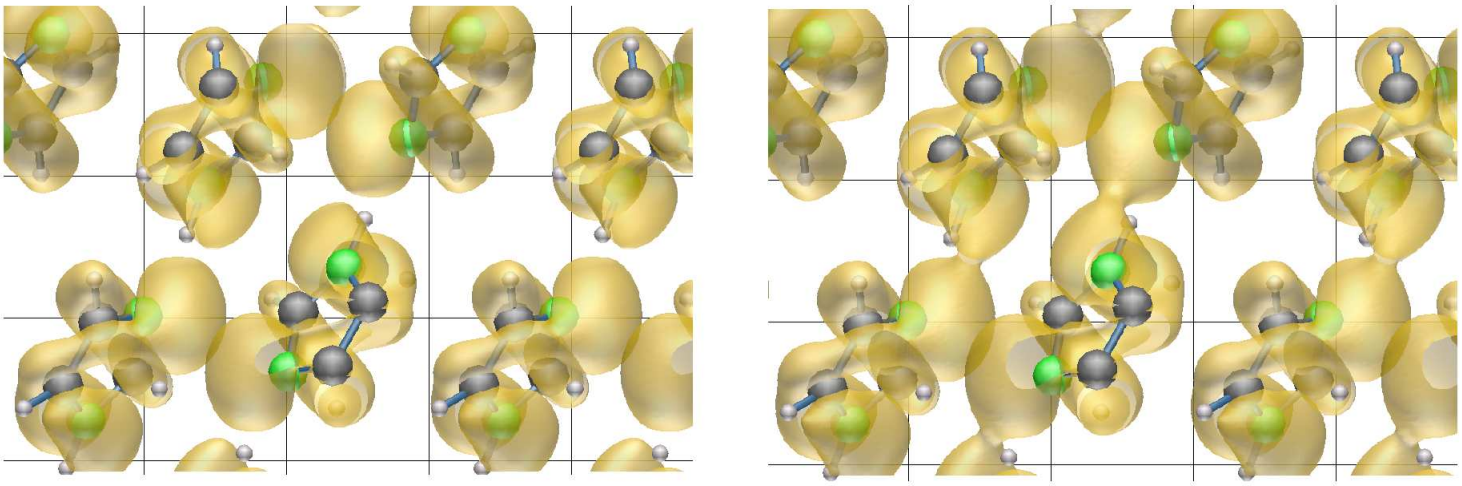

Figura 5.24: *Representação do "orbital" HOMO-2 do cristal. Iso-superfícies (direita) 0,004 (esquerda) 0,003 eV/Å^3.*

5.3 Discussão dos Resultados

Nesta seção, vamos discutir os resultados dos valores do GCE nos átomos de N desde a molécula isolada até o cristal para as geometrias experimental e otimizada. Vamos comparar nossos resultados com os medidos e os demais cálculos teóricos existentes na literatura.

GCE para a Geometria Experimental a 293K

Na Tabela 5.12 apresentamos um resumo dos resultados obtidos no presente trabalho para a geometria experimental a 293K[9]. Podemos observar que a passagem da molécula para o dímero gera a primeira transformação na estrutura eletrônica e consequentemente é detectada pelo GCE dos átomos de nitrogênio. A densidade eletrônica, que estava concentrada no sítio dos átomos de nitrogênio, tende a se distribuir, polarizando as moléculas. Isto gera uma diminuição no acoplamento quadrupolar (ν). A maior mudança ocorre no amina com a diminuição de aproximadamente 30% no ν; para o imina a redução é de apenas 12%. O parâmetro de assimetria (η) do amina, apresenta um aumento de mais de 65%, mas para o imina não há grande variação.

Uma hipótese para esta variação seria pensar que na molécula, o amina apresenta o orbital do tipo p_z perpendicular ao plano da molécula, com parâmetro de assimetria próximo de zero, ou seja, bastante simétrico (simetria cilíndrica). No dímero, ao ocorrer a polarização pela ligação com o hidrogênio (Figura 5.3), podemos esperar uma deformação deste orbital inclinando na direção da formação da LH e se delocalizando. Já o par isolado do imina, no plano da molécula, mantém a mesma direção com o hidrogênio, não mudando substancialmente sua distribuição espacial.

Na passagem do dímero para o trímero, as variações não são tão acentuadas em ν: a redução é de 6% no amina e 0,5% no imina, e para os valores de η há um aumento de

[9]Observe que esta situação não corresponde à situação de mínimo de energia no cálculo DFT porque não realizamos a otimização da geometria. Entretanto isto serve para ilustrar a variação do GCE com as mudanças estruturais ocasionadas pela variação da temperatura.

	Amina (N8)		**Imina (N1)**	
	ν **(MHz)**	η	ν **(MHz)**	η
Molécula[a]	**2,537**	**0,178**	**4,032**	**0,120**
Molecula[b]	2,863	0,106	4,210	0,051
Molécula[c]	2,709	0,329	4,209	0,060
Dímero	1,811	0,547	3,701	0,060
Trímero	1,704	0,655	3,682	0,069
Cadeia Infinita	1,533	0,911	3,513	0,111
Cristal	1,528	0,911	3,452	0,119
Cristal 293K[d]	**1,390**	**0,930**	**3,220**	**0,119**

a) Espectroscopia de microondas [15].

b) Molécula calculada com a geometria experimental [7].

c) Molécula calculada com a geometria experimental extraída do cristal a 293K [9].

d) NQR [47]

Tabela 5.12: *Resultados calculados para o GCE nos átomos de nitrogênio da amina e da imina para a geometria a 293K [9] (exceto a e b).*

aproximadamente 20% para o amina e para o imina o crescimento de η é pequeno.

Na passagem do trímero para a cadeia infinita, o ν do amina reduz 10% e o imina 5%. A grande mudança ocorre no η do amina que apresenta um crescimento de aproximadamente 40%.

Como último passo, a diferença no valor do GCE entre a cadeia infinita e o sólido é pequena. Não há variação significativa para o ν do amina, e apenas 2% para o imina. O η tem uma variação de 0,5% para o amina e 5% para o imina. Esta diminuta variação é gerada pela interação entre as cadeias, ou seja, entre elementos de cadeias próximas, mas é pouco significativa em relação ao peso das LHs no GCE.

Na descrição apresentada acima observamos que as maiores mudanças ocorrem na passagem do estado gasoso para o dímero e do trímero para a cadeia infinita. Do dímero para o trímero a variação é pequena e da cadeia infinita para o sólido também. Como o imidazol é um cristal tipicamente molecular, não deve haver forte coesão entre as cadeias sendo as LHs as maiores responsáveis pela variação do GCE nos átomos de nitrogênio do cristal. A disposição espacial entre as cadeias do imidazol cristalino é característica da configuração "espinha de peixe" (*herringbone*), onde a interação entre as cadeias é menor que em uma interação do tipo π*stacking* para cadeias empilhadas paralelamente[49, 50]. Por este motivo podemos entender porque o GCE da cadeia infinita para o cristal não é afetado.

O η do amina tem a alteração mais significativa na passagem da molécula para o cristal, onde este é mínimo na molécula (η=0,106[10].) e aumenta gradualmente até se tornar quase máximo no cristal (η=0,911). Este aumento significativo no η tem sua origem neste caso pelas ligações de hidrogênio.

Este efeito da rede cristalina não é apontado nos cálculos de bases do tipo atômicas encontrados na literatura, onde os sistemas são pequenos, contabilizando apenas interações de primeiros e segundos vizinhos, e o ambiente do cristal não é plenamente representado.

[10]Para a geometria medida por Christen [7]

GCE para a Geometria Otimizada

	Amina (N8)		**Imina (N1)**	
	ν **(MHz)**	η	ν **(MHz)**	η
Molécula[a]	**2,537**	**0,178**	**4,032**	**0,120**
Molécula	2,802	0,155	4,205	0,047
Dímero	2,041	0,409	3,766	0,058
Trímero	1,868	0,574	3,645	0,110
Cadeia Infinita	1,532	0,943	3,369	0,195
Cristal	1,523	0,998	3,342	0,202
Cristal 103K[b]	**1,418**	**0,997**	**3,253**	**0,135**

a) Espectroscopia de micoondas [15]

b) NQR [46]

Tabela 5.13: *Resultados para o GCE nos átomos de nitrogênio da amina e da imina. Resultados experimentais em negrito.*

Na Tabela 5.13 apresentamos os resultados do GCE para a geometria otimizada. Observamos as mesmas tendências dos resultados para a geometria a 293K. A exceção ocorre na passagem da molécula para o dímero em que o η do amina apresenta um crescimento de mais de 150%, sendo η=0,155 par a molécula e η=0,409 para o dímero. Para este cálculo, utilizamos o resultado medido do GCE cristalino a 103K [10] que se assemelha mais ao otimizado que seria a condição para a medida do GCE em um sistema a temperatura tendendo a 0K. A figura 5.25 apresenta um resumo dos estudos dos valores do GCE tanto para o cálculo com otimização de geometria quanto para a geometria experimental.

Comparação do cálculo com o GCE medido

Comparando nossos resultados com o medido para a molécula (Tabela 5.12) observamos um valor do ν de aproximadamente 9% superior para o amina e 4% para o imina. Para o η,

a concordância é muito boa para diferenças, em termos absolutos, menor que 0,07.

O cristal, tanto no cálculo realizado com as posições atômicas a 293K e 103K quanto para a otimização de geometria, apresenta a mesma ordem de grandeza de concordância como o medido. O ν do amina é aproximadamente 7,5% acima e para o imina aproximadamente 4% em relação ao medido. Para o η, a concordância é excelente em relação ao medido tanto para o amina quanto para o imina. Apenas o η da imina para a geometria otimizada aumenta mais que o medido a 103K, mas observamos uma tendência de crescimento da geometria a 293K para a medida a 103K.

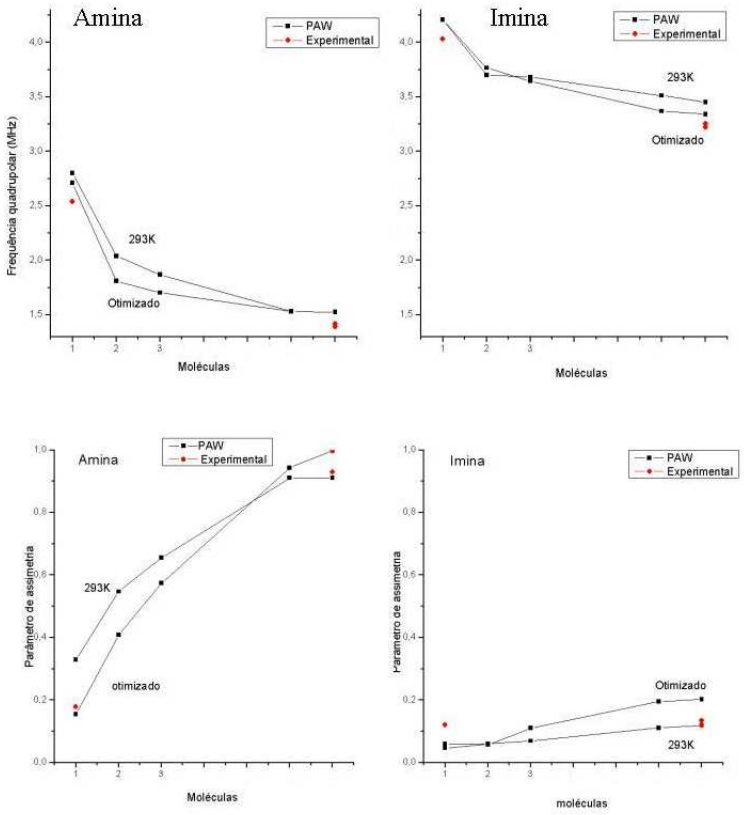

Figura 5.25: *Representação gráfica do ν e do η para o amina e para o imina dos estudos para a molécula, dímero, trímero, cadeia infinita e cristal.*

Apresentamos também na Tabela 5.14 os valores de GCE para o hidrogênio (H9) (conforme notação da figura 5.10). Como não há valores experimentais para a molécula isolada,

	Amina (N8)		**Imina (N1)**		**H9**	
Molécula	$\nu_{Q(MHz)}$	η	$\nu_{Q(MHz)}$	η	$\nu_{Q(kHz)}$	η
Molécula 293K[a]	$\mathbf{2{,}537}_{25}$	**0,178**	$\mathbf{4{,}032}_{40}$	**0,120**		
PAW	2,825	0,183	4,195	0,045	245	0,137
Molécula[b]	2,642	0,142	4,338	0,111		
Molécula[c]	2,840	0,292	4,353	0,064	217	0,161
Molécula[d]	2,639	0,133	4,076	0,067		
PAW (103K)	1,555	0,935	3,357	0,158	168	0,159
PAW[opt]	1,523	0,998	3,342	0,202		
Trímero[d]	1,631	0,798	3,542	0,086		
Trímero $\in$=4,5[d]	1,488	0,966	3,384	0,131		
Octômero[c]	1,729	0,744	3,579	0,146		
Cristal 103K[e]	$\mathbf{1{,}418}_{10}$	$\mathbf{0{,}997}_{70}$	$\mathbf{3{,}253}_{5}$	$\mathbf{0{,}135}_{3}$		
PAW (293K)	1,510	0,911	3,406	0,125	170	0,166
Cristal 293K[f]	**1,39**	**0,930**	**3,220**	**0,119**	**157**	**0,167**

a) Espectroscopia de microondas [15]

b) [44]; c) [13]; d) [4]

opt) Cálculo com geometria otimizada

e) NQR [46]; f) NQR [47]

Tabela 5.14: *Valores de GCE para os átomos de nitrogênio da amina, da imina e para o H9 medidos e calculados aqui e na literatura para diferentes temperaturas.*

temos como parâmetro o trabalho de Amini *et al.* [13], onde a diferença é de aproximadamente 15%. Para o cristal a 293K, o valor calculado é aproximadamente 8% maior que o ν medido e concorda plenamente com o η. Através de nossos cálculos, verificamos que a tendência do H9 é semelhante ao N da imina reduzindo o seu valor de ν no cristal e mantendo praticamente o mesmo valor de η.

Em resumo todos os valores encontrados para o GCE para o amina e o imina estão em ótima concordância com os medidos. Em especial, chamamos a atenção para o parâmetro de assimetria do amina do cristal que foi obtido com alto grau de precisão através do método CP-PAW. Este foi obtido quando contabilizamos as interações da cadeia infinita de moléculas ligadas por LH e no cristal infinito.

Capítulo 6

Conclusões

No presente trabalho estudamos propriedades estruturais, eletrônicas e hiperfinas do composto heterocíclico imidazol em fase gasosa e cristalina para os sítios de nitrogênio. Procuramos comparar e compreender os valores medidos existentes na literatura. Realizamos estudos de como ocorrem as variações do GCE entre as fases e para tanto analisamos o dímero, o trímero e a cadeia infinita para estudar a importante contribuição das LHs ao GCE cristalino. Para verificar as demais influências sobre o GCE da rede cristalina, estudamos interações entre elementos de cadeias adjacentes.

Verificamos a importante influência que a ligação de hidrogênio representa em um sistema cristalino como o imidazol, e que é detectada, em especial, sobre o η do N da amina. Nossos resultados reproduzem de forma bastante fiel a variação no parâmetro de assimetria ($0 < \eta < 1$) que é bastante simétrico no estado gasoso ($\eta = 0,155$) e completamente assimétrico ($\eta = 0,998$) no estado cristalino. Este comportamento pode ser atribuído a um indício de delocalização eletrônica gerada pela ligação de hidrogênio, onde as maiores componentes do GCE (V_{zz} e V_{yy}) 'competem' entre si tornando o η próximo a 1. Para o N da imina o mesmo não ocorre, possivelmente porque o par isolado está fortemente ligado e a LH não distorce o orbital por completo, mantendo ainda certa característica de simetria cilíndrica explicitada no valor de ($\eta = 0,202$).

A análise das densidades de estado mostram que ocorre uma aproximação entre os orbitais HOMO-1 e HOMO-2 do imina ao passo que as moléculas se unem formando uma cadeia linear ligada por LH (Figura 5.24). Entretanto, estes orbitais com características de par isolado (HOMO-1) e π (HOMO-2) no estado molecular, não alteram sua simetria. Uma das informações mais importantes constatada foi verificar a menor contribuição da interação entre cadeias ou planos na variação do valor do GCE que pode ser interpretada como adequada, tendo em vista a configuração espacial entre cadeias do tipo "espinha de peixe". A interação entre cadeias "distorce" os orbitais HOMO-6 ao HOMO-4 sendo o orbital HOMO-4 com característica π.

Portanto podemos concluir que o valor do GCE no imidazol cristalino é fortemente influenciado pelas LHs estudado através da cadeia infinita sendo esta a interação principal responsável por aproximadamente 98% do η e 90% do ν. Esta afirmação só pôde ser concluída, como fazemos aqui, através dos resultados dos cálculos para um sistema infinito, ou seja, para a cadeia infinita e o cristal infinito, refutando a idéia de que a não concordância dos resultados obtidos por cálculos quânticos, anteriormente, vinha de interações entre segundos vizinhos e Van der Waals.

Como perspectiva, este estudo contribuirá para trabalhos futuros em sistemas mais complexos, como o caso de metalo proteínas e enzimas, interpretando através das técnicas de estrutura eletrônica e, mais especificamente, do cálculo do GCE, como se configura uma ligação e obter informações sobre seus ligantes.

Mostramos, também, a capacidade já demostrada em trabalhos anteriores para o cálculo do GCE através do código CP-PAW, que apresenta resultados em excelente concordância com os medidos e apresentam maior precisão para o GCE do cristal que os demais resultados conhecidos por nós na literatura quando tratamos o cristal.

Apêndice A

Operador de Transformação

Para se obter a função de onda total ψ para um elétron, o método PAW utiliza o operador linear T, chamado de operador de transformação, que torna a função de onda computacionalmente mais adequada ao cálculo. Como o operador de transformação divide o problema em duas regiões (região intersticial e *augmentation*) limitada por Ω será apresentado sucintamente nesta seção.

Ao se aplicar o operador de transformação na função auxiliar, esta retorna à função total, expressa na equação (2.4) e todas as propriedades da função real são mantidas.

O operador de transformação é definido como

$$T = 1 + \sum_i S_R \tag{A.1}$$

onde S_R é aplicado em cada sítio atômico R e é válido apenas na região de *augmentation* (Ω) de cada átomo. Aplicando a (A.1) em $\tilde{\psi}$, retornamos a ψ (AE)

$$|\psi\rangle = \left(1 + \sum_R S_R\right) \left|\tilde{\psi}\right\rangle \tag{A.2}$$

Dentro de R, ψ pode ser expandida em uma base completa de funções do tipo atômicas calculadas para o átomo isolado

$$|\psi\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i \qquad \text{(Dentro de } \Omega\text{)} \tag{A.3}$$

onde $|\phi_i\rangle$ são funções parciais e c_i seus coeficientes. Da mesma forma que temos funções AE ($|\psi_i\rangle$) e funções auxiliares AE ($\left|\tilde{\psi}_i\right\rangle$), teremos funções parciais auxiliares ($\left|\tilde{\phi}_i\right\rangle$) para representar $\left|\tilde{\psi}\right\rangle$ em Ω

$$\left|\tilde{\psi}\right\rangle = \sum_i \left|\tilde{\phi}_i\right\rangle c_i \qquad \text{(Dentro de } \Omega\text{)} \tag{A.4}$$

Os coeficientes c_i são iguais nas equações (A.3) e (A.4), por construção, para que o operador local S_R aja apenas dentro de Ω e cancele a contribuição da função de onda fora [22]. Substituindo a equação (A.3) e a (A.4) na equação (A.2) teremos (dentro de Ω)

$$\sum_i |\phi_i\rangle\, c_i = \left(1 + \sum_R S_R\right) \sum_i \left|\tilde{\phi}_i\right\rangle c_i \tag{A.5}$$

Os coeficientes c_i são escolhidos de forma que sejam lineares a $\left|\tilde{\psi}\right\rangle$ [22]

$$c_i = \left\langle \tilde{p}_i \middle| \tilde{\psi} \right\rangle \tag{A.6}$$

onde $\langle\tilde{p}_i|$ são as funções projetoras ou projetores [22]. Multiplicando $\left\langle\tilde{\phi}_i\right|$ na equação (A.4) obtemos

$$\sum_i \left|\tilde{\phi}_i\right\rangle \langle\tilde{p}_i| = 1 \tag{A.7}$$

onde chegamos a relação de ortogonalidade

$$\left\langle\tilde{p}_i \,\middle|\, \tilde{\phi}_j\right\rangle = \delta_{ij} \tag{A.8}$$

Ou seja, $\left|\tilde{\phi}_i\right\rangle e\, |\tilde{p}_i\rangle$ dentro de Ω são ortogonais, mas $|\phi_i\rangle$ não são ortogonais aos projetores [22].

Vamos considerar o caso em que S_R é aplicado em apenas um sítio atômico

$$|\phi_i\rangle = (1 + S_R)\left|\tilde{\phi}_i\right\rangle \tag{A.9}$$

Aplicando S_R na equação (A.4) e utilizando a equação (A.9) teremos

$$S_R\left|\tilde{\psi}\right\rangle = \sum_i S_R\left|\tilde{\phi}_i\right\rangle\left\langle\tilde{p}_i\left|\tilde{\psi}\right\rangle\right. = \sum_i \left(|\phi_i\rangle - \left|\tilde{\phi}_i\right\rangle\right)\left\langle\tilde{p}_i\left|\tilde{\psi}\right\rangle\right. \tag{A.10}$$

Fora de Ω como S_R não é válido, teremos: $|\phi_i\rangle - \left|\tilde{\phi}_i\right\rangle = 0$, ou seja, as funções se cancelam. Assim, chegamos à demonstração da equação (2.5)

$$|\psi\rangle = \left|\tilde{\psi}\right\rangle \qquad \text{(Fora de } \Omega\text{)} \tag{A.11}$$

Portanto, para retornar à função de onda AE adicionamos $\left|\tilde{\psi}\right\rangle$ nos dois lados da equação (A.10) e obtemos

$$T\left|\tilde{\psi}\right\rangle = \left(1 + \sum_R S_R\right)\left|\tilde{\psi}\right\rangle = \left|\tilde{\psi}\right\rangle + \left[\sum_i \left(|\phi_i\rangle - \left|\tilde{\phi}_i\right\rangle\right)\right]\left\langle\tilde{p}_i\middle|\tilde{\psi}\right\rangle \tag{A.12}$$

Ou de forma mais explícita

$$T = 1 + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - \left|\tilde{\phi}_i\right\rangle\right)\langle\tilde{p}_i| \tag{A.13}$$

A demonstração da equação (2.6) pode ser obtida multiplicando $\langle\tilde{p}_i|$ em (A.12).

Apêndice B

Detalhes Técnicos

Vamos apresentar algumas informações para a realização do cálculo através do código computacional CP-PAW, como a convergência da base em ondas planas e em pontos "k". Uma descrição mais detalhada dos testes de convergência, como por exemplo o teste do número de projetores, entre outros aspectos técnicos estão disponíveis no manual do CP-PAW (http://www.pt.tu-clausthal.de/ paw) , no artigo original do código [22], além de outras referências pertinentes a cada tópico que serão listadas a seguir.

B.1 Testes de Convergência

Corte em energia para ondas planas

A formulação teórica do método PAW apresenta uma expansão infinita de ondas planas para representar corretamente os orbitais eletrônicos na região intersticial. Na prática, há a necessidade de impor um limite máximo ao número de ondas planas (truncamento da base) para a sua viabilidade computacional. Por isto, fizemos alguns testes de convergência da base com o objetivo de verificar, a partir de que valor, os observáveis não se alteram, mesmo com o aumento do número de ondas planas.

Para a correta descrição da densidade de probabilidade utilizamos quatro vezes o número de ondas planas. Este desenvolvimento não será demostrado aqui, mas é indicado no artigo original do PAW [22].

Vamos descrever qualitativamente como é definido o corte em ondas planas para o cálculo do imidazol, com otimização de geometria, que deve ocorrer quando a função de onda total não varia dentro da precisão em energia que se necessita. Este cálculo foi realizado inicialmente com a geometria fixa e o corte de ondas planas em 30Ry em energia e 60Ry em densidade de carga. Ao atingir a convergência, alteramos para 40Ry (80Ry em densidade). Conforme descrevemos acima neste item, a densidade de carga só é bem descrita com quatro vezes o número de ondas planas. Assim, alteramos o corte em densidade de carga para 160Ry. Com a convergência em 40Ry, iniciou-se a otimização de geometria. Após a convergência, a geometria foi mantida fixa novamente e apenas otimizamos os orbitais eletrônicos até o corte em 100Ry.

As Figuras B.1 mostram a energia total do sistema em função do número de passos. Observamos uma visão geral do cálculo do início até o passo 700 (Figura B.1 a), onde a energia do sistema começa a estabilizar a partir do passo 100. Para a variação da energia gerada pela otimização de geometria (Figura B.1 b), observamos a queda de 0,0036 H (0,1eV) por volta do passo 280. Após a otimização de geometria obtivemos uma energia total de -39,75776H. Comparando com os resultados obtidos para a energia de corte a 100Ry (-39,774395 H), a diferença é de 0.22eV em energia total. Ou seja, em 40Ry a otimização ainda não foi completada, sendo ainda 0,22eV acima da energia mínima. Esta é a ordem de grandeza que obtivemos para a energia da ligação de hidrogênio no dímero na seção 5.1.2, sendo assim necessário aumentar ao corte.

Esta diferença de 0,22eV é mostrada na Figura B.2 com o corte de 40Ry, até 100Ry. Cada "degrau" é a convergência em energia (para uma determinada energia de corte). As mudanças de um corte para outro são realizadas manualmente. A fim de verificar se 100Ry corresponde a energia mínima, (não sendo necessário o aumento no corte), comparamos seu valor a

90Ry (-39,774229), e a diferença é de 0,0045eV (Figura B.3), que está no limite de precisão numérica do recurso computacional disponível (compilador + *hardware*). Verificamos isso através das oscilações que acontecem para o corte de 100Ry. Estas oscilações não existem nos outros "degraus", sendo assim não é recomendável ultrapassar esse valor de corte. O limite numérico pode ser estimado como a amplitude dessa oscilação em 100Ry (Figura B.3), que é da ordem de $6,10^{-4}$eV.

Adotamos em todos os cálculos cortes em ondas planas de 100Ry. Em alguns cálculos, realizamos corte em até 110Ry para estudar uma variação no GCE, que não aconteceu (Figura B.4 entretanto para a otimização utilizando 100Ry de corte já está acima da precisão necessária.

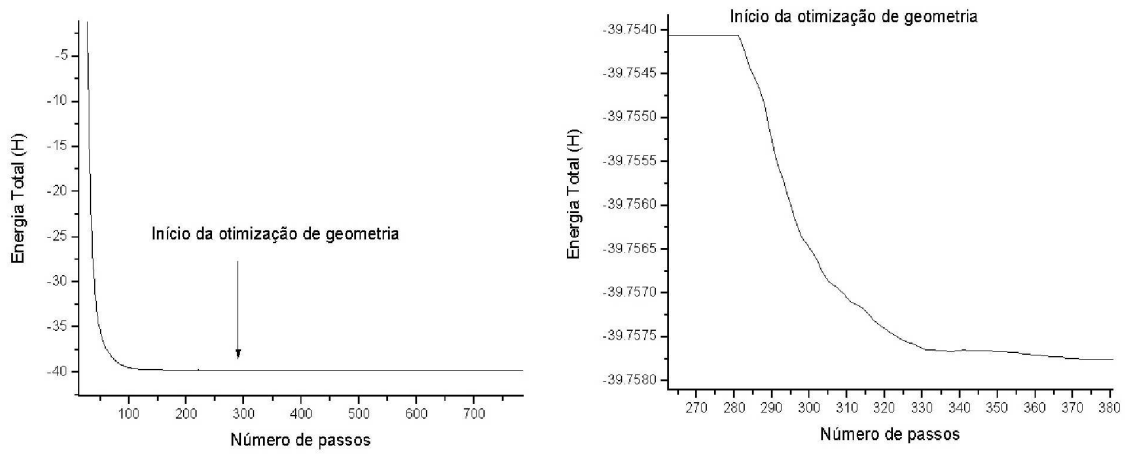

Figura B.1: *Representação gráfica da energia total em função do número de passos para o cálculo do imidazol molecular com otimização de geometria. a) Visão geral do cálculo até o passo 700. b) Corte entre o início da otimização de geometria (passo 280) até a convergência (passo 380) para o corte em ondas planas de 40Ry.*

Outro teste realizado foi a da convergência do GCE em função do corte em ondas planas. O GCE é mais sensível ao corte do que a energia total, tornando-se um ótimo parâmetro de controle para a convergência da base. Como ilustração, a Figura B.4 apresenta o teste de convergência para a maior componente do GCE (Vzz) em função do corte em densidade de

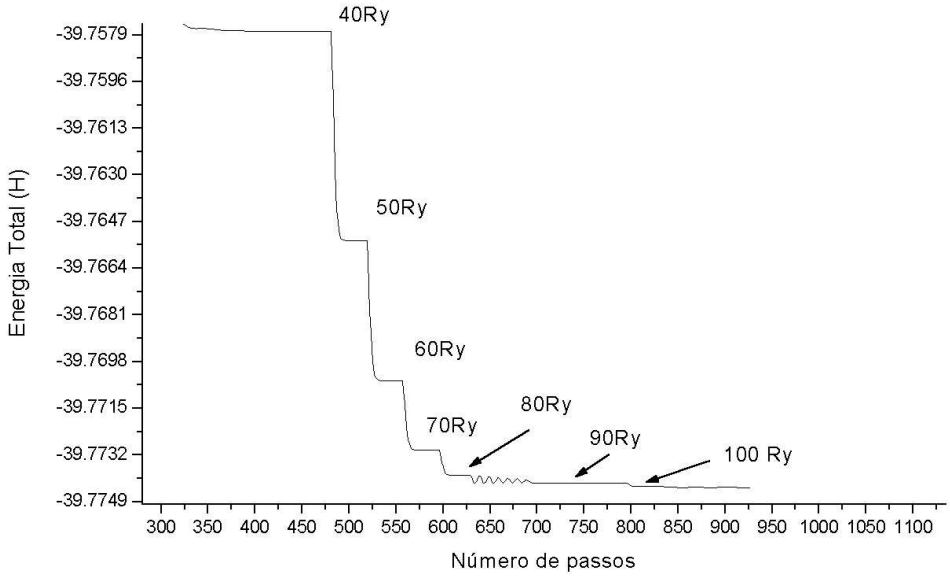

Figura B.2: *Representação gráfica para o calculo do imidazol molecular para a energia total em função do número de passos, apresentando os valores dos cortes em ondas planas (em unidades de energia).*

carga (4x o corte em ondas planas) em unidades de energia para o cálculo do cristal infinito. Observa-se que a partir de 300Ry, o Vzz atinge um patamar.

Isolamento de imagens eletrostáticas

No PAW o cálculo de sistemas isolados, como moléculas e pequenos agrupamentos de moléculas se diferenciam dos métodos de cálculo de estrutura eletrônica no espaço direto. O PAW gera uma seqüência infinita de imagens deste sistema, como se fosse um cristal molecular onde a molécula está na célula unitária representada pelo vetor de translação $\mathbf{R} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$. Estes vetores formam um volume em que a molécula se encontra e chamamos de célula ou "caixa". Dessa forma, se a célula não for suficientemente grande, as imagens eletrostáticas

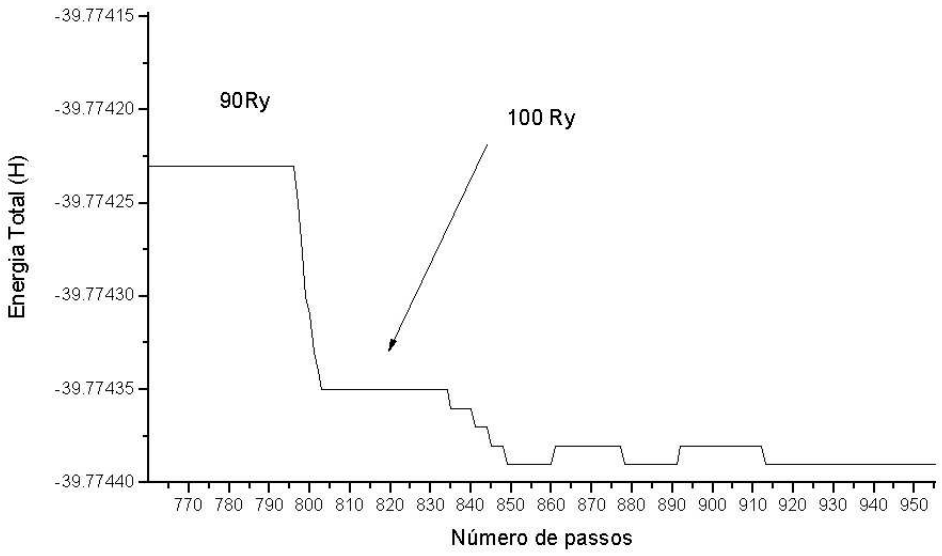

Figura B.3: *Representação gráfica para o calculo do imidazol molecular para a energia total em função do número de passos, apresentando o intervalo de convergência para o corte em ondas planas para 90Ry e 100Ry. As oscilações mostradas em 100Ry são provenientes do limite numérico do calculo, não havendo significado real.*

das moléculas nas caixas vizinhas irão afetar as informações obtidas, e o sistema não será mais isolado.

Há dois inconvenientes: o primeiro é a superposição de funções de onda dos vizinhos mais próximos ao sítio que se quer estudar. Esta contribuição é de curto alcance (*short-range interaction* [21]), e separando adequadamente as moléculas uma das outras, não haverá interferência relevante nos resultados. A distância mínima necessária é da ordem de 5 a 7Å [21]. A segunda contribuição é a de longo alcance (*long-range interaction* [21]). Neste caso, o cálculo cria um padrão de cargas eletrostáticas que são interagentes mesmo a distâncias maiores que 7Å. Por isto, adota-se um recurso de cancelamento de imagens eletrostáticas para o total isolamento entre as moléculas vizinhas [21]. Esta "super célula" foi adotada nos cálculos da molécula, dímero e trímero de imidazol.

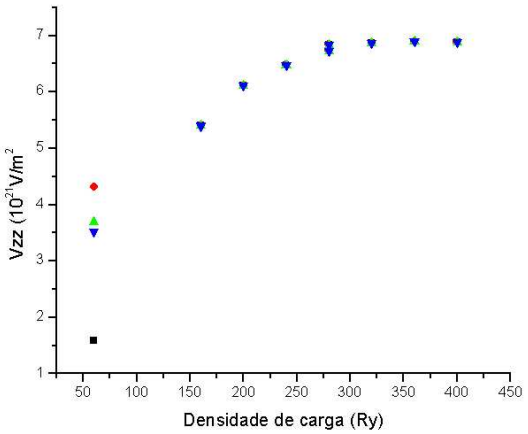

Figura B.4: *Representação gráfica da convergência de Vzz (V/m2) versus corte em densidade de carga para o GCE do cristal. Os pontos no gráfico representam os quatro nitrogênios imino da célula unitária, que convergem em um único valor de Vzz a partir de 30Ry.*

A fim de verificar o isolamento entre as moléculas, fizemos um teste para o imidazol molecular para diferentes pontos k (vetores $\mathbf{k}$ dentro da primeira zona de Brilouin). Utilizamos uma célula cúbica (super célula) de lado 14Å para evitar qualquer interação entre as imagens periódicas. Realizamos a otimização de geometria até o corte em energia de 40Ry. O espectro de autovalores não apresentou variação para os diferentes pontos k, o que comprova que o sistema esteva isolado das imagens vizinhas.

Para o cristal, há a dispersão em energia para diferentes pontos k, assim realizamos um teste de convergência para saber qual o número de pontos k suficiente para descrever o sistema. Realizamos dois testes, um com 8 e outro com 27. Verificamos que para 27 pontos k não houve diferenças significativas com relação ao cálculo com 8 pontos k no espectro de autovalores e para a energia total. Assim adotamos 8 pontos k nos cálculos para os sistemas cristalinos estudados.

Referências Bibliográficas

[1] Francis A. Carey. *Organic Chemistry, fifth edition.* Kluwer Academic, New York.

[2] S. Yanagisawa, K. Sato, M. Kikuchi, T. Kohzuma, and C. Dennison. *Biochem.*, **42**:6853, (2003).

[3] Edited by Paolo Carloni and Frank Alber. *Quantum Medicinal Chemistry.* J. Wiley and Sons, Germany.

[4] M. Torrent, D. G. Musaev, K. Morokuma, and S. C. Ke. *J. Phy. Chem. B*, **103**:8618, (1999).

[5] A. Cammers and S. Parkin. *Cryst. Eng. Comm.*, **6**:168, (2004).

[6] Bramanti and P.P. Pompa et al. *Jap. J. Appl. Phys.*, **44**:6864, (2005).

[7] D. Christen, J.H. Griffiths, and J. Sheridan. *Z. Naturforsch*, **37a**:1378, (1982).

[8] G. Will. *Z. Kristallogr.*, **129**:211, (1969).

[9] B. M. Craven, R.K. McMullan, J.D. Bell, and H. C. Freeman. *Acta. Cryst.*, **B33**:2585, (1977).

[10] B. M. Craven, R.K. McMullan, J. Epstein, and J.R. Ruble. *Acta. Cryst.*, **B35**:688, (1979).

[11] C. H. Townes and B. P. Dailey. *J. Chem. Phys.*, **17**:782, (1949).

[12] Gunter Schatz and Alois Weidinger. *Nuclear Condensed Matter Physics*. John Wiley and SONS, Chichester, England.

[13] S. K. Amini, N. L. Hadipour, and F. Elmi. *Chem. Phys. Lett.*, **391**:38412, (2004).

[14] G. A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, Oxford.

[15] G. L. Blackman, R. D. Brown, and F.R. Burden. *J. Mol. Spectrosc.*, **60**:63, (1976).

[16] M. F. H. Schuster, W. H. Meyer, M. Schuster, and K. D. Kreuer. *Chem.Mat.*, **16**:329, (2004).

[17] D. Sebastiani, G. Goward, I. Schnell, and M. Parrinello. *Comp. Phys. Comm.*, **147**:38384, (2002).

[18] W. Kohn. *Rev. Mod. Phys.*, **71**:1253, (1999).

[19] H. M. Petrilli, P. E. Blöchl, P. Blaha, and K. Schwarz. *Phys. Rev. B*, **57**:14690, (1998).

[20] D. J. Singh. *Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW method*. Kluwer Academic Publishers, Boston.

[21] P E. Blöchl. *J. Chem Phys*, **103**:7422, (1995).

[22] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, **50**:17953, (1994).

[23] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **55**:2493, (1985).

[24] J. D. M. Viana, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física, Sao Paulo.

[25] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phy. Rev.*, **136**:864, (1964).

[26] W. Kohn and L. J. Sham. *Phy. Rev.*, **140**:1133, (1965).

[27] K. Capelle. *A Bird's-eye view of Density Functional Theory.* Ed. Livraria da Física, São Paulo.

[28] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics Vol.5.* Saunders College Publishing, Fort Worth.

[29] Hans Martin Senn. *"Transition-metal-catalysed hydroamination od alkenes: theoretical studies using ab initio molecular dynamics" - Tese de Doutorado*, , (2001).

[30] J.C. Phillips and L. Kleinman. *Phys. Rev.*, **116**:287, (1959).

[31] P. Blöchl. *www.arxiv.org/abs/cond-mat/0201015*, , (2002).

[32] Andrei Huamantinco. *"Estudo da superfície Au(111) e da adsorção de 'Ch IND.3 S' em Au(111) através do método PAW" Tese de Mestrado*, , (2003).

[33] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, **64**:1045, (1992).

[34] G. Pastore, E. Smargiassi, and F. Buda. *Phy. Rev. A*, **44**:6334, (1991).

[35] T. P. Das and E. L. Han. *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy.* Academic Press, New York.

[36] W. Witthuhn and W. Engel. *Topics in Current Physics - Hyperfine Interactions of Radioactive Nuclei.* Springer-Verlag, Berlin, 1983.

[37] P. Pyykkö. *Mol. Phys*, **19**:1617, (2001).

[38] Helena Maria Petrilli. *"Metodo de calculo do gradiente de campo eletrico no nucleo para sistemas sem simetria" - Tese de Doutorado*, , (1989).

[39] S. Martinez-Carrera. *Acta Cryst*, **20**:783, (1966).

[40] T. Malaspina. *" Estudo clássico-quântico de ligações de hidrogênio em meio líquido : piridina em solução aquosa" Tese de Mestrado*, , (2002).

[41] Editor: Russell D. Johnson. *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database*, NIST Standard Reference Database Number 101, http://srdata.nist.gov/cccbdb, Release 12, Aug (2005).

[42] R. Rivelino, P. Chaudhuri, and S. Canuto. *J. Chem. Phys.*, **118** :10593), (15jun 2003.

[43] N. Nakamura, H. Masui, and T. Ueda. *Z. Naturforsch*, **55a**:315, (2000).

[44] J. Fritscher. *Phy. Chem. Chem. Phys.*, **6 - 21**:4950, (2004).

[45] L. Cummins Peter, B. Bacskay George, and S. Hush Noel. *Mol. Phys.*, **62**:193, (1987).

[46] D. T. Edmonds. *Phys. Rep.*, **29**:233, (1977).

[47] M.L.S. Garcia et al. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans II*, :1391, (1983).

[48] I. S. Oliveira and A. P. Guimarães. *Rev. Bras. Ens. de Fis.*, **22**:353, (2000).

[49] A. Ferretti, A. Ruini, E. Molinari, and M. J. Caldas. *Phys. Rev. Lett.*, **90**:86401, (2003).

[50] A. Ferretti, A. Ruini, G. Bussi, E. Molinari, and M. J. Caldas. *Phys Rev. Lett.*, **69**:205205, (2004).

[51] Accelrys Cerius2. *Cerius2, Accelrys Inc. Pacote comercial e acadêmico para modelagem e análise molecular.*, , (2001).

[52] R. Taylor and Kennard. *Acc. Chem. Res.*, **17**:320, (1984).

[53] H.D. Lutz. *J. Mol. Struct.*, **646**:227, (2004).

[54] L. A. Errico, M. Renteria, and H. M. Petrilli. *Physica B*, **31**, (2006).

[55] W. C. Bailey. *Chem. Phys.*, **252**:57, (2000).

[56] O. Poleshuk. *Cálculos realizados para o imidazol com o método Hartree Fock restrito para a base B3PW91/6-311+G(df,pd) (comunicação privada)*, , (2004).

[57] S. Yanagisawa, K. Sato, M. Kikuchi, T. Kohzuma, and C. Dennison. *Biochemistry*, **42**:6853, (2003).

[58] O. Yamauchi et al. *Biochemistry*, **28**:4066, (1989).