

Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

Charles Dias de Brito

Busca conformacional e análise das moléculas de ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico e triacilglicerol por métodos semi-empíricos e *ab initio*

Juiz de Fora

2015

Charles Dias de Brito

Busca conformacional e análise das moléculas de ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico e triacilglicerol por métodos semi-empíricos e *ab initio*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, na área de concentração em matéria condensada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Fernando Sato

Coorientadora: Geórgia Maria Amaral Junqueira

Juiz de Fora

2015

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Dias, Charles.

Busca conformacional e análise das moléculas de ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico e triacilglicerol por métodos semi-empíricos e *ab initio* / Charles Dias de Brito. – 2015.

85 f. : il.

Orientador: Fernando Sato

Coorientadora: Geórgia Maria Amaral Junqueira

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. Ácido Palmítico. 2. Ácido Esteárico. 3. Ácido Oleico. I. Sato, Fernando, orient. II. Junqueira, Georgia, coorient.

Charles Dias de Brito

Busca conformacional e análise das moléculas de ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico e triacilglicerol por métodos semi-empíricos e *ab initio*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, na área de concentração em matéria condensada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Professor Dr. Fernando Sato - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Professora Dra. Geórgia Maria Amaral Junqueira
Geórgia Maria Amaral Junqueira - Coorientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora

Professor Dr. Sócrates de Oliveira Dantas
Universidade Federal de Juiz de Fora

Professora Dra. Ana Claudia Monteiro de carvalho
Universidade Federal de São João del-Rei

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus pela realização deste trabalho.

As minhas irmãs, meu cunhado, namorada e em especial aos meus pais, que mesmo estando longe sempre estiveram me acompanhando e com suas palavras e conselhos me deram força e incentivo durante este período.

Ao meu orientador Fernando Sato e coorientadora Georgia Junqueira pelo conhecimento que me proporcionaram e pela força que sempre me deram. Vocês foram muito importantes para meu crescimento profissional.

Aos meus companheiros de república, que aos poucos se tornaram amigos. Foi com eles que dividi momentos tristes e alegres as quais nunca esquecerei e que serviram para o meu crescimento pessoal.

À CAPES, CNPQ, FAPEMIG e ao DF-ICE-UFJF pelo apoio.

Gostaria de agradecer também à Profa. Maria José e ao Thiago Mendes pela colaboração científica com os dados experimentais.

A todos meu muito obrigado por mais uma etapa da minha vida que foi cumprida.

RESUMO

Neste presente trabalho foi realizado uma busca conformacional dos ácidos graxos esteárico, oleico, palmítico, do álcool glicerol e do triacilglicerol (TAG) que é formado pela junção dos três ácidos citados anteriormente com o glicerol. Tais compostos estão todos situados na gordura do leite bovino [1]. Este foi o maior motivo para os tê-los estudados. Para isso, utilizamos a mecânica molecular (MM), dinâmica molecular (DM) e mecânica quântica (MQ). Foram feitas as otimizações destas moléculas no vácuo e na água. Então, após tais otimizações obtemos seus espectros infravermelho (IR) e RAMAN. Com os resultados obtidos fomos capazes de compará-los aos já existentes na literatura. Podendo estes resultados também, contribuir com informações de propriedades ópticas da gordura do leite bovino a grupos experimentais. Visto que conseguimos um resultado bastante detalhado e satisfatório.

Ácido Palmítico. Ácido Oleico. Ácido Esteárico. Triacilglicerol.

ABSTRACT

In this present study was performed a conformational search of stearic fatty acids, oleic, palmitic, alcohol glycerol and the triacylglycerol (TAG) that is formed by the junction of the three acids above with glycerol. Such compounds are all situated in bovine milk fat. And this was the biggest reason to have them studied. For this, we use molecular mechanics (MM) , molecular dynamics (MD) and quantum mechanics (QM). Were made optimizations of these molecules in vacuum and water and then after such optimizations we obtain its infrared (IR) spectra and RAMAN. With the results we were able to compare them with existing in the literature. These results may also, contribute with information of optical properties of bovine milk fat the experimental groups. Since we can a very detailed and satisfactory result .

Key-words: Palmitic acid. Oleic acid. Stearic acid. Triacylglycerol

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Molécula de ácido esteárico	14
Figura 2 – Molécula de ácido oleico	14
Figura 3 – Molécula de ácido palmítico	14
Figura 4 – Molécula de Glicerol	14
Figura 5 – Molécula de triacilglicerol	14
Figura 6 – Sistema massa mola	20
Figura 7 – Fluxograma das principais diferenças dos cálculos dos métodos DFT e HF para determinação de energia e propriedade do sistema. FONTE: Nelson H. Morgon e Rogério C.	25
Figura 8 – Molécula com $N=4$. Ou seja, $3 \times 4 = 12$ graus de liberdade. FONTE: www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didatico/Capitulo4.pdf (acesso em: 22/07/2014)	33
Figura 9 – FONTE: www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didatico/Capitulo4.pdf (acesso em: 22/07/2014)	33
Figura 10 – FONTE: www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didatico/Capitulo4.pdf (acesso em: 22/07/2014)	33
Figura 11 – FONTE: www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didatico/Capitulo4.pdf (acesso em: 22/07/2014)	34
Figura 12 – Molécula linear de CO_2 com $3 \times 3 - 5 = 4$ modos vibracionais Fonte: Micheli De Souza Haak. Instituto de Química, UFRS.	35
Figura 13 – Molécula não-linear de CH_2 com $3 \times 3 - 6 = 4$ modos vibracionais Fonte: Micheli De Souza Haak. Instituto de Química, UFRS.	35
Figura 14 – Molécula não-linear de CH_2 com $3 \times 3 - 6 = 4$ modos vibracionais Fonte: Micheli De Souza Haak. Instituto de Química, UFRS.	36
Figura 15 – Modelo de espalhamento Raman e Rayleigh	37
Figura 16 – Representação do modelo Stokes, Anti-stokes e Raileigh	37
Figura 17 – Molécula posta dentro de uma cavidade esférica com o solvente sendo descrito por um contínuo representado por sua constante dielétrica. Fonte: Carlos Eduardo Bistafa da Silva, Dissertação, USP	40
Figura 18 – Modelo PCM, a cavidade tem necessariamente o formato da molécula de referência. Fonte: Carlos Eduardo Bistafa da Silva, Dissertação, USP	40
Figura 19 – Seleção das estruturas geradas na DM com o ensemble NVT	41
Figura 20 – Gráfico das energias relativas ($\Delta E = E - E_{menor}$) para a estrutura de Ácido Esteárico, referente à Tabela 4	44
Figura 21 – Gráfico das energias relativas ($\Delta E = E - E_{menor}$) para a estrutura de Ácido Oleico, referente à Tabela 5	45
Figura 22 – Gráfico das energias relativas ($\Delta E = E - E_{menor}$) para a estrutura de Ácido Palmítico, referente à Tabela 6	46

Figura 23 – Espectro infravermelho da molécula de ácido esteárico em seu estado fundamental na água e no vácuo com os níveis de teorias DFT-B3LYP/6-31G e AM1.	51
Figura 24 – Espectro Raman da molécula de ácido esteárico em seu estado fundamental na água e no vácuo com o nível de teoria DFT-B3LYP/6-31G.	51
Figura 25 – Espectro infravermelho da molécula de ácido oleico em seu estado fundamental na água e no vácuo com os níveis de teorias DFT-B3LYP/6-31G e AM1.	55
Figura 26 – Espectro infravermelho da molécula de ácido oleico em seu estado fundamental na água e no vácuo com os níveis de teorias DFT-B3LYP/6-31G e AM1.	55
Figura 27 – Espectro Raman da molécula de ácido oleico em seu estado fundamental na água e no vácuo com o nível de teoria DFT-B3LYP/6-31G	56
Figura 28 – Espectro infravermelho da molécula de ácido palmítico em seu estado fundamental na água e no vácuo com os níveis de teorias DFT-B3LYP/6-31G e AM1.	60
Figura 29 – Espectro Raman da molécula de ácido palmítico em seu estado fundamental na água e no vácuo com o nível de teoria DFT-B3LYP/6-31G.	60
Figura 30 – Espectro infravermelho da molécula de glicerol em seu estado fundamental na água e no vácuo com os níveis de teorias DFT-B3LYP/6-31G e AM1.	64
Figura 31 – Espectro infravermelho da molécula de glicerol em seu estado fundamental na água e no vácuo com os níveis de teorias DFT-B3LYP/6-31G e AM1.	64
Figura 32 – Espectro Raman da molécula de glicerol em seu estado fundamental fora da água e com o nível de teoria DFT-B3LYP/6-31G.	65
Figura 33 – Espectro Raman da molécula de glicerol em seu estado fundamental na água e com o nível de teoria DFT-B3LYP/6-31G.	65
Figura 34 – Molécula de Glicerol	69
Figura 35 – Espectro Raman da molécula de Triacilglicerol em seu estado fundamental na água e no vácuo com o nível de teoria DFT-B3LYP/6-31G.	69
Figura 36 – Espectro de absorção no infravermelho do ácido oleico a temperatura ambiente no intervalo de 400 - 4000 cm^{-1} . Fonte: Espectroscopia vibracional (no infravermelho e raman) e espectrofotometria de absorção uv-visd os óleos de buriti (<i>mauritia flexuosa</i>) e de patauá (<i>oenocarpus bataua</i>), [68] Pag. 27.	72
Figura 37 – Espectro IV do ácido Oleico	73

Figura 38 – Espectro de absorção no infravermelho do ácido esteárico à temperatura ambiente no intervalo de 400 - 4000 cm^{-1} . Fonte: Espectroscopia vibracional (no infravermelho e raman) e espectrofotometria de absorção uv-visd os óleos de buriti (<i>mauritia flexuosa</i>) e de patauá (<i>oenocarpus bataua</i>), [68] Pag. 27.	73
Figura 39 – Espectro IV do ácido esteárico	74
Figura 40 – Espectro de absorção no infravermelho do ácido palmítico à temperatura ambiente no intervalo de 400 - 4000 cm^{-1} . Fonte: Espectroscopia vibracional (no infravermelho e raman) e espectrofotometria de absorção uv-visd os óleos de buriti (<i>mauritia flexuosa</i>) e de patauá (<i>oenocarpus bataua</i>), [68] Pag. 27.	74
Figura 41 – Espectro IV do ácido palmítico	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DM	Dinâmica Molecular
MM	Mecânica Molecular
MQ	Mecânica Quântica
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
HF	Hartree-Fock
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
ROHF	<i>Restricted Open-Shell Hartree-Fock</i>
IR	<i>Infrared</i>
TAG	Triacilglicerol
PCM	<i>Polarizable Continuum Model</i>
NTV	Número de partículas - Temperatura - Volume - Constantes
NVE	Número de partículas - Volume -Energia - Constantes
NPH	numero de partículas - Pressão - Entalpia - Constantes
NPT	Número de partículas - Pressão - Temperatura - Constantes
μ VT	Potencial químico- Volume - Temperatura - Constantes
VWN	<i>Vosko-Wilk-Nusair</i>
BO	Born-Oppenheimer
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>
PM3	<i>Parametric Method 3</i>
KS	<i>Kohn-Sham</i>
LDA	<i>Aproximação da Densidade Local</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
STO	<i>Slater Type Orbitals</i>
GTO	<i>Gaussian Type Orbital</i>
MNDO	<i>Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap</i>

LYP	<i>Lee-Yang-Parr</i>
NDDO	<i>Neglect of Diatomic Differential Overlap</i>
AM1	<i>Austin Model 1</i>
OPLS	<i>Optimized Potentials for Liquid Simulations</i>
AMBER	<i>Assisted Model Building and Energy Refinement</i>
CVFF	<i>Consistent-Valence Force-Field</i>
CHARMM	<i>Chemistry at HARvard Molecular Mechanics</i>
GROMOS	<i>GRoningen MOlecular Simulation</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	MÉTODOS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Dinâmica Molecular (DM)	16
2.1.1	Integração das equações de movimento via algoritmo de Verlet	17
2.1.2	Ensemble estatístico	18
2.1.3	Campo de Força AMBER	18
2.2	Mecânica Clássica (MC)	20
2.2.1	Otimizações	20
2.3	Mecânica Quântica (MQ)	21
2.3.1	Aproximação Born-Oppenheimer (BO)	21
2.3.2	Método Hartree-Fock (HF)	22
2.3.3	Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	23
2.3.4	Aproximação da Densidade Local (LDA)	27
2.3.5	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	28
2.3.6	Aproximação híbrida	28
2.3.7	Métodos Semi-Empíricos	29
2.3.7.1	Método MNDO (<i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i>)	29
2.3.7.2	Método AM1 (<i>Austin Model 1</i>)	30
2.3.7.3	Método PM 3 (<i>Parametric Method 3</i>)	30
2.3.8	Bases	31
2.4	Espectroscopia	32
2.4.1	Espectro infravermelho	32
2.4.1.1	Interpretação do espectro IV	36
2.4.2	Espectroscopia Raman	36
2.4.3	Modelos de solvente – Modelos contínuos	38
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4	CONCLUSÃO	72
5	PERSPECTIVAS FUTURAS	76
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE A – Energias melhoradas	82

APÊNDICE B – Estruturas refinadas para a molécula de ácido esteárico	83
APÊNDICE C – Estruturas refinadas para a molécula de ácido oleico	84
APÊNDICE D – Estruturas refinadas para a molécula de ácido palmítico	85

1 INTRODUÇÃO

Óleos e gorduras são misturas compostas essencialmente por ésteres de ácidos graxos e glicerina e são conhecidos por triacilgliceróis. A maior parte das gorduras naturais é constituída de 98% a 99% de triacilglicerídeo [2]. Estes, são encontrados em seres vivos no qual durante os processos de extração e armazenagem de gorduras os triacilglicerídeos são hidrolisados liberando os ácidos graxos e a glicerina.

Além do uso de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal em nosso dia-dia, ao longo dos últimos 100 anos o estudo de diversos derivados dos ácidos graxos tem como propósito a utilização destes compostos como combustível para motores à combustão interna [3]. Em vista disso, é notável a importância do estudo dos ácidos graxos.

Quimicamente, um ácido graxo consiste em uma série de átomos de carbono unidos uns aos outros por ligações simples (saturados) ou duplas (insaturados) com um grupo carboxila (-COOH). Suas estruturas consistem de diferentes tamanhos de cadeia, de 3 a 24 átomos de carbono. Estes ácidos são classificados de acordo com o número de carbonos na cadeia, número de ligações duplas e a posição da primeira ligação dupla [4].

As gorduras estudadas nesta dissertação foram: O ácido esteárico (figura 1), o ácido oleico (figura 2), o ácido palmítico (figura 3), o tri-álcool glicerol (figura 4) e o triacilglicerol (TAG) (figura 5). O interesse do nosso estudo é o leite. Como os ácidos graxos descritos acima estão todos presentes na gordura do leite bovino [1] e em seus derivados fica evidente o motivo do estudo destes compostos moleculares. Estes, além de serem encontrados na gordura do leite encontram-se também no biodiesel [5] e em uma série de alimentos.

Sobre os ácidos graxos podemos dizer que o ácido palmítico (C16:0)¹ é um dos principais ácidos graxos saturado. Este, é composto por 16 átomos de carbono cuja fórmula abreviada é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$. Sua composição no leite está entre 25,0-29,0% [1]. O ácido esteárico (C18:0) também é um ácido graxo saturado composto por 18 átomos de carbono cuja fórmula abreviada é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ e sua composição no leite está entre 7,0-3,0% [1]. O ácido oleico é um ácido graxo insaturado (C18:1,9) composto por 18 átomos de carbono cuja fórmula abreviada é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ e sua porcentagem no leite está entre 30,0-40,0% [1]. O glicerol é um tri-álcool, ou seja, apresenta três grupos hidroxilas -OH. Sua importância advém por ser precursor dos triacilgliceróis, sua fórmula estrutural é $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. O triacilglicerol (TAG) é oriundo do processo de esterificação (reação de ácido carboxílico com um álcool produzindo éster e água). As figuras 1 a 5 apresentam as estruturas moleculares estudadas aqui.

¹ O primeiro número significa a quantidade de átomo de carbono. O segundo quantas ligações duplas esta molécula possui e caso haja um terceiro número significa a posição em que se encontra a ligação dupla

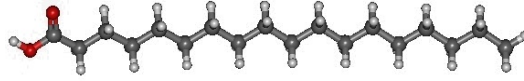


Figura 1 – Molécula de ácido esteárico

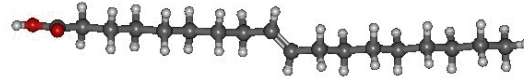


Figura 2 – Molécula de ácido oleico

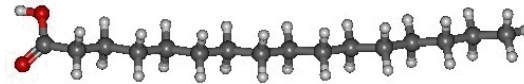


Figura 3 – Molécula de ácido palmítico

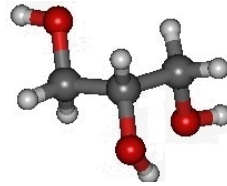


Figura 4 – Molécula de Glicerol

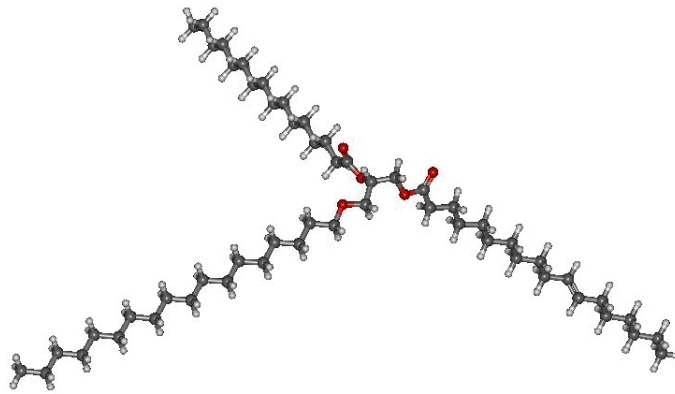


Figura 5 – Molécula de triacilglicerol

Muitos trabalhos já foram e vem sendo desenvolvidos nesta área. Por exemplo, já existem trabalhos com os estudos das propriedades ópticas [5], [6]. No entanto, estes trabalhos tratam apenas do estudo espectroscópico infravermelho ou apenas do Raman mas, não ambos. E seus modos vibracionais são descritos apenas superficialmente. Nesta dissertação obtemos as propriedades ópticas de todos estes ácidos graxos e identificamos cada modo vibracional detalhadamente, ao contrário dos trabalhos já existentes.

Podemos citar dois interessantes trabalhos nesta área e que no fim de nosso trabalho iremos fazer uma comparação. "O estudo teórico e experimental de espectros IR dos ácidos graxos presentes na composição do biodiesel de soja [5]" e "E a determinação direta do nível de insaturação de gordura no leite usando a espectroscopia Raman [6]". Este, estuda a gordura do leite com os ácidos graxos separados porém, somente utilizando a espectroscopia IR. Aquele, faz o estudo da gordura do leite com apenas a espectroscopia Raman.

Nesta dissertação serão estudados os compostos moleculares já citados anteriormente. Para isso, através de métodos dinâmica molecular (DM), mecânica molecular (MM) e Mecânica quântica (MQ), obteremos as estruturas otimizadas destas gorduras no vácuo e na água em seus estados fundamentais. A partir dessas estruturas calcularemos os espectros infravermelho e Raman para cada um destes compostos moleculares. Com isso pretendemos extrair informações de um alimento tão comum em nosso dia a dia (o leite) e comparar nossos resultados com da literatura e com os obtidos via experimentais.

Esta dissertação encontra-se dividida em 8 capítulos onde, serão abordados os seguintes assuntos: Dinâmica molecular, Mecânica molecular, Mecânica Quântica e seus métodos semi-empíricos e *ab initio*, espectroscopia infravermelho IR e RAMAN e modelo de solvente PCM.

2 MÉTODOS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Dinâmica Molecular (DM)

A DM é um processo no qual simula a evolução temporal do sistema em estudo através da resolução interativa das equações de movimento de Newton, obtendo assim a velocidade e a posição de cada partícula que compõe o sistema em cada instante da simulação. A essência deste método é que ele é determinístico no sentido que, para um dado volume com um número finito e conhecido de partículas com as condições iniciais conhecidas a evolução temporal deste sistema pode ser descrita pela resolução das equações de movimento de cada partícula. Os termos existentes na resolução da equação de movimento de cada partícula dependem da posição e/ou velocidade de todas as outras partículas existentes no sistema. Assim, para um número grande de partículas a resolução analítica não é uma opção viável e devido a isso as equações do movimento de Newton são integradas numericamente no tempo. Este é um método capaz de tratar sistemas grandes e complexos.

A dinâmica molecular é geralmente reservada para termos que ignoram os efeitos quânticos da matéria. Logo, utiliza-se de descrições da física clássica dos átomos ou seja, os átomos são considerados como massas pontuais que interagem com forças instantâneas dadas pela lei de Newton [7]. A força que acelera cada partícula é o gradiente da energia potencial, que depende da posição de todas as outras. Veja a equação 2.1:

$$\vec{F}_i(t) = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\nabla U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1)$$

onde, \vec{F}_i é a força exercida sobre a i -ésima partícula, \vec{a}_i a aceleração, m_i sua massa, no terceiro termo temos a derivada temporal da velocidade, no quarto termo temos a segunda derivada temporal da posição, no quinto termo a variação do momento linear e no último, o negativo do gradiente do potencial dependente da posição das partículas. Com isso, para a obtenção da força é necessário primeiro conhecer a função energia potencial, ou também conhecido como *Campo de Força* que será detalhado a seguir. Uma vez definido o campo de força é possível calcular as forças que atuam sobre cada átomo bastando calcular a derivada primeira da energia potencial (ou campo de força) e então obter diretamente a aceleração da partícula (equação 2.1). Para obter as velocidades e posições é necessário integrar as seguintes equações obtidas de 2.1:

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}_i}{dt} \quad (2.2)$$

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (2.3)$$

Com as novas posições e velocidades de cada partícula, obtêm-se as energias potencial e cinética do sistema. Aplicando sucessivamente este procedimento obtêm-se o que chamamos de “trajetória”, que nada mais é do que a variação temporal das posições e velocidades de cada partícula. Estas integrações das equações de movimento no processo de dinâmica molecular para um sistema com mais de duas partículas é viável que seja realizada numericamente. Dentre as técnicas de integração uma das mais utilizadas é o algoritmo de Verlet [8], obtido através de expansões em séries de Taylor.

2.1.1 Integração das equações de movimento via algoritmo de Verlet

A integração das equações de movimento é realizada através de algoritmos baseados nos métodos das diferenças finitas (MDF) nos quais a integração é dividida em pequenos intervalos de tempo Δt (passos de integração) [9]. Existem atualmente vários tipos de integradores, onde todos podem ser expandidos em série de Taylor para as variáveis de posição. Os principais são: Verlet [8], Leap-Frog [10], Velocity-Verlet [11] e Beeman [12]. De início o algoritmo utilizado para integrar as equações de movimento por Car e Parrilo foi o de Verlet [8]. Já em 1994 Car e Parrinello utilizaram outro algoritmo pra a resolução das equações de movimento, o algoritmo *Velocity Verlet*. Este algoritmo é um dos métodos mais utilizados em DM para integrar equações de movimento e também foi utilizado neste trabalho. Ele utiliza-se das posições e acelerações dos átomos no tempo t e as posições no tempo antecedente, $\vec{r}_i(t - \Delta t)$ para poder encontrar as posições no tempo seguinte $\vec{r}_i(t + \Delta t)$. Expandindo $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ e $\vec{r}_i(t - \Delta t)$ em série de Taylor temos:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{r}_i''(t)(\Delta t)^2}{2!} + \dots \quad (2.4)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{r}_i''(t)(\Delta t)^2}{2!} + \dots \quad (2.5)$$

somando (2.4) e (2.5) e isolando $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ temos:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{r}_i''(t)(\Delta t)^2 \quad (2.6)$$

visto que $\vec{r}_i''(t) = \vec{a}_i(t)$ então,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)(\Delta t)^2 \quad (2.7)$$

sendo $\vec{F}_i(t) = m\vec{a}_i$,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}(\Delta t)^2 \quad (2.8)$$

uma vez conhecido a posição pode-se determinar a velocidade subtraindo as equações (2.4) e (2.5).

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) = 2\vec{r}_i(t)\Delta t \Rightarrow \quad (2.9)$$

$$\vec{r}_i(t) = \vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.10)$$

é importante saber que Δt deve ser pequeno o suficiente para que a aceleração seja constante neste intervalo.

2.1.2 Ensemble estatístico

Algumas configurações e propriedades são mantidas fixas durante o processo de integração das equações de movimento de Newton. Este conjunto de configurações e propriedades que representa o estado do sistema é chamado de *ensemble*. Temos como primeira opção o ensemble microcanônico NVE (número de partículas constantes, volume constante e energia total sem variar durante a simulação de DM). No entanto, é desejado que outras quantidades termodinâmicas tais como temperatura e pressão sejam independentes ou seja, outros *ensemble* que controlam a temperatura T e a pressão P ao invés da energia total E. São eles os *ensemble* canônico NVT (número de partículas, volume e temperatura constantes) que foi empregado na simulação da DM neste trabalho, grand-canônico μ VT (potencial químico, volume e temperatura constantes) o isobárico-isoentalpico ou NPH (com número de partículas, pressão e entalpia constantes) e o isotérmico-isobárico ou NPT (com número de partículas, pressão e temperatura constantes)[13]. Desta forma, diferentes tipos de amostras termodinâmicas podem ser produzidos em DM. É importante lembrar que para cada *ensemble* as equações do movimento utilizadas são diferentes. O *ensemble* utilizado aqui foi o NVT com o controle da temperatura feito pelo processo conhecido como termostato de Berendsen [14]. Para efeito de controle de temperatura durante a simulação por DM pode-se fazer através do termostato de Berendsen em que com o objetivo de manter fixa a temperatura T o sistema é posto a um banho térmico com temperatura T_0 fixa. Existem outros métodos utilizados mais sofisticados como por exemplo, os termostatos de Nosé-Hoover [15, 16, 17, 18] e Nosé-Poincaré [16, 17, 18]. Para o caso de controle da pressão P, as variáveis T são substituídas pelas variáveis P.

2.1.3 Campo de Força AMBER

A função energia potencial é o fator relevante na realização de uma simulação de DM. Um conjunto completo dos potenciais de interação entre as partículas é conhecido como “campo de força” [19, 20]. A expressão típica do campo de força é composta pelas somas dos potenciais quadráticos de estiramento de ligação e deformação do ângulo de

ligação em relação ao seu valor de equilíbrio baseado, por exemplo, na lei de Hooke, o termo de energia devido à torção em torno de uma ligação, mais outros dois termos que representam a energia de interações de Van der Waals (representados pelos potenciais tipo Lennard-Jones) e as energias de atração ou repulsão eletrostática entre duas cargas (representados pelos potenciais tipo Coulomb). Vários campos de força foram desenvolvidos ao longo dos anos para moléculas orgânicas e biomoléculas os quais se diferem pela natureza das equações e suas parametrizações. A determinação de um bom conjunto de parâmetros é necessária para descrever da melhor forma possível as propriedades químicas e energia potencial intramoleculares. A confiabilidade dos resultados é baseada na elaboração de um campo de força com parâmetros bem definidos que são ajustados utilizando resultados experimentais ou por cálculos teóricos.

Na dinâmica molecular clássica (DMC) os campos de força mais utilizados ou que mais se destacam são CHARMM [21], GROMOS [22, 23], AMBER [24], OPLS, [25], CVFF [26], entre outros. Destes, o escolhido para nosso estudo foi AMBER [24]. Devido a sua extensa documentação, ampla aplicabilidade, por sua metodologia bastante simples e extensamente discutida. Nos seus testes de validação poucas são as exceções que exige desse campo uma redefinição dos seus parâmetros e por ser um pacote de programa que trata de biomoléculas, que é de nosso interesse de estudo, já citadas na introdução deste trabalho. A expressão completa do campo de força AMBER está representada em 2.11:

$$V = \sum_{\text{ligações}} K_r(r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{ângulos}} K_\theta(\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{diedros}} \frac{V_n}{2}[1 + \cos(n\varphi - \gamma)] + \sum_{j>i} [4a(\nu dw)\varepsilon_{i,j}(\frac{\sigma_{i,j}^{12}}{r_{i,j}^{12}} + \frac{\sigma_{i,j}^6}{r_{i,j}^6}) + a(coul)\frac{q_i q_j}{r_{i,j}}] \quad (2.11)$$

os dois primeiros termos são os potenciais das deformações de estiramento e angular respectivamente, representados pela *lei de Hooke*. K_r é a constante de força da ligação, K_θ o seu análogo para vibrações angulares. As variáveis r e θ representam o comprimento de ligação e ângulo, e estes mesmos símbolos contendo índices *eq* significa que é na região de equilíbrio. O terceiro termo representa as torções diedrais φ , em que γ é um ângulo onde ocorre um máximo na energia potencial torcional e n representa a multiplicidade deste máximo. No quarto termo temos as interações de Van der Waals e de Coulomb. Neste termo, $r_{i,j}$ é a distância entre os átomos i e j . E $a(\nu dw)$ e $a(coul)$ são fatores de escalonamento que diminuem a intensidade de interação de Van der Waals e também Coulomb para átomos afastados por três ligações químicas, sendo seus valores tomados como 0,5 e 0,83. $\sigma_{i,j}$ e $\varepsilon_{i,j}$ são os parâmetros de Lenard-Jones que descrevem as interações de Van der Waals.

2.2 Mecânica Clássica (MC)

O uso dos métodos de Mecânica Quântica (MQ) torna-se proibitivo para sistemas moleculares grandes pois, exige alto custo computacional. Uma alternativa ao estudo deste compostos complexos é o método de mecânica molecular (MM). A MM é um importante representante dos métodos clássicos teóricos. Este método ignora os elétrons do sistema levando em conta para efeito de energia e estrutura do sistema apenas as posições nucleares. Esta ideia é baseada na aproximação de Born-Oppenheimer (BO) [27, 28] que será descrito no ítem 2.3.1. Assim, pode-se admitir que na MM os átomos são descritos como esferas conectadas por molas onde, as esferas representam os núcleos e as molas as ligações de acordo com a figura 6. O que se faz no modelo da mecânica molecular é o desenvolvimento do campo de força que foi descrito anteriormente.

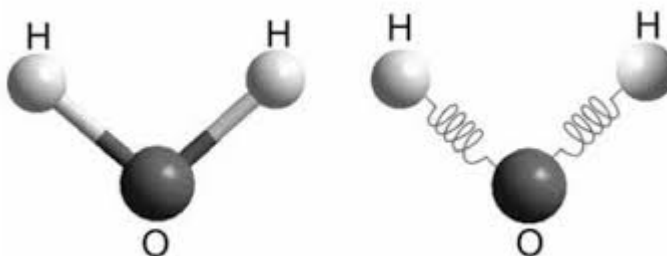


Figura 6 – Sistema massa mola

ou seja, estes métodos são incapazes de descreverem propriedades de um sistema no qual depende da sua distribuição eletrônica. A redução do custo computacional devido a método MM permite a manipulação dos grandes sistemas moleculares. As vezes, para um tratamento refinado, podemos utilizar a geometria otimizada por MM e então utilizar estas como ponto de partida para cálculos quanto-mecânicos de orbitais moleculares.

2.2.1 Otimizações

O cálculo de otimização de energia [29] é baseado no cálculo do gradiente de energia do sistema em relação as coordenadas dos átomos na molécula $\frac{\partial E}{\partial \xi_i}$ onde, ξ_i são as coordenadas cartesianas dos átomos da molécula. O gradiente de energia corresponde à força atuando nos átomos e a geometria otimizada significa que estas forças existentes na estrutura corresponde a forças nulas. O “pontapé” inicial do processo de otimização é fornecer ao programa uma geometria inicial e a metodologia requerida (clássica ou quântica). Para a localização do mínimo de uma superfície de energia potencial - variação da energia potencial em relação a suas coordenadas - são utilizados métodos numéricos que mudam gradualmente as coordenadas no sentido de diminuir a energia até que algum critério de otimização seja alcançado.

2.3 Mecânica Quântica (MQ)

Ao contrário da MM, na mecânica quântica a equação fundamental que descreve o estado de um sistema é a equação de Schroedinger e as partículas podem ser compreendidas como ondas.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \quad (2.12)$$

Com o operador Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.13)$$

onde, \hbar é a constante de planck, Ψ é a função de onda total do sistema dependente das coordenadas das partículas e do tempo. O produto Ψ com seu complexo conjugado que pode ser representado por $|\Psi(r, t)|^2$ que representa a distribuição de probabilidade associada à partícula. \hat{T} é o operador energia cinética dos núcleos e elétrons e \hat{V} a energia potencial de interação núcleo-núcleo, elétron-elétron e núcleo-elétron. A energia e as propriedades da partícula podem ser obtidas através da resolução da equação 2.12. Se o potencial V em 2.13 não for dependente do tempo, então, a equação de Schrödinger pode ser simplificada através da separação de variáveis. Ou seja, a função de onda pode ser escrita como um produto de uma função espacial e temporal.

$$\Psi = \varphi(t)\psi(\vec{r}) \quad (2.14)$$

substituindo 2.14, 2.13 em 2.12 obtemos duas equações: uma dependente somente do tempo e outra somente da posição. No entanto, a solução da equação de Schrödinger para sistemas moleculares, com grandes números de partículas, é bastante complexa. Com isso é necessário utilizar aproximações para simplificar a resolução desta equação. Várias hipóteses e procedimentos simplificados podem ser feitos de modo a obter uma solução aproximada para a função de onda. Estas diferentes formas de obter uma função de onda aproximada dão origem aos diversos “níveis de cálculos” hoje disponíveis. Aqui vamos citar e descrever somente aquelas usadas nesta dissertação. Tais aproximações são: aproximação Born-Oppenheimer (BO), Hartree-Fock (HF) e teoria do funcional de densidade (DFT).

2.3.1 Aproximação Born-Oppenheimer (BO)

A aproximação BO consiste em separar os movimentos nucleares das eletrônicos visto que a massa do núcleo é muito maior do que a do elétron. Neste sentido podemos imaginar que os elétrons se ajustam instantaneamente a qualquer mudança de posição dos núcleos. Logo, podemos considerar os núcleos como sendo fixos. uma vez que são muito

mais massivos que os elétrons, e desprezar seus movimentos [27, 28] sendo assim, a solução da aproximação BO puramente eletrônica. A expressão para a aproximação BO de um sistema com N elétrons e M núcleos será:

$$H_{el} = H_{BO} = - \sum_i \frac{1}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.15)$$

onde, o primeiro termo refere-se a energia cinética dos elétrons, o segundo e o terceiro são os termos de potencial de interação elétron-elétron e elétron-núcleo respectivamente. Observe que a energia cinética nuclear não aparece nesta expressão devido a consideração dos núcleos estarem estáticos. A expressão do potencial de interação núcleo-núcleo também não aparece pois, este é uma constante.

Uma aproximação adicional é usualmente utilizada se os elétrons de um sistema estão emparelhados - camada eletrônica fechada - então os elétrons estão restritos a se movimentarem em pares. Este método é chamado de Hartree-Fock Restrito (RHF) e é o melhor para tais sistemas. Se existirem elétrons desemparelhados - camada eletrônica aberta - deve-se utilizar o Hartree-Fock não Restrito (UHF).

2.3.2 Método Hartree-Fock (HF)

A aproximação de núcleos fixos BO simplifica bastante a equação de Schrödinger. No entanto, apesar disso, ela continua intratável devido à presença do potencial V_{e-e} . Logo, precisa-se de uma aproximação simplificadora para esse termo. Em 1927, Hartree [30] propôs que cada movimento do elétron pode ser descrito por uma simples função (orbital) que não depende explicitamente do movimento instantâneo dos outros elétrons. com isso, a função de onda eletrônica pode ser escrita como um produto de funções de ondas monoelétrônicas e ortogonais de modo que cada elétron interage com o potencial médio formado pelos núcleos fixos e por todos os outros (n-1) elétrons do sistema. Esta aproximação também chamada de produto de Hartree pode ser escrita como:

$$\Psi_R(\vec{r}) = \prod_i \psi_i(r_i) \quad (2.16)$$

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_n(\vec{r}_n) \quad (2.17)$$

em que $\psi_i(\vec{r}_i)$ representa as funções de onda monoelétrônicas e independentes as quais são funções das coordenadas espaciais e de spins dos n elétrons. A equação de schrodinger eletrônica relacionada com a energia ε_i do estado eletrônico $\psi_i(\vec{r}_i)$ é:

$$\left\langle -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_n \frac{Z_n}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} + \sum_{j(i \neq j)} \int |\psi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{d\vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.18)$$

onde, agora a equação de Schroedinger pode ser separada em n equações independentes para cada elétron. O método de Hartree resolve as equações anteriores escolhendo um conjunto inicial de funções de onda monoelétrônicas sendo o potencial definido em termos destas. Então resolve-se o sistema de equações obtendo novas funções de ondas; e com estas novas funções de ondas calcula-se o novo potencial médio. Chegando neste novo potencial podemos repetir todo o processo com este potencial médio obtido e assim por diante; até que as funções de onda monoelétrônicas não mais variem de interação para interação, ou seja, atingindo uma certa tolerância, chamada de cálculo auto-consistente.

A metodologia de Hartree necessita de um importante princípio físico: o princípio da exclusão de Pauli [31]. Em 1930, Slater e Fock, independentemente, mostraram que a metodologia de Hartree não respeita o princípio da anti-simetria da função de onda [32, 33]. Então Fock e Slater propuseram um método para resolver este problema, que foi escrever a função de onda eletrônica total como um conjunto de funções monoelétrônicas que são anti-simétrica com respeito a permutação dos elétrons. Para um sistema com n elétrons a função de onda pode ser descrita como um determinante de *slater* normalizado [32] na forma:

$$\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det |\psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) \dots \psi_z(\vec{r}_n)| \quad (2.19)$$

sendo, $\psi_a(\vec{r}_i)$ o a -ésimo spin-orbital monoelétrônico e ortonormal nas coordenadas espaciais de spin \vec{r}_i e o fator $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ é o fator de normalização. Este determinante garante a anti-simetria das funções de onda em relação a permutação dos elétrons. Caso nenhuma restrição for feita ao método HF então este passa a chamar-se Hartree-Fock não restrito (UHF)[34]. Por exemplo, não existe nenhuma garantia de que os orbitais de determinados elétrons sejam iguais aos outros orbitais de outros elétrons. Assim, a forma mais simples é considerar as partes espaciais diferentes. Se o sistema de interesse possuir um número par de elétrons e o estado eletrônico for de camada fechada é conveniente fazer a restrição de que cada orbital espacial seja associado a dois elétrons (orbitais duplamente ocupados) um com spin up (para cima) e outro com spin down (para baixo). Neste caso o método é chamado Hartree-Fock restrito (RHF) [35]. A aproximação Hartree-Fock restrito para camada aberta (ROHF)[36] utiliza RHF para os elétrons de camada fechada e UHF para os elétrons de camada aberta. O método de Hartree-fock (HF) além de oferecer uma aproximação muito boa para sistemas de muitos elétrons, serve de base para os métodos semi-empíricos.

2.3.3 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Outra aproximação utilizada para estruturas eletrônicas moleculares é a aproximação DFT. Esta teoria, ao contrário à de HF, estrutura-se na densidade eletrônica [37] enquanto HF na função de onda eletrônica. Na figura 7 temos um fluxograma que mostra as principais diferenças nos cálculos auto-consistentes destes dois métodos DFT e HF. A

vantagem deste método em relação aos *ab initio* (métodos baseados na teoria de HF) é o ganho de velocidade computacional e redução do espaço de memória utilizada.

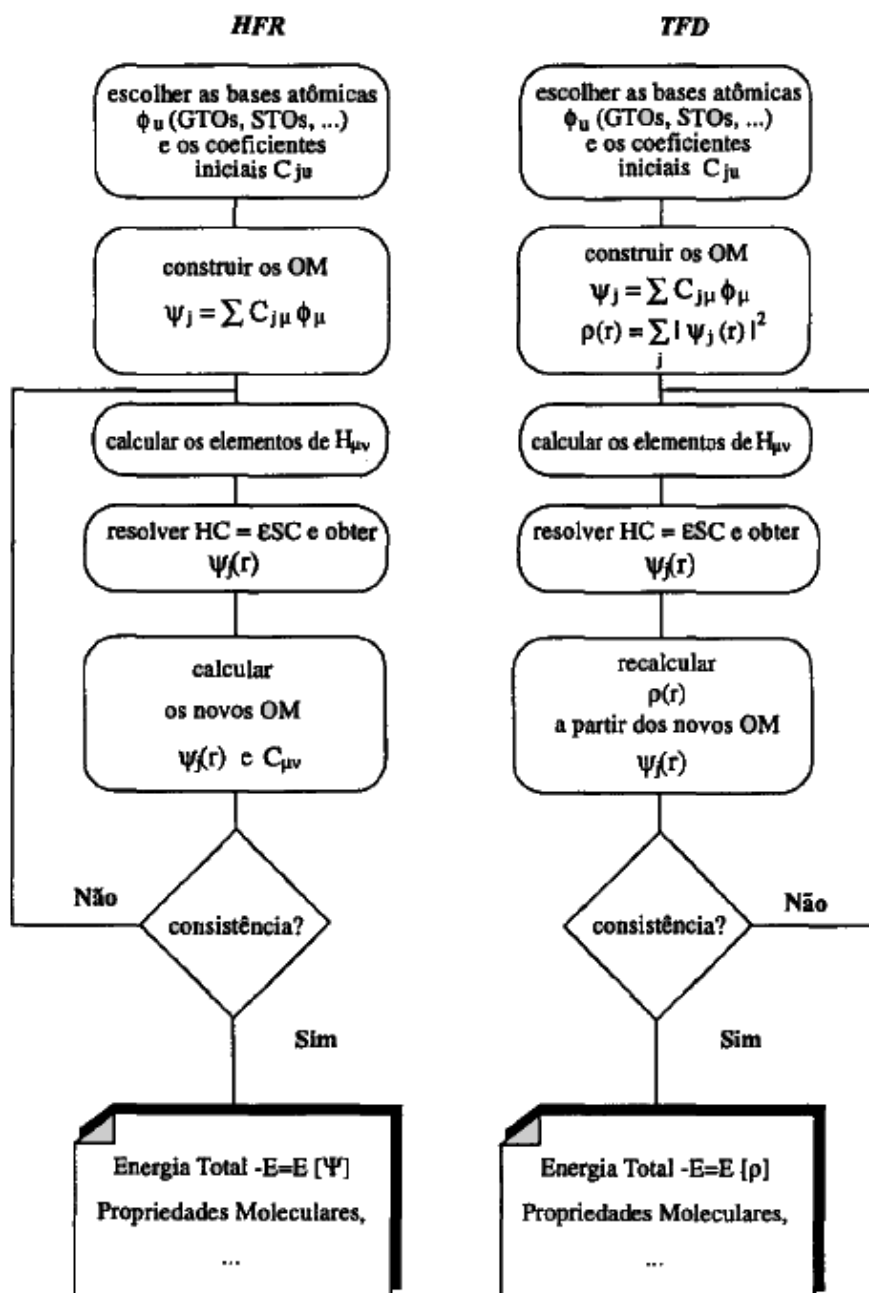


Figura 7 – Fluxograma das principais diferenças dos cálculos dos métodos DFT e HF para determinação de energia e propriedade do sistema. FONTE: Nelson H. Morgon e Rogério C.

O método DFT inclui os efeitos de correlação eletrônica que é a reação de um elétron devido ao movimento de outros elétrons no sistema molecular, ou seja, eles estão correlacionados. O cálculo HF também considera os efeitos de correlação eletrônica. No entanto, este com um valor médio, ou seja, cada elétron interage com o campo gerado por uma densidade eletrônica média. Na teoria DFT na correlação são incluídas as interações instantâneas de pares de elétrons com spin oposto e a aproximação é descrito via um funcional (função de outra função) de densidade eletrônica. Com isso, a obtenção de propriedades do estado fundamental das moléculas pode ser feita sem a necessidade da

função de onda multieletrônica. Nas derivações das equações do funcional de densidade nenhum parâmetro em princípio precisa ser determinado ou ajustado empiricamente, sob este aspecto o método DFT pode ser considerado como uma teoria *ab initio*. Este método é útil para estudo de grandes sistemas moleculares orgânicos, inorgânicos, metálicos e semicondutores. A entidade básica da DFT é a densidade eletrônica que substituiu a complicada função de onda de N elétrons por uma densidade eletrônica muito mais simples.

Para estabelecer a dependência da densidade com a energia Hohenberg-Kohn estabeleceram dois teoremas fundamentais [38]. O primeiro estabelece que todas as energias, inclusive a energia total, é um funcional único da densidade eletrônica. O segundo teorema diz que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia obtido a partir da densidade exata do estado fundamental ρ_0 e qualquer densidade $\rho \neq \rho_0$ conduzirá a um funcional de energia maior do que aquele do estado fundamental. Os teoremas de Hohenberg-Kohn apenas confirmam que estes tais funcionais existem. No entanto, não diz a forma da dependência do funcional de energia com a densidade eletrônica. O procedimento que calcula estas energias foi posteriormente descrito por W. Kohn e L. J. Sham [39]. Na metodologia de Kohn-Sham (KS) o sistema de partículas interagente é substituído por um de partículas não interagentes, independentes. Esta mudança é devido ao motivo de a densidade eletrônica de um sistema tanto interagente ou não-interagente ser a mesma, assim, aproveitar a simplicidade da solução de sistemas não-interagentes. A energia total do estado fundamental pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int U_{Cl}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.20)$$

em que, $T_s[\rho]$ é o funcional de energia cinética de um sistema não interagente na qual possui a mesma densidade eletrônica de um sistema interagente, sistema real. E $U_{cl}(\vec{r})$ é o potencial interação clássica elétron-elétron. Dado por:

$$U_{Cl} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}', \quad (2.21)$$

e $V_{ext}(\vec{r})$ é o potencial externo devido aos núcleos. Dado por:

$$V_{ext}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (2.22)$$

já $E_{xc}[\rho]$ leva em consideração os termos de energias restantes. $E_{xc}[\rho]$ é o termo de troca e correlação que inclui a contribuição da interação elétron-elétron não clássica mais a parte restante da energia cinética $T[\rho] - T_s[\rho]$ em que $T[\rho]$ é a energia cinética exata do sistema de elétrons interagente.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{e-e}[\rho] - U_{cl}[\rho] \quad (2.23)$$

O termo de troca de energia vem da anti-simetria da função de onda quântica e da correlação dinâmica no movimento dos elétrons individuais. Com isso o termo $E_{ex}[\rho]$ pode ser expresso abaixo como a soma da energia de troca (funcionais de troca) com a de correlação (funcionais de correlação) respectivamente, equação (2.24).

$$E_{ex}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.24)$$

ambos os termos do lado direito da equação (2.24) podem ser expressos dependendo apenas da densidade ρ ou também tanto com ρ quanto com sua variação $\nabla\rho$.

A parte mais difícil de se resolver na equação de KS é determinar o funcional de troca-correlação. Isso porque a forma analítica exata do potencial de troca-correlação não é conhecida. Vários modelos diferentes foram desenvolvidos para obter formas aproximadas para o funcional energia de troca-correlação. De acordo com Ziegler [40], os funcionais de troca-correlação foram classificados em três gerações. A primeira geração são dos funcionais baseados na Aproximação da Densidade Local (LDA), a segunda foi a aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e a terceira geração é com o uso dos funcionais híbridos que contém em sua formulação os funcionais GGA de troca-correlação que tem uma contribuição advinda do método de HF. Como exemplo, podemos citar um dos funcionais híbridos mais utilizados em cálculos DFT, que é o funcional B3LYP [41, 42]. Esse funcional contém um termo de troca desenvolvido por Becke (indicado pela letra B) e um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (indicado pela sigla LYP) e ainda possui três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar sua performance - indicado pelo número 3. Este foi um dos funcionais utilizados no presente trabalho. Abaixo temos uma breve ideia para o uso de cada uma dessas aproximações.

2.3.4 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Tal aproximação consiste na descrição hipotética de um gás de elétrons homogêneo não interagentes de densidade constante [43]. Para muitas propriedades em sólidos a LDA fornece resultados satisfatórios como distâncias de equilíbrio, geometrias, frequências de vibração e densidade de carga [44]. Este é um método eficiente e possui baixo custo computacional. No foco principal destas aproximações, que é descrever a função de correlação e troca, a parte referente à correlação foi calculada por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [45]. Para sistemas com camadas abertas (possuindo número ímpar de elétrons) ou em casos em que na geometria os átomos encontram-se quase dissociados teremos o método LSDA fornecendo melhores resultados. No caso LDA os elétrons de spins opostos são emparelhados e ocupam as mesmas partes espaciais dos orbitais. Já a aproximação LSDA permite que os elétrons estejam em diferentes partes espaciais nos orbitais de Kohn-Sham. Logo, o funcional de troca e correlação nesta aproximação trata separadamente as densidades eletrônicas de diferentes spins. Então, assim como descrito acima, a função de

correlação calculada por VWN agora torna-se SVWN. E este último funcional DFT também foi usado nesta dissertação pois, a aproximação LSDA tem resultados melhores que LDA e conseqüentemente o SVWN possui resultados superiores ao VWN. Apesar dos resultados satisfatórios e do baixo custo computacional desta metodologia LSDA ela é pobre para descrever sistemas moleculares em que suas distribuições são altamente não-homogêneas. E nota-se que um sistema no qual é conhecido como gás homogêneo de elétrons está longe de uma situação realística em átomos ou moléculas, os quais são caracterizados por altas variações na densidade eletrônica. Sendo para esses casos necessários outra aproximação.

2.3.5 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Esta aproximação - ao contrário da LDA - trata a densidade do sistema como altamente variável. A aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) considera, além da densidade eletrônica em um ponto, o gradiente da densidade eletrônica neste mesmo ponto onde, a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Agora temos o termo de troca e correlação como função do gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho$ e da densidade eletrônica ρ . Estes funcionais são atualmente os mais usados na DFT.

2.3.6 Aproximação híbrida

Funcionais de troca-correlação híbridos também são comumente usados. Nestes, faz-se uso de funcionais GGA de troca e correlação que inclui uma contribuição advinda do método de Hartree-Fock. Por exemplo, o B3LYP, funcional híbrido mais citado em DFT, tem a seguinte expressão:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{exato} + a_xE_x^B + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (2.25)$$

Este funcional contém 5 termos: o primeiro é o termo LSDA correspondente a descrição da densidade de spin para os orbitais de Kohn-Sham na expressão de troca; o segundo é a definição da energia HF de troca que também pode ser chamado HF no lugar de exato; o terceiro é o termo de troca desenvolvido por Beck - indicado pela letra B; e o quarto corresponde a descrição do gradiente não-local para a energia de correlação e foi parametrizado por Vosko, Wilk e Nusair[45] através do método de Monte Carlo para descrição da densidade eletrônica com suas respectivas interações e correlações; o quinto é um termo de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr (indicado pela sigla LYP) e ainda possui três parâmetros empíricos escolhidos para obter melhores resultados - indicado pelo número 3. Os termos a_0 , a_x e a_c são parâmetros de ajuste para as energias de atomização molecular os quais são obtidos de forma empírica com os seguintes valores: $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$.

2.3.7 Métodos Semi-Empíricos

Os cálculos das equações de HF ficam limitados a sistemas simples pois, o tempo computacional necessário para sistemas com maior número de átomos cresce significativamente. Tal tempo computacional cresce com o número de funções de base ou orbitais atômicos associado ao grande número de integrais a serem resolvidas na equação de Schroedinger. Para sanar este problema, temos a metodologia semi-empírica que mantém o formalismo auto-consistente da teoria dos orbitais moleculares. Mas, diferentemente da teoria de HF que resolve todas as integrais, os semi-empíricos utiliza hamiltonianos mais simples desprezando algumas integrais advindas da formulação de Schrodinger. Esta teoria introduz parâmetros obtidos de medidas experimentais. A velocidade de cálculo dos métodos semi-empíricos é extremamente alta possibilitando sua aplicação a um número muito grande de átomos e sistemas. Então, como podemos ver, o objetivo deste método é desenvolver um tratamento quantitativo de propriedades moleculares com boa exatidão, confiabilidade e baixo custo computacional. A grande maioria dos métodos semi-empíricos é baseado nas equações de Hartree-Fock-Roothaan com algumas partes das equações omitidas ou ainda, substituídas por parâmetros advindo dos resultados experimentais como já citados acima ou ajustando de acordo as técnicas de otimização ou cálculos *ab initio* [46, 47]. As integrais omitidas neste método são as de dois-elétrons, algumas de dois centros e todas de três e quatro centros [46, 47] sendo por isso, necessário a parametrização para suprir essas omissões [46, 47]. Os métodos semi-empíricos reproduzem várias propriedades moleculares como geometria, energia total e calor de formação [46, 47]. A desvantagem dos cálculos semi-empíricos em relação aos *ab initio* é que os resultados podem não ser tão exatos e um menor número de propriedades podem ser vistas com confiabilidade. No decorrer do desenvolvimento dos métodos semi-empíricos existem duas ramificações, os métodos de Dewar e os métodos de Pople. As duas são aproximadamente iguais por tomar como base a mecânica quântica com a inclusão de funções paramétricas em substituição de algumas integrais existentes no operador de Fock. Suas principais diferenças está na forma de parametrização. Nas aproximações de Pople e colaboradores os parâmetros são ajustados com os valores de propriedades moleculares obtidas via cálculos *ab initio*. Já os métodos de Dewar a parametrização é feita através de valores experimentais das propriedades de referência. Os métodos semi-empíricos mais utilizados e os quais também utilizamos neste trabalho serão descritos a seguir.

2.3.7.1 Método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*)

Tal método é baseado na aproximação NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) [48]. O MNDO é um método semi-empírico, sofisticado, autoconsistente e parametrizado para o estudo de geometrias moleculares e caminhos de reação. Ele foi desenvolvido para dar resultados razoáveis para muitos sistemas orgânicos. Atualmente

está incluso em vários programas semi-empíricos populares. No entanto, este método não vem sendo muito usado por existir casos em que está obtendo resultados qualitativos e quantitativamente incorretos. Por exemplo, energias de excitação eletrônica, barreiras de ativação tendem a ser altas, dificuldade para descrever ligações de hidrogênio, sendo muito fracas e longas, e falha na descrição de repulsão entre átomos não ligados [46, 47]. O MNDO/d [49] é uma variação do MNDO que inclui-se agora em sua formulação orbitais d no conjunto de base mínima. Com isso, torna-se possível o estudo de molécula contendo metais de transição. As equações e aproximações do método MNDO permitiu um avanço para os métodos semi-empíricos mais modernos atualmente utilizados. Ou seja, ele foi o ponto de partida para novas metodologias. Para as correções dos muitos problemas que este método apresenta em 1985 foi proposto um novo método, AM1 (*Austin Model 1*) [50].

2.3.7.2 Método AM1 (*Austin Model 1*)

Os métodos semi-empíricos de maior uso até hoje foram o AM1 (*Austin Model 1* ou *Modelo Austin 1*) [50] e o PM3 (*Parametric Method 3* [51] ou *Método Paramétrico 3*). Ambos os métodos incorporam aproximações semelhantes mas, diferem nas suas parametrizações. Para corrigir as partes negativas do método MNDO inclui-se nesse método a função de repulsão caroço-caroço (CRF). Dando origem assim ao método AM1. As integrais de repulsão eletrônicas de um centro permanecem inalteradas. O método AM1 Prediz calores de formação melhores que o MNDO, embora algumas exceções envolvendo átomos de Br (bromo) [46, 47] melhorou a descrição de ligações de hidrogênio para alguns casos e também as energias de ativação. Apesar da melhora, mesmo assim, ainda permaneciam falhas no método AM1 devido a uma parametrização ainda não eficiente em todos os aspectos [46, 47]. O AM1 mostrou-se superior ao MNDO devido ao fato de as geometrias de equilíbrio estarem em maior concordância com os resultados experimentais. Existem algumas limitações nos resultados obtidos a partir deste método como por exemplo, barreiras rotacionais preditas são um terço da barreira efetiva. Na correção da parametrização temos o surgimento do método PM3 (*Parametric Method 3*).

2.3.7.3 Método PM 3 (*Parametric Method 3*)

O método PM3 utiliza o mesmo formalismo que AM1. As diferenças são: AM1 usa um número variável entre 1 a 4 funções de Gauss e a função de Gauss é aplicada no fim do processo depois de ter sido estabelecido os parâmetros semi-empíricos. PM3 usa 2 funções gaussianas desde o início do processo e os valores numéricos dos parâmetros são diferentes. AM1 leva alguns dos valores dos parâmetros de medição espectroscópica enquanto PM3 trata com valores otimizados. AM1 é preferível a PM3 para descrever campos de força porque as cargas obtidas por PM3 são incertas, PM3 é mais exato que o AM1 para ângulos de ligações de hidrogênio, porém, menos exato do que o AM1 para energias de ligação de hidrogênio, ou seja, formam ligações de hidrogênio mais fracas do

que deveria ser. O método PM3 dá bons resultados em termos de geometria [52]. Os métodos PM3 e AM1 são mais populares que outros métodos semi-empíricos devido à disponibilidade de algoritmos para a inclusão em diversos programas de cálculos de química computacional.

2.3.8 Bases

O método de resolução da equação de Schrödinger, bem como DFT, leva em conta a distribuição de elétrons em orbitais moleculares. No entanto, mais uma vez a expressão exata que descreve cada tipo e orbital não é conhecida. Então é necessário desenvolver funções matemáticas. A formulação de uma orbital molecular tem a forma demonstrada na equação seguinte:

$$f(x) = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} c_i\phi_i \quad (2.26)$$

onde, ϕ_i são as funções de bases. O conjunto de funções de bases necessárias para representar $f(x)$ chama-se base. É comum o uso de funções de bases em cálculos *ab initio* e semi-empíricos. As funções GTO's são usadas em cálculos *ab initio* devido a maior simplicidade no cálculo das integrais. A expansão de uma função desconhecida por exemplo, um orbital atômico ou molecular é feita através de um conjunto de funções conhecidas (bases) com um número finito de termos, ou seja, expansão aproximada. Logo, quanto menor a base mais pobre é a representação do sistema. No entanto, quanto maior a base exige-se um maior custo computacional. Então, é muito importante o cuidado na hora da escolha de uma função de base. As funções de bases mais comumente usadas para cálculo de estruturas eletrônicas são as funções tipo Slater (*Slater-Type Orbital*, STO) e tipo Gaussianas (*Gaussian-Type Orbital*, GTO). Alguns conjuntos de bases gaussianas imitam STO, por exemplo: STO-3G é um conjunto de base que usa três funções Gaussianas para formar cada orbital do tipo Slater. Outro exemplo é o STO-4G onde, temos quatro Gaussianas e é um pouco mais complexo que STO-3G e fornece energia ligeiramente maior para qualquer sistema.

Existem as chamadas Gaussianas contraídas que é uma combinação linear de funções gaussianas primitivas centradas no mesmo núcleo. O uso de Gaussianas contraídas no lugar de Gaussianas primitivas é importante pois, reduz o tempo computacional em cálculos HFR.

Na descrição dos conjuntos de bases utilizamos base de valência. Base de valência são aquelas formadas somente pelos orbitais mais externos dos átomos que participam das ligações químicas. Há também os orbitais atômicos de camadas internas os quais contribuem pouco para as ligações químicas. Com isso, descrevem-se os orbitais de camada interna por uma única função que é a combinação linear de Gaussianas primitivas.

Para melhor descrever os orbitais de valência divide-se sua região em duas partes: primeiro, a parte interna que é representado por uma Gaussiana contraída; a segunda é a parte externa que é descrita por uma ou mais Gaussianas primitivas. Por exemplo, uma base x-yzG: São x funções tipo gaussianas contraídas em uma para descrever cada orbital da camada interna; y funções tipo gaussianas contraídas em uma para descrever a parte interna de um orbital de valência e z funções tipo gaussianas que ao contrário de y são para descrever a parte externa de um orbital de valência.

2.4 Espectroscopia

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria com o objetivo principal o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Neste trabalho, fizemos uso das espectroscopias infravermelha (IV) e Raman. Ambas as espectroscopias estão relacionadas às vibrações moleculares. No entanto, os mecanismos básicos de sondagem destas vibrações são distintos em cada um e em decorrência disso os espectros apresentam diferenças significativas. Por exemplo, na ocorrência de um pico no espectro Raman e IV pode-se observar que o tamanho relativo do pico em cada espectro é muito diferente. Também há o caso em que em um o pico aparece e em outro é totalmente ausente. Com essas diferenças, em alguns casos a espectroscopia IV é superior a Raman e em outros a espectroscopia Raman oferece espectros mais úteis. Logo, de um modo geral podemos dizer que a espectroscopia Raman e IV são técnicas complementares.

2.4.1 Espectro infravermelho

A variação no momento de dipolo elétrico em uma molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional é uma condição para que ocorra absorção da radiação IV. Somente assim o campo elétrico oscilante da radiação incidente interage com a molécula originando os espectros. Ou seja, a espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos numa molécula. É comumente obtido pela passagem de radiação IV através de uma amostra e determinação da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência ou comprimento de onda.

Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis. O número de graus de liberdade de uma molécula é igual ao número total de graus de liberdade de seus átomos individualmente. Cada átomo possui três graus de liberdade e sendo uma molécula em três dimensões constituída de N átomos terá $3N$ graus de liberdade (figura 8).

mas, dentre estes movimentos temos aquele que todos átomos se movem na mesma direção. Então, temos três graus de liberdade que descrevem a translação na qual não podemos levar em consideração pois, há um movimento como um todo da molécula e os átomos estão em repouso relativamente aos outros. Podemos descrever esses movimentos como

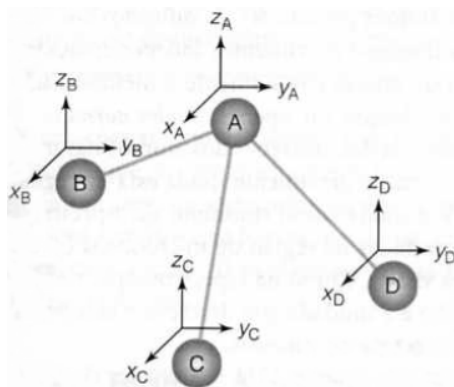


Figura 8 – Molécula com $N=4$. Ou seja, $3 \times 4 = 12$ graus de liberdade. FONTE: www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didatico/Capitulo4.pdf (acesso em: 22/07/2014)

translações do centro da massa da molécula [53]. Veja a figura 9 nos movimentos na direção z, x e y respectivamente.

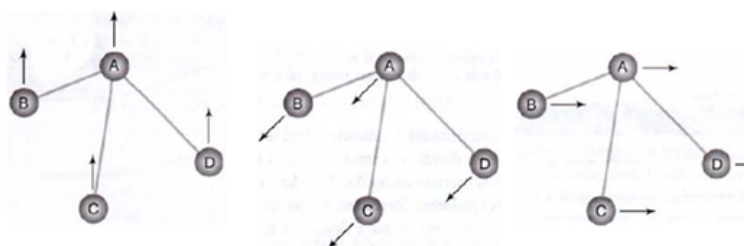


Figura 9 – FONTE: www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didatico/Capitulo4.pdf (acesso em: 22/07/2014)

Da mesma forma há os movimentos referidos ao graus de liberdade rotacionais em que, todos os átomos correspondam a rotações da molécula sobre um eixo molecular. Veja a figura 10

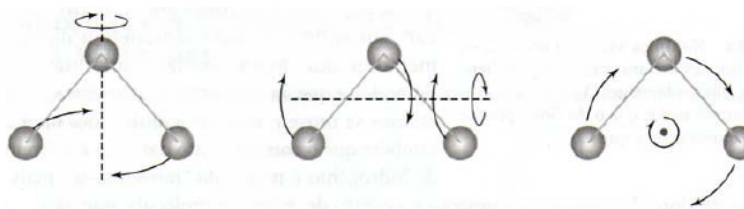


Figura 10 – FONTE: www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didatico/Capitulo4.pdf (acesso em: 22/07/2014)

para moléculas lineares os graus de liberdade rotacionais a serem desconsiderados são mostrados na figura 11.

Tanto nas rotações como nas translações vimos que os átomos estão se movendo juntos. A diferença é que nos movimentos rotacionais o centro de massa não se move no



Figura 11 – FONTE: www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didatico/Capitulo4.pdf
(acesso em: 22/07/2014)

espaço. Assim, para moléculas não lineares temos $3N - 6$ graus de liberdade para molécula e para sistemas moleculares lineares temos $3N - 5$ graus de liberdades.

Resumindo, os graus de liberdades correspondem aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula. A oscilação harmônica simples de um núcleo em torno de sua posição de equilíbrio é chamado de modo normal de vibração onde, todos os núcleos se movem com a mesma frequência e em fase com o centro de gravidade da molécula inalterado. As investigações das frequências das vibrações dos átomos em moléculas são baseadas na espectroscopia vibracional. As variações nas energias das vibrações são tais que a radiação geralmente usada está na região infravermelha do espectro. Desse modo, a espectroscopia IV é usada como sinônimo de espectroscopia vibracional. A radiação IV corresponde aproximadamente a parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e micro-ondas. A porção de maior utilidade na análise e identificação de materiais está situada entre 4000cm^{-1} e 400cm^{-1} chamado infravermelho médio. As vibrações moleculares podem ser de dois tipos: axiais e angulares. Quando a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente num movimento rítmico ao longo do eixo da ligação esta é uma vibração de deformação axial ou estiramento. Quando a deformação corresponde à movimentação rítmica de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem é denominado deformação angular. Em outras palavras, as vibrações de deformação angular são alterações dos ângulos de ligação em relação a um conjunto de coordenadas arbitrária da molécula [54].

Nas deformações axiais há dois tipos:

Estiramento simétrico: é um modo vibracional onde os dois átomos se afastam e se aproximam do átomo central ao mesmo tempo e será representado por ν_s .

Estiramento assimétrico: é o modo vibracional onde enquanto um átomo se afasta o outro átomo se aproxima do átomo central e vice-versa e será representado por ν_{as} . Veja as figuras 12 e 13.

As deformações angulares estão divididas em duas categorias:

Deformação angular no plano: Assim como na deformação axial, também temos as deformações angulares simétricas e assimétricas.

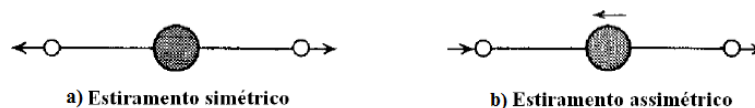


Figura 12 – Molécula linear de CO_2 com $3 \times 3 - 5 = 4$ modos vibracionais Fonte:Micheli De Souza Haak. Instituto de Química, UFRS.

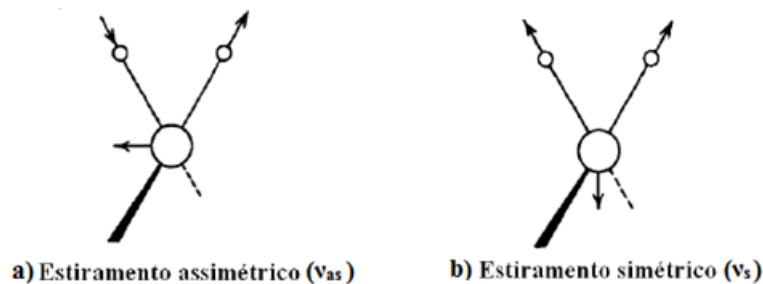


Figura 13 – Molécula não-linear de CH_2 com $3 \times 3 - 6 = 4$ modos vibracionais Fonte:Micheli De Souza Haak. Instituto de Química, UFRS.

Simétricas: A deformação angular simétrica ocorre quando dois átomos ligados a um terceiro átomo central se movimentam em direção oposta um do outro aumentando ou diminuindo o ângulo de ligação. Este modo vibracional é denominado *scissoring*. Como se fosse o movimento de uma tesoura. Sua representação será δ_s . Figura 14 (a)

Assimétricas: A deformação angular assimétrica no plano ocorre quando os átomos se movimentam angularmente no mesmo sentido em relação a um átomo central. Este modo vibracional é denominado de *rocking*. É um movimento análogo de um balanço. Representado por ρ . Figura 14 (b)

Deformação angular fora do plano: O modo de vibração angular fora do plano também pode ser simétrico ou assimétrico.

Simétricas: Estando três átomos contidos num plano, a deformação angular simétrica fora do plano se dá quando dois dos átomos se movimentam na mesma direção, para frente ou para trás do plano. Tal vibração é assimétrica e denominamos de *wagging*. Que pode ser chamado de sacudida e será representado por ω . Figura 14 (c)

Assimétrico: Ao contrário da condição acima na deformação angular assimétrica fora do plano enquanto um átomo movimentada para frente o outro movimentada para trás. Este modo vibracional é denominado de *twisting* e lembra um movimento de torção. Sua representação é τ . Figura 14 (d)

Nas figuras a seta positiva indica o movimento do átomo saindo no plano da folha e a seta negativa indica o movimento entrando no plano da folha.

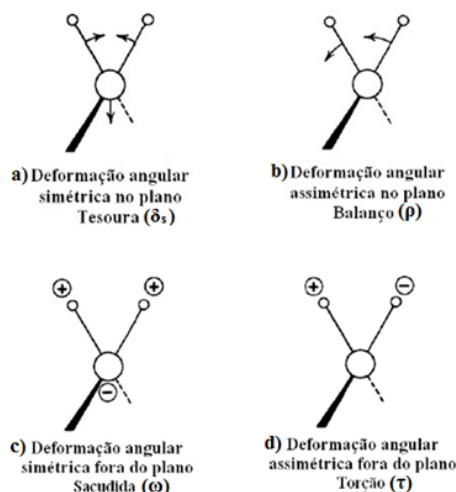


Figura 14 – Molécula não-linear de CH_2 com $3 \times 3 - 6 = 4$ modos vibracionais Fonte:Micheli De Souza Haak. Instituto de Química, UFRS.

2.4.1.1 Interpretação do espectro IV

Os principais tipos de vibração molecular (deformações axiais e deformações angulares) absorvem a energia da radiação eletromagnética IV em distintas regiões de frequência. Em que para uso de interpretações do IV pode ser dividida em três regiões:

I. Em 4000cm^{-1} a 1200cm^{-1} . Esta é a região onde ocorre a maior parte das vibrações de estiramento das ligações dos grupos funcionais das moléculas orgânicas. A presença ou ausência de grupos de funções podem ser feitas estudando essas frequências de absorção (ν_s e ν_{as}).

II. Em 1300cm^{-1} a 900cm^{-1} . Região da Impressão Digital (fingerprint) da molécula. São as regiões características das deformações angulares. Tal região apresenta grande número de bandas de absorção onde, cada molécula apresenta um padrão de absorção único como se fosse uma impressão digital (δ_s, ρ).

III. É a faixa de frequência que vai de 400cm^{-1} a aproximadamente 1000cm^{-1} . Esta é a região das deformações angulares fora do plano. É muito útil no estudo de alcenos e arenos (ω, τ).

2.4.2 Espectroscopia Raman

Diferente da espectroscopia IV, a qual está relacionada com a absorção de radiação infravermelha, a espectroscopia Raman depende da radiação espalhada. Quando se incide luz monocromática em um com frequência ν_0 em um grupo de moléculas ocorrem duas situações:

Primeira: O espalhamento elástico. Quando a luz incidente é transmitida diretamente através da amostra com a mesma frequência ν_0 então temos o chamado espalhamento

Rayleigh.

Segunda: Espalhamento inelástico. É quando parte da radiação incidente é espalhada em frequências menores ou maiores que a radiação original. Então, chamamos de espalhamento Raman. O espalhamento Raman pode ser de dois tipos Stokes e anti-Stokes. Caso ocorra que a radiação espalhada tenha uma frequência maior que a original, ou seja, $\nu_0 + \nu_{vib}$ onde, ν_{vib} é a frequência vibracional da molécula temos então o tipo anti-Stokes. Caso seja ao contrário, $\nu_0 - \nu_{vib}$ temos o tipo de espalhamento Raman Stokes.

Veja a figura abaixo:

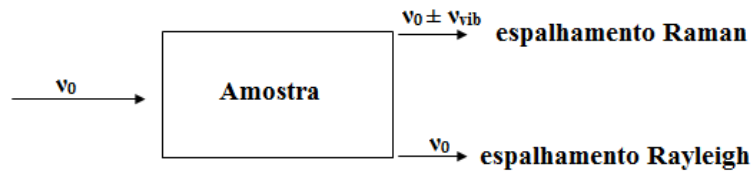


Figura 15 – Modelo de espalhamento Raman e Rayleigh

Vamos usar o método para representar esquematicamente as energias dos estados de vibração com um diagrama de níveis. Figura 16.

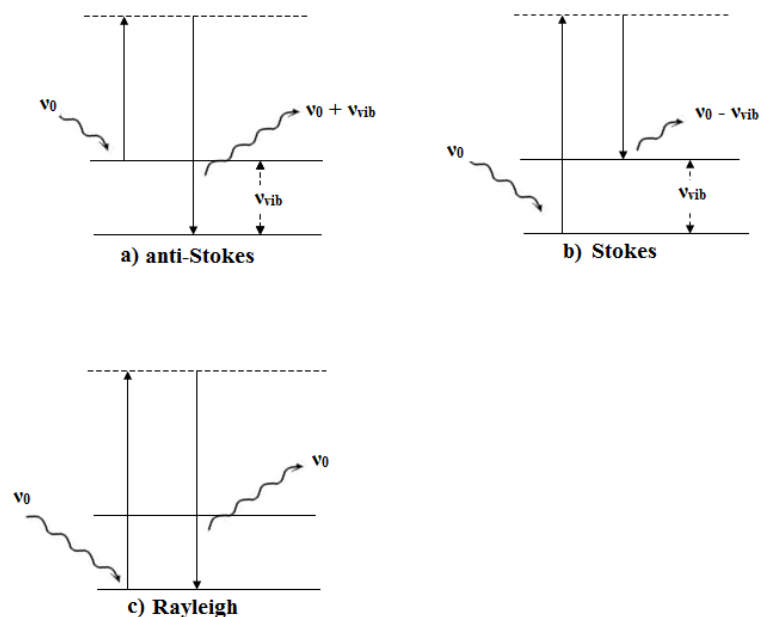


Figura 16 – Representação do modelo Stokes, Anti-stokes e Raileigh

Na figura 16 “a” temos o espalhamento Raman anti-Stokes. O fóton encontra a molécula já em seu estado excitado e a leva para uma energia bem mais alta. Quando chega neste estado ela rapidamente decai para o estado fundamental. O fóton espalhado terá energia maior que a radiação incidente (ou seja, o fóton “rouba” um pouco da energia de vibração da molécula).

Em “b” temos o espalhamento Raman Stokes. Nele o fóton incide sobre a molécula passando do estado fundamental para outro nível de energia que é a molécula vibrando em um de seus modos normais. O fóton então decai para um estado vibracional de energia. O fóton espalhado terá energia menor que a radiação incidente (ou seja, a molécula e sua vibração “roubaram” um pouco da energia do fóton).

Em “c” é o esquema do espalhamento Rayleigh. Nesta teoria as moléculas se encontram no nível denominado estado fundamental. Quando essas moléculas sofrem colisões com o fóton de energia ela “salta” para um estado de energia superior ao fundamental e em seguida volta a este mesmo estado a qual se encontrava antes da incidência da luz. O fóton é então emitido com a mesma energia incidente. Ainda em relação ao espectro Raman, este, consiste de uma série de bandas. Onde, cada molécula tem seu próprio espectro característico e dessa forma o espectro Raman pode fornecer uma “impressão digital” de uma substância da qual a composição molecular pode ser determinada sendo que as linhas espectrais são fornecidas em função de frequências denominadas deslocamentos Raman que são expressas em cm^{-1} [55].

Concluindo, na análise das espectroscopias vibracional (infravermelho ou Raman) o primeiro passo é procurar no espectro frequências características dos grupos funcionais. Isto se deve ao motivo que em determinadas ligações ou grupos de átomos ligados existe o espalhamento da radiação em regiões bem características do espectro de frequências independentes do resto da estrutura molecular.

2.4.3 Modelos de solvente – Modelos contínuos

O estudo de uma molécula pode ser feita com ela isolada ou então inserida em um líquido (solvente). O estudo das moléculas no solvente não é por acaso pois, é nos líquidos que ocorre grande parte dos processos de reações químicas responsáveis pela existência da vida e grande parte dessas reações não ocorrem quando isoladas do meio aquoso [56, 57]. O tratamento do meio com solvente pode ser feito através de modelos discretos que são baseados na descrição atomística do solvente ou pelo modelo contínuo na qual o solvente é considerado como sendo um dielétrico. Neste trabalho falaremos do modelo contínuo pois, este foi adotado aqui. Os trabalhos teóricos pioneiros a tratar as moléculas em meios líquidos foram em 1920 com as publicações de Born [58], em 1934 com Kirkwood [59] e em 1936 com Onsager [60]. Tais trabalhos deram origem ao que conhecemos hoje como modelos contínuos.

A ideia principal do modelo contínuo para tratar o solvente é o dielétrico que é caracterizado por seus parâmetros macroscópicos como por exemplo, sua constante dielétrica ϵ . O soluto é a molécula e a interação soluto-solvente é descrita como interações eletrostáticas de modo que a descrição do modelo é baseado na equação de Poisson que relaciona a distribuição de cargas ρ , o potencial eletrostático Φ e a constante dielétrica ϵ

[56, 61, 62].

$$-\varepsilon \nabla^2 \Phi(\vec{r}) = 4\pi \rho(\vec{r}) \quad (2.27)$$

em tal modelo o soluto (ou molécula) é colocado em uma cavidade com $\varepsilon = 1$ circundada por um dielétrico ε . logo, há duas regiões para a qual a equação de Poisson deve ser resolvida dentro e fora da cavidade. Vejamos:

$$-\nabla^2 \Phi(\vec{r}) = 4\pi \rho(\vec{r}) \text{ dentro da cavidade} \quad (2.28)$$

$$-\varepsilon \nabla^2 \Phi(\vec{r}) = 0 \text{ fora da cavidade} \quad (2.29)$$

onde, $\rho(\vec{r})$ representa a distribuição de cargas, ε é a constante dielétrica do solvente e $\Phi(\vec{r})$ é a soma dos potenciais gerados pela distribuição de cargas com o potencial de reação que surge devido à interação soluto-solvente.

Onsenger, introduziu a ideia de campo de reação. Ou seja, as cargas do soluto polarizam o solvente que por sua vez dá origem a um campo elétrico que atuará no soluto aumentando seu momento de dipolo tendo assim um processo de autoconsistência. Este campo que foi gerado pelo solvente é chamado de *campo de reação* e é ele que origina o potencial de interação soluto-solvente. Este campo de reação possui dependência direta com o momento de dipolo do soluto, com a constante dielétrica do solvente e com o tamanho e a forma da cavidade [62] que são diferenciados em cada tipo de métodos contínuos (para mais detalhes ou revisão de modelos contínuos vide [63]). Vejamos abaixo um exemplo desta cavidade que em geral é esférica ou elipsoidal para facilitar a resolução.

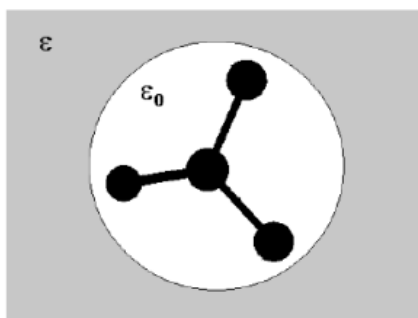


Figura 17 – Molécula posta dentro de uma cavidade esférica com o solvente sendo descrito por um contínuo representado por sua constante dielétrica. Fonte: Carlos Eduardo Bistafa da Silva, Dissertação, USP

Como vimos anteriormente, o campo de reação possui dependência com o tamanho e a forma da cavidade. Em seu trabalho [60] Onsager já discutia que mesmo para moléculas com formato esférico a escolha apropriada para o raio da cavidade era uma questão ainda em aberto pois, o campo de reação depende inversamente do cubo do raio e com isso bastante sensível a esta variação. Veja figura 17

Entre todos os modelos contínuos o que mais se destaca é o *Modelo Contínuo Polarizável* (PCM) [64]. Neste modelo a cavidade não é mais esférica como na figura acima mas sim, uma cavidade formada pela união de esferas centradas nos átomos do soluto. Para realizar a modelagem da cavidade no formato da molécula o método PCM utiliza o raio de van der Waals acrescido de 20%. Veja sua representação na figura 18.

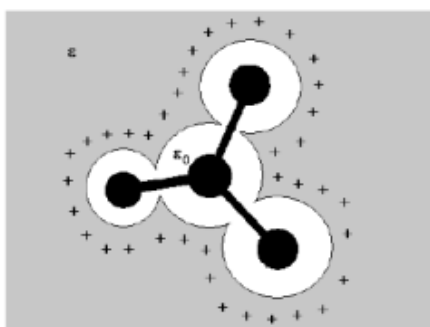


Figura 18 – Modelo PCM, a cavidade tem necessariamente o formato da molécula de referência. Fonte: Carlos Eduardo Bistafa da Silva, Dissertação, USP

Com a introdução dessas melhorias, o PCM tornou-se um método poderoso permitindo o estudo de muitas propriedades de moléculas em meio solvente. É uma boa aproximação para moléculas com grande momento de dipolo e cuja a predominância da interação com o meio seja eletrostática. No entanto, sistemas onde interações como pontes de hidrogênio desempenham papel fundamental tendem a ser mal descritas por este modelo PCM.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O objetivo deste trabalho é encontrar os modos vibracionais característicos, ou seja, os espectros IV e Raman das moléculas de ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, glicerol e triacilglicerol (TAG). Mas, para isso é necessário primeiramente o conhecimento das formas estruturais destas moléculas em seus estados fundamentais - estado de menor energia.

Para tanto, lançamos mão da dinâmica molécula (DM). Com a DM, a partir de uma estrutura inicial de geometria qualquer, para cada molécula do nosso estudo, exceto para o glicerol, fizemos uma busca conformacional em que a temperatura variou de 0 Kelvin à 1000 Kelvin com o passo de 1 fs em um total de 200ps a qual foram gerados 200 mil conformeros. O algoritmo utilizados para gerar as trajetórias das moléculas foi o *Velocity Verlet*. O ensemble o qual trabalhamos foi o NVT com a temperatura constante mantida através do termostato de Berendsen. Dentre estes 200 mil conformeros, àqueles gerados à temperatura de 1000 Kelvin escolhemos 20 estruturas. As vinte estruturas escolhidas foram aquelas de menor energia potencial. Tal critério de escolha foi por estarmos interessados justamente na forma geométrica dessas estruturas em seus estados de menor energia. Veja a parte em destaque na figura 19.

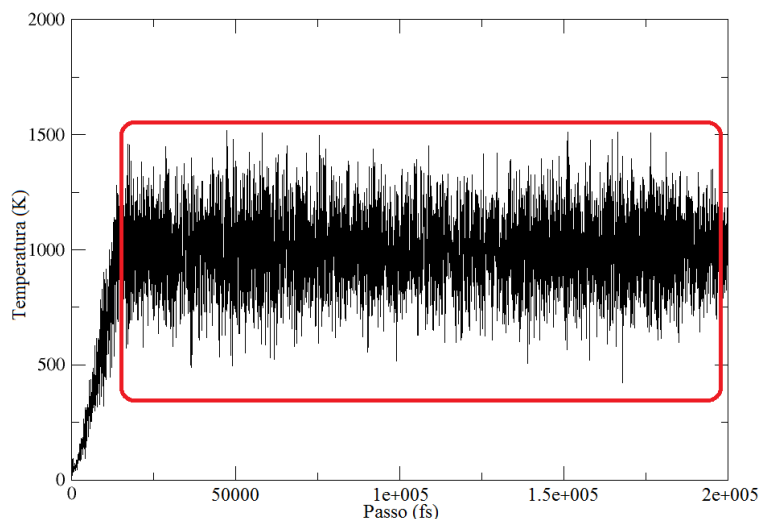


Figura 19 – Seleção das estruturas geradas na DM com o ensemble NVT

Para a simulação de DM fizemos uso do programa Gbedite [65]. Nele, já está contido o termostato de Berendsen, o algoritmo de Verlet e o campo de força AMBER. Logo, nossa simulação por DM foi feita com uso de todos eles.

Com as 20 estruturas de cada gordura em mãos fizemos inicialmente um refinamento (otimização) com o método de mecânica molecular (MM), novamente com uso do programa Gbedit. Para os cálculos de MM foram utilizados 100000 passos de otimização com o critério de força de 10^{-5} . Para tais estruturas, após o tratamento refinado por

MM, utilizamos suas geometrias pré-otimizadas como ponto de partida para cálculos quânto-mecânicos.

Para os métodos quânticos foram utilizados potenciais semi-empíricos (AM1, PM3 e MNDO) e *ab initios* (HF, DFT-B3LYP e DFT-SVWN).

Com a pré-otimização via MM obtemos 60 estruturas geométricas 20 do ácido palmítico, 20 do ácido esteárico e 20 do ácido oleico. Então, partimos para os cálculos de mecânica quântica (MQ). Para cada potencial quântico já citado anteriormente fizemos nossa segunda otimização.

Após o fim das otimizações via cálculos MQ ficamos com um total de 360 estruturas. Para cada 20 estruturas advinda da pré-otimização via MM foram feitas mais 6 refinamentos via MQ; como eram 3 gorduras isso implica a obtenção das 360 formas geométricas. Os cálculos de otimização semi-empíricos e *ab initios* foram feitos com o uso do pacote computacional GAMESS [66] com o critério de convergência (gradiente) da ordem de 10^{-7} u.a (unidades atômicas). O conjunto de funções de base utilizado para os métodos *ab initios* foi o 6-31G.

As energias e energias relativas obtidas após as otimizações das geometrias estão apresentadas nas tabelas e figuras a seguir.

Tabela 1 – Energias das estruturas mais estáveis para o ácido esteárico para os métodos empregados.

Método	Estrutura	Energia (eV)
MNDO	14	-3460,843214
AM1	14	-3446,135918
PM3	15	-3279,553869
HF	14	-23183,999442
DFT-B3LYP	14	-23327,912087
DFT-SVWN	15	-23132,762100

Tabela 2 – Energias das estruturas mais estáveis para o ácido oleico para os métodos empregados.

Método	Estrutura	Energia (eV)
MNDO	18	-3431,525808
AM1	18	-3417,606697
PM3	18	-3247,631234
HF	18	-23151,810479
DFT-B3LYP	18	-23294,656019
DFT-SVWN	18	-23099,970488

Tabela 3 – Energias das estruturas mais estáveis para o ácido palmítico para os métodos empregados.

Método	Estrutura	Energia (eV)
MNDO	16	-3147,946328
AM1	16	-3134,464815
PM3	19	-2980,371275
HF	16	-21060,439379
DFT-B3LYP	16	-21190,396973
DFT-SVWN	9	-21014,146412

Tabela 4 – Energias relativas à estrutura de menor energia advinda das vinte estruturas otimizadas com os métodos semi-empíricos e *ab initios* para a molécula de Ácido Esteárico. $\Delta E = E - E_{menor}$.

Estrutura	MNDO	AM1	PM3	HF	DFT-B3LYP	SVWN
1	0,360013	0,380220	0,103719	0,559558	0,471528	0,123939
2	0,360005	0,380220	0,127653	0,559558	0,433111	0,123974
3	0,358073	0,468638	0,250871	0,677204	0,555685	0,181228
4	0,130070	0,124834	0,150493	0,173106	0,155976	0,078852
5	0,288211	0,348207	0,242035	0,511522	0,436425	0,389770
6	0,264803	0,310749	0,229742	0,515103	0,404647	0,360525
7	0,356983	0,459270	0,290381	0,683271	0,592963	0,377877
8	0,225540	0,277687	0,226840	0,473956	0,408653	0,387775
9	0,180791	0,161243	0,160305	0,273520	0,250815	0,126393
10	0,007094	0,130957	0,207635	0,284499	0,257647	0,176930
11	0,362447	0,397695	0,184283	0,569244	0,472809	0,212946
12	0,356970	0,459270	0,290378	0,683270	0,592828	0,377416
13	0,264802	0,371324	0,238715	0,636917	0,545872	0,446827
14	0,000000	0,000000	0,129355	0,000000	0,000000	0,021410
15	0,075469	0,099232	0,000000	0,271216	0,239154	0,000000
16	0,039972	0,036693	0,123934	0,111917	0,118084	0,132743
17	0,332235	0,373273	0,229390	0,591897	0,512867	0,383484
18	0,225540	0,277688	0,226840	0,473956	0,408604	0,387656
19	0,400321	0,444883	0,324001	0,769994	0,664523	0,450857
20	0,360015	0,380221	0,127647	0,508694	0,433864	0,123896

¹Todas as energias acima estão em eV

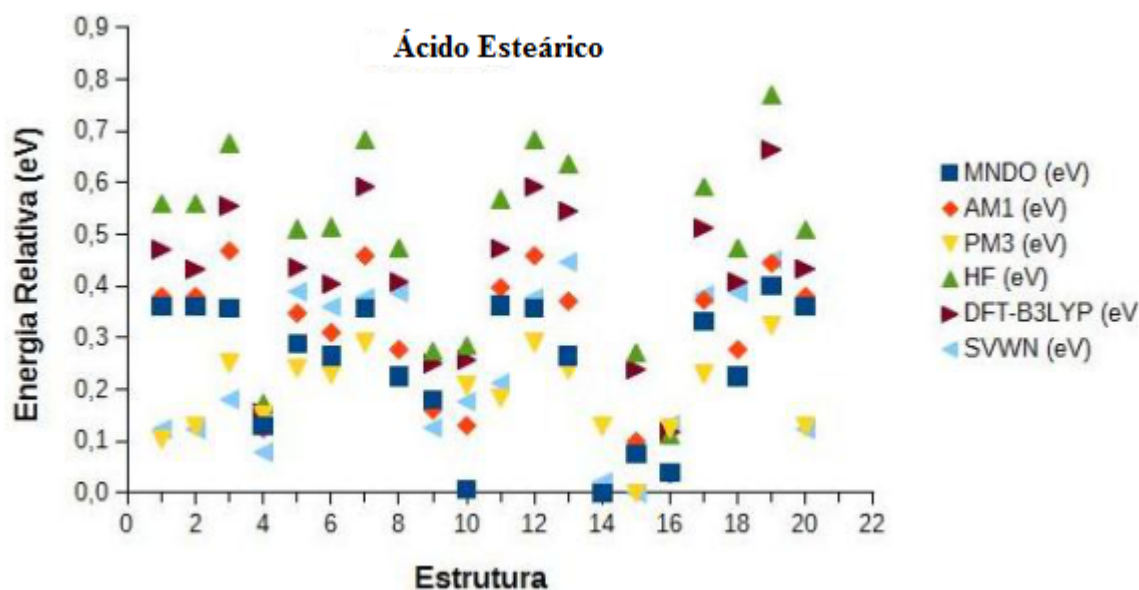


Figura 20 – Gráfico das energias relativas ($\Delta E = E - E_{menor}$) para a estrutura de Ácido Esteárico, referente à Tabela 4

Tabela 5 – Energias relativas à estrutura de menor energia advinda das vinte estruturas otimizadas com os métodos semi-empíricos e *ab initios* para a molécula de Ácido Oleico. $\Delta E = E - E_{menor}$.

Estrutura	MNDO	AM1	PM3	HF	DFT-B3LYP	SVWN
1	0,226563	0,306550	0,118361	0,493132	0,408752	0,294550
2	0,337613	0,351453	0,113341	0,490062	0,766700	0,506648
3	0,226562	0,306549	0,118361	0,493131	0,407956	0,294502
4	0,182728	0,235618	0,151230	0,334760	0,289133	0,083067
5	0,230879	0,178566	0,086997	0,294278	0,278091	0,113620
6	0,256799	0,276671	0,091719	0,434340	0,356998	0,435446
7	0,256792	0,276667	0,091722	0,434339	0,356888	0,318245
8	0,256792	0,348266	0,131863	0,574961	0,476126	0,402115
9	0,182731	0,235622	0,071066	0,334757	0,289065	0,083053
10	0,379203	0,446079	0,137074	0,769279	0,615200	0,144855
11	0,226564	0,306549	0,118362	0,493132	0,407977	0,294611
12	0,360847	0,380140	0,128023	0,719981	0,608149	0,390453
13	0,404871	0,408590	0,144653	0,572105	0,470498	0,310961
14	0,360855	0,380153	0,128026	0,719978	0,608150	0,390380
15	0,183534	0,291777	0,080673	0,349973	0,399474	0,182522
16	0,209037	0,198546	0,027668	0,292379	0,249309	0,064379
17	0,408862	0,483015	0,025727	0,597548	0,686704	0,218954
18	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
19	0,337035	0,444932	0,054930	0,616062	0,514117	0,177676
20	0,335696	0,423829	0,188381	0,681240	0,579083	0,435874

²Todas as energias acima estão em eV

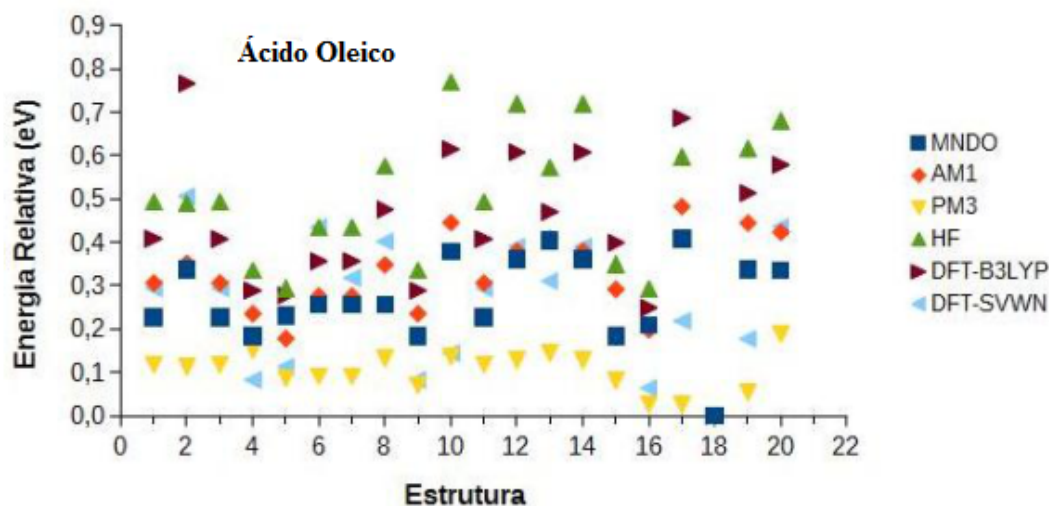


Figura 21 – Gráfico das energias relativas ($\Delta E = E - E_{menor}$) para a estrutura de Ácido Oleico, referente à Tabela 5

Tabela 6 – Energias relativas à estrutura de menor energia advinda das vinte estruturas otimizadas com os métodos semi-empíricos e *ab initios* para a molécula de Ácido Palmítico. $\Delta E = E - E_{menor}$.

Estrutura	MNDO	AM1)	PM3	HF	DFT-B3LYP	SVWN
1	0,189628	0,241770	0,099569	0,363981	0,299885	0,506380
2	0,281616	0,330094	0,170784	0,452926	0,381571	0,512035
3	0,281615	0,330095	0,170783	0,452926	0,381387	0,511641
4	0,344914	0,374092	0,178127	0,533624	0,438309	0,514010
5	0,167882	0,151626	0,054619	0,140965	0,093970	0,000160
6	0,321357	0,424473	0,013223	0,653463	0,567968	0,280580
7	0,102652	0,150399	0,099264	0,161727	0,134523	0,062645
8	0,124453	0,122769	0,082680	0,137345	0,122619	0,259034
9	0,167886	0,151624	0,054619	0,140965	0,094030	0,000000
10	0,256287	0,425205	0,143555	0,701578	0,604243	0,697895
11	0,068119	0,060428	0,030562	0,078077	0,067657	0,256554
12	0,102664	0,150403	0,099265	0,161727	0,134427	0,062760
13	0,057510	0,058276	0,036255	0,018211	0,012355	0,194497
14	0,068121	0,060432	0,030563	0,078077	0,068430	0,260762
15	0,057510	0,058277	0,036250	0,018211	0,012363	0,194584
16	0,000000	0,000000	0,010417	0,000000	0,000000	0,248799
17	0,256287	0,425205	0,142839	0,701578	0,604292	0,694406
18	0,344917	0,374090	0,178127	0,533624	0,438447	0,513958
19	0,317261	0,367490	0,000000	0,526755	0,403968	0,510631
20	0,159207	0,161794	0,098352	0,227656	0,170467	0,004160

³Todas as energias acima estão em eV

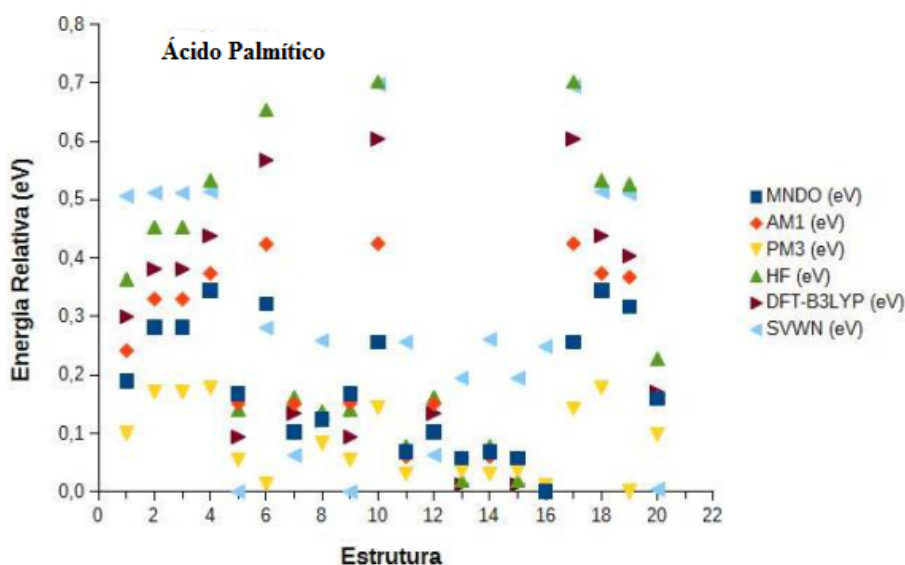


Figura 22 – Gráfico das energias relativas ($\Delta E = E - E_{menor}$) para a estrutura de Ácido Palmítico, referente à Tabela 6

Das 20 estruturas otimizadas observamos e analisamos cada umas delas antes e depois de otimizadas e percebemos que todas as estruturas apresentavam conformeros muito semelhantes e seguiam um mesmo padrão geométrico de otimização. Tal padrão era o formato de sua estrutura totalmente retilínea com apenas uma das extremidades fora do alinhamento dos hidrogênios e carbonos. Com estas observações, refinamos essas moléculas deixando-as totalmente alinhadas mudando apenas as rotações dos grupos funcionais carboxílicos. Após estas mudanças otimizamos novamente com os potenciais quânticos semi-empíricos e *ab initio*. Todas estas estruturas após o refinamento deram energias ainda melhores (Apêndice A) exceto com o método PM3 e DFT-SVWN na molécula de ácido esteárico e DFT-SVWN na molécula de ácido palmítico. Tais refinamentos nos levou a obter uma boa aproximação da geometria mais estável de cada molécula considerada. Destes refinamentos, escolhemos uma estrutura para podermos fazer cálculos de seus espectros IV e Raman.

Os refinamentos nas moléculas de ácido esteárico, ácido oleico e ácido palmítico estão apresentadas nos apêndices B, C e D respectivamente. A menor energia de cada método e energias relativas obtidas após as otimizações das estruturas refinadas estão apresentadas nas tabelas a seguir.

Tabela 7 – Menor energia das estruturas refinadas para o ácido esteárico para os métodos empregados.

Método	Estrutura	Energia (eV)
MNDO	6	-3460,901689
AM1	1	-3446,193386
PM3	2	-3279,454531
HF	2	-23184,053758
DFT-B3LYP	2	-23327,958694
DFT-SVWN	4	-23132,738284

Tabela 8 – Menor energia das estruturas refinadas para o ácido oleico para os métodos empregados

Método	Estrutura	Energia (eV)
MNDO	2	-3431,554549
AM1	3	-3417,637562
PM3	1	-3247,654114
HF	1	-23151,852105
DFT-B3LYP	1	-23294,696464
DFT-SVWN	1	-23099,996717

Tabela 9 – Menor energia das estruturas refinadas para o ácido palmítico para os métodos empregados.

Método	Estrutura	Energia (eV)
MNDO	1	-3148,011907
AM1	2	-3134,527167
PM3	2	-2980,375633
HF	1	-21060,526081
DFT-B3LYP	1	-21190,468997
DFT-SVWN	1	-21013,923657

Tabela 10 – Energias relativas à estrutura de menor energia para a molécula de Ácido Esteárico refinada para os métodos semi-empíricos e *ab initio*. $\Delta E = E - E_{menor}$.

Estrutura	PM3	AM1	MNDO	DFT-B3LYP	SVWN	HF
1	0,0901481	0,0000000	0,0000035	0,0005267	0,0005269	0,0000002
2	0,0000000	0,0012057	0,0000004	0,0000000	0,0002850	0,0000000
3	0,0004476	0,0000000	0,0000002	0,0384231	0,0514261	0,0352850
4	0,0004491	0,0000004	0,0000010	0,0003329	0,0000000	0,0000007
5	0,0901481	0,0000000	0,0000035	0,0009335	0,0005269	0,0000002
6	0,0004475	0,0000010	0,0000000	0,0003329	0,0000550	0,0000003

⁴Todas as energias acima estão em eV

Tabela 11 – Energias relativas à estrutura de menor energia para a molécula de Ácido Oleico refinada para os métodos semi-empíricos e *ab initio*. $\Delta E = E - E_{menor}$.

Estrutura	MNDO	AM1	PM3	HF	DFT-B3LYP	SVWN
1	0,000018	0,0012703	0,0000000	0,0000000	0,0000000	0,0000000
2	0,0000000	0,0000001	0,000366	0,0352865	0,038002	0,052435
3	0,000001	0,0000000	0,000031	0,0000002	0,001569	0,004969

⁵Todas as energias acima estão em eV

Tabela 12 – Energias relativas à estrutura de menor energia para a molécula de Ácido Palmítico refinada para os métodos semi-empíricos e *ab initio*. $\Delta E = E - E_{menor}$.

Estrutura	PM3	AM1	MNDO	HF	DFT-B3LYP	SVWN
1	0,0000002	0,000002	0,0000000	0,0000000	0,0000000	0,0000000
2	0,0000000	0,0000000	0,0000003	0,0000005	0,002861	0,002373
3	0,0147799	0,062352	0,0655781	0,0867023	0,072288	0,026191

⁶Todas as energias acima estão em eV

A partir de então obtemos as formas geométricas destas moléculas em seus estados fundamentais. Ao contrário dos ácidos graxos oleico, palmítico, esteárico a busca conformacional da molécula de TAG não utilizou a DM devido ao alto custo computacional para tratarmos as grandes quantidades de geometrias distintas desta estrutura molecular complexa. Como todos estes ácidos graxos acima tiveram a mesma representação geométrica em sua forma mais estável, uma geometria retilínea, fomos capazes de perceber o análogo para a gordura TAG sem a necessidade de fazermos a mesma quantidade de otimizações que foram feitas com os ácidos. Com isso bastou-se apenas um refinamento com o uso do programa Gabedit e então uma otimização com o método DFT-B3LYP.

A molécula de glicerol por ser de geometria simples com poucos graus de liberdade não houve necessidade de obter vários conformeros a partir da DM, mas, somente uma otimização com o funcional B3LYP/6-31G.

A determinação das geometrias destas estruturas em seus estados fundamentais foram feitas no vácuo. No entanto, é de suma importância para nosso trabalho a determinação das geometrias destas estruturas na água (solvente). Com isso, otimizamos a estrutura de cada gordura escolhida em vácuo e em água com o nível de teoria B3LYP.

Após o término das otimizações (vácuo e água) e com estas estruturas em mãos fizemos cálculos IV e Raman com a metodologia B3LYP/6-31G. Os gráficos e seus respectivos modos vibracionais IV e Raman serão apresentados a seguir.

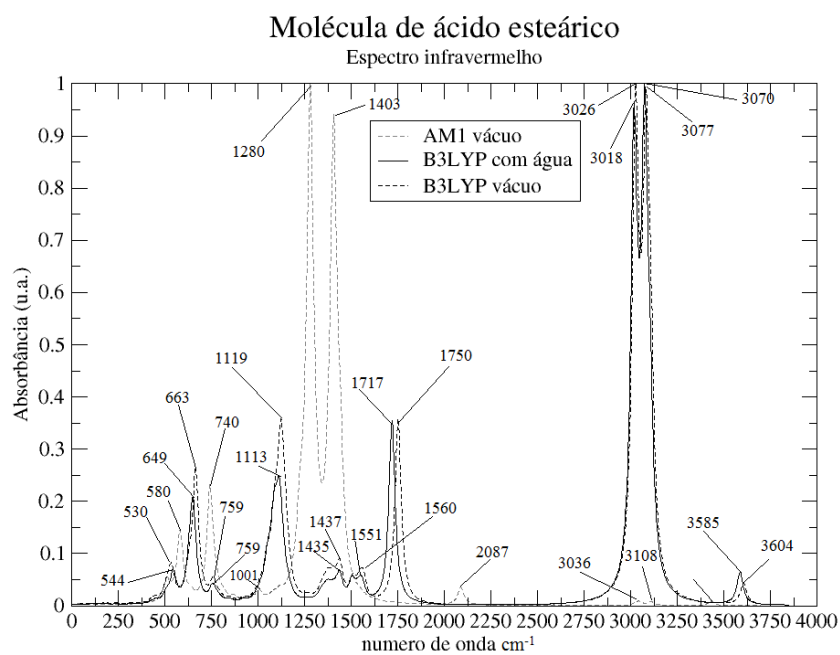


Figura 23 – Espectro infravermelho da molécula de ácido esteárico em seu estado fundamental na água e no vácuo com os níveis de teorias DFT-B3LYP/6-31G e AM1.

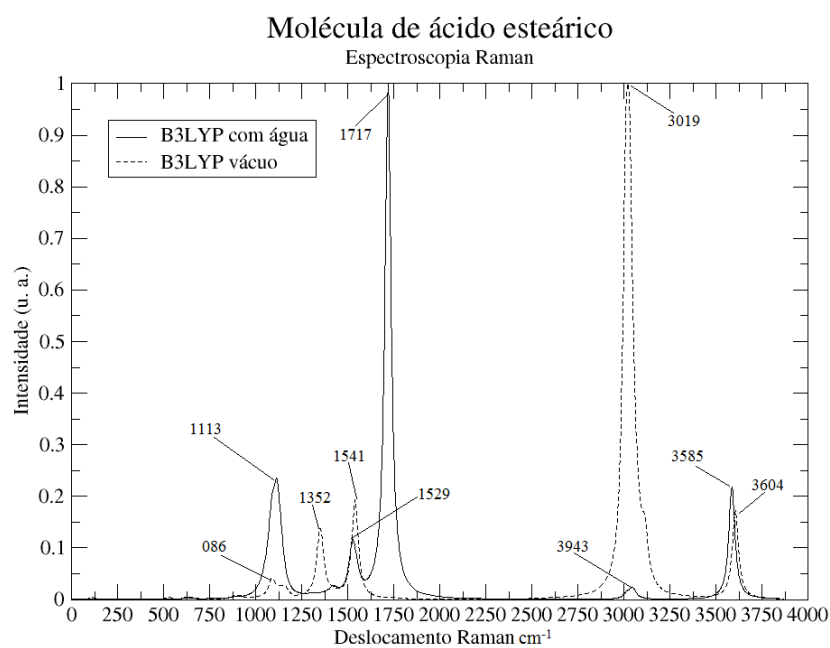


Figura 24 – Espectro Raman da molécula de ácido esteárico em seu estado fundamental na água e no vácuo com o nível de teoria DFT-B3LYP/6-31G.

No espectro IV do ácido esteárico figura 23 e tabela 13 vimos que um dos picos mais intensos são os números de ondas 3070 e 3026, do nível de teoria (B3LYP) com água e sem água respectivamente, correspondendo ao estiramento assimétrico H-CH em toda molécula. No modelo AM1 este modo vibracional também aparece. No entanto, no número de onda 3036 com intensidade baixíssima. No gráfico correspondente ao espectro Raman figura 24 este modo vibracional também aparece com intensidade baixa. Com os diferentes níveis de teoria tivemos modos vibracionais existentes em uns e ausentes em outros. Por exemplo, os picos de maiores intensidades em DFT com água com número de onda 3018 têm o estiramento $\nu_s(\text{H} - \text{CH})$ e $\nu(\text{H} - \text{CH}_2)$ para parte da molécula de ácido esteárico $\text{RC}_5\text{H}_{10}\text{CH}_3$, em DFT sem água com o número de onda 3026 temos estiramento assimétrico H - CH nos átomos $-\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{CH}_3$ e para AM1 temos o pico com número de onda 1280 Sacudida (wagging) H - CH que se refere a toda molécula. No Raman nenhum desses modos aparece. O estiramento $\nu(\text{O} - \text{H})$, $\nu_s(\text{H} - \text{CH})$ são característicos em todos os níveis de teorias e espectros.

Tabela 13 – Modos vibracionais do espectro IV da figura acima para a molécula de ácido esteárico. As colunas 3, 5 e 7 referem-se aos números de onda, e as colunas 4, 6 e 8 são referentes às intensidades de absorção no Infravermelho.

Modos vibracionais	Grupo envolvido	AMI (vácuo)	DFT-B3LYP (vácuo)	DFT-B3LYP (água)			
$\nu_{sacudida}-(C(=O)-OH)$	RCH ₂ (C=O)OH	580	2,61	530	0,61	544	0,96
$\tau(O-H)$	RCH ₂ (C=O)OH	663	3,37	649	4,49
$\rho(H-C-H)$	Toda molécula	740	3,80	759	0,21	759	0,04
$\nu_s(C-C)$ e $\nu_{as}(C-OH)$	Toda molécula	1119	3,23	1113	4,04
$\nu_{as}(C-C)$ e $\nu_{as}(C-OH)$	RC ₃ H ₆ (C=O)OH	1437	0,78	1435	1,13
$\delta_s(H-C-H)$	Toda molécula	1403	3,60	1560	0,23	1551	0,37
$\nu_{as}(C-C=O)$	RCH ₂ (C=O)OH	2087	0,66	1750	4,76	1717	8,66
$\nu_s(H-C-H)$ e $\nu(H-CH_2)$	RC ₅ H ₁₀ CH ₃	3018	5,02
$\nu_{as}(H-C-H)$	Toda molécula	3036	0,003	3077	0,006	3070	0,01
$\nu(O-H)$	ROH	3431	0,17	3604	0,55	3585	1,50
$\omega(H-C-H)$	Toda molécula	1280	15,24
$\delta(H-CH_2)$	RCH ₃	1001	0,347
$\nu_s(H-C-H)$	Toda molécula	3108	0,000
$\nu_{as}(H-C-H)$	-C ₁₄ H ₂₄ CH ₃	3026	0,005

⁷ Onde, ν significa estiramento e os índices s e as refere-se a simétrico e antissimétrico; ρ significa balanço (*rocking*); τ significa torção (*twist*); ω significa abanador (*wagging*); δ significa tesoura (*scissor*)

Tabela 14 – Modos vibracionais do espectro Raman da figura acima para a molécula de ácido esteárico. As colunas 3 e 5 referem-se aos números de onda, e as colunas 4 e 6 são referentes às atividades Raman.

Modos vibracionais	Grupo envolvido	DFT-B3LYP (vácuo)	DFT-B3LYP (água)
$\tau(\text{H}-\text{C}-\text{H})$ e $\nu(\text{C}-\text{OH})$	Toda a molécula	1352	5,6
$\nu_s(\text{C}-\text{C})$, $\nu_{as}(\text{C}-\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{OH})$	Toda a molécula	1086	27,4
$\delta_s(\text{H}-\text{C}-\text{H})$	Toda molécula	1541	38,7
$\nu_{as}(\text{C}-\text{C}=\text{O})$	RCH ₂ (C=O)OH
$\nu_{as}(\text{H}-\text{C}-\text{H})$	Toda molécula
$\nu_s(\text{H}-\text{C}-\text{H})$ e $\nu(\text{H}-\text{C}-\text{H}_2)$	Toda molécula	3019	11,2
$\nu(\text{O}-\text{H})$	ROH	3604	235,3
			3585
			141935

¹¹ Onde, ν significa estiramento e os índices s e as refere-se a simétrico e antissimétrico; ρ significa balanço (*rocking*); τ significa torção (*twist*); ω significa abanador (*wagging*); δ significa tesoura (*scissor*)

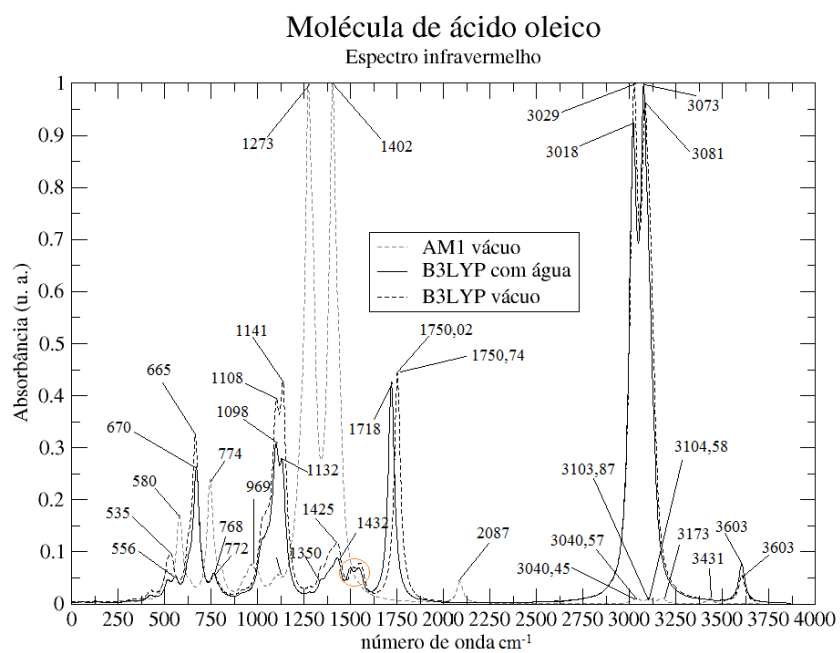


Figura 25 – Espectro infravermelho da molécula de ácido oleico em seu estado fundamental na água e no vácuo com os níveis de teorias DFT-B3LYP/6-31G e AM1.

Dando um *zoom* no círculo vermelho do gráfico acima, vemos:

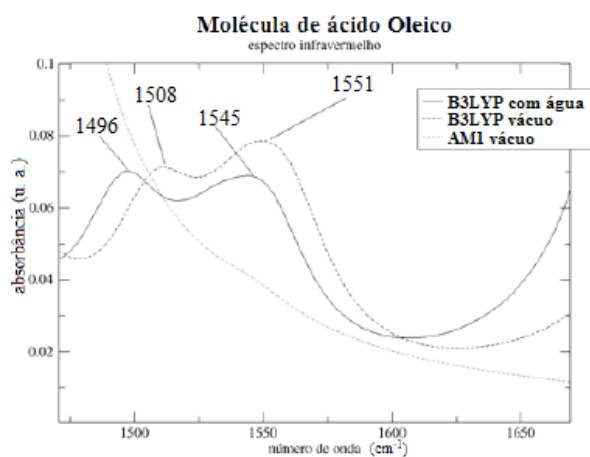


Figura 26 – Espectro infravermelho da molécula de ácido oleico em seu estado fundamental na água e no vácuo com os níveis de teorias DFT-B3LYP/6-31G e AM1.

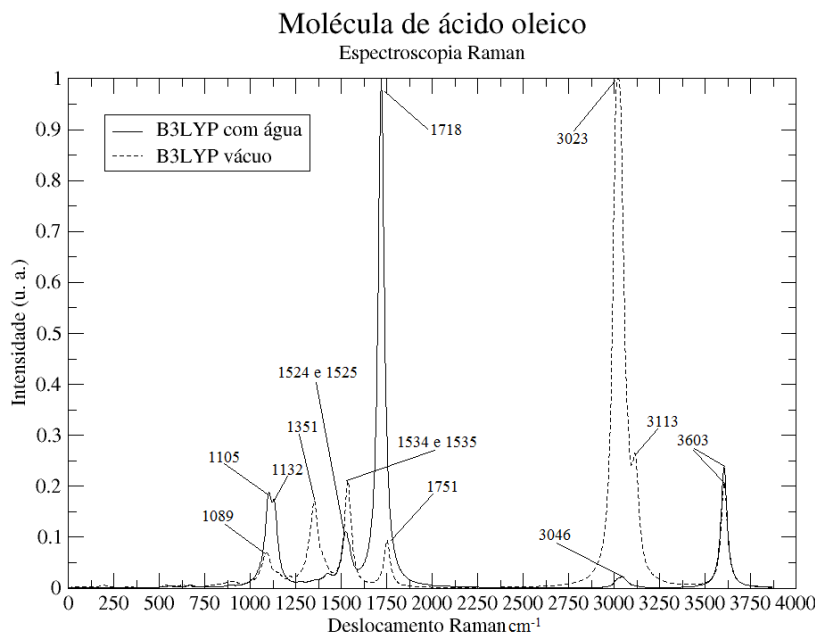


Figura 27 – Espectro Raman da molécula de ácido oleico em seu estado fundamental na água e no vácuo com o nível de teoria DFT-B3LYP/6-31G

Para a molécula de ácido oleico temos nos seus picos mais definidos do IV DFT com água o número de onda 3018, DFT sem água 3029 e AM1 3103,86 sendo os modos vibraconais estiramento $\nu_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ e $\nu(\text{H} - \text{CH}_2)$ estando aproximadamente na mesma posição mas, significativamente diferente com AM1 em termos de intensidade. Podemos observar no gráfico e ver a aproximação do pico 3103,86 e 3104,58 sendo os modos deste último - estiramento simétrico $\nu_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ - o que é bastante diferente ao primeiro por uma variação numérica mínima no comprimento de onda. O outro pico do IV em oleico é o DFT sem água com número de onda 3081 que possui o mesmo modo que o AM1 3040,45 que é estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ porém, com intensidade AM1 bem pequena e deslocada um pouco para a esquerda da figura. O DFT com água inibe este modo vibracional. O próximo pico de grande intensidade para DFT com água é o número de onda 3073, o modo é de estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ onde, a vibração só aparece em DFT com água e AM1 para IV. Observe que acabamos de citar este estiramento no entanto, vide a tabela que as posições de estiramento dos átomos nas moléculas são diferentes. Os dois maiores picos de AM1 são totalmente ocultos nos outros métodos e no Raman. São eles 1273 e 1402 que representa respectivamente Sacudida (wagging) $\omega(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ e Tesoura (Scissor) $\delta_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ (este último em toda molécula). Na teoria Raman temos os maiores picos DFT com água que representam o estiramento $\nu_{as}(\text{C} - \text{C} = \text{O})$ 1718 e o DFT sem água que é o 3023 estiramento $\nu_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$. O primeiro encontra-se em ambas as teorias do Raman e também para todas as teorias utilizadas no IV, tanto com água quanto sem, no entanto, com o DFT sem água o pico encontra-se extremamente pequeno. Já o segundo, encontra-se apenas em DFT sem água no Raman. Os modos vibracionais que encontram tanto no Raman quanto no infravermelho são o estiramento

$\nu(\text{O} - \text{H})$, estiramento $\nu_{as}(\text{C} - \text{C} = \text{O})$, torção (twist) $\tau(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ em toda molécula, Tesoura (Scissor) $\delta_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$, $\delta_s(\text{C} - \text{C})$ e $\nu(\text{C} - \text{O})$ e $\nu_{(s)e(as)}(\text{C} - \text{C})$ e $\nu(\text{C} - \text{O})$ em toda molécula.

Tabela 16 – Modos vibracionais do espectro Raman da figura acima para a molécula de ácido oleico. As colunas 3 e 5 referem-se aos números de onda, e as colunas 4 e 6 são referentes às atividades Raman.

Modos vibracionais	Grupo envolvido	DFT-B3LYP (vácuo)	DFT-B3LYP (água)
$\nu_s(\text{C} - \text{C}), \nu_{as}(\text{C} - \text{C}), \nu(\text{C} - \text{O})$	Toda molécula	1089	1105
$\nu_s(\text{C} - \text{C})$ e $\nu(\text{C} - \text{O})$	R(CH = CH)C ₇ H ₁₄ (C = O)OH	1132
$\delta_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$	R(CH = CH)C ₇ H ₁₄ CH ₃	1535	1524
$\delta_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$	R(CH = CH)C ₇ H ₁₄ (C = O)OH	1534	1525
$\tau(\text{H} - \text{C} - \text{H})$	Toda molécula	1351
$\nu_{as}(\text{C} - \text{C} = \text{O})$	RCH ₂ (C = O)OH	1751	1718
$\nu_{as}(\text{H} - \text{C} - \text{H})$	Toda molécula	3046
$\nu_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$	Toda molécula	3023
$\nu_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ e $\nu(\text{H} - \text{CH}_2)$	CH ₃	3113
$\nu(\text{O} - \text{H})$	ROH	3603	3603
		15,379	23509
		84882
		72,355	26
		68,281	16628
		16,847
		3,030	670695
		40
		19,189
		92,045
		238,337	160544

¹² Onde, ν significa estiramento e os índices s e as refere-se a simétrico e antissimétrico; ρ significa balanço (*rocking*); τ significa torção (*twist*); ω significa abanador (*wagging*); δ significa tesoura (*scissor*)

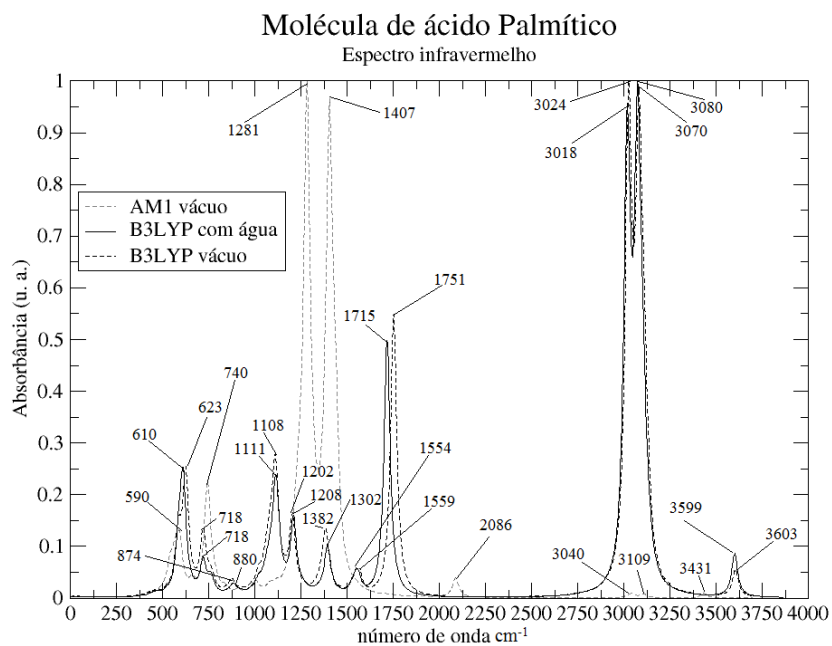


Figura 28 – Espectro infravermelho da molécula de ácido palmítico em seu estado fundamental na água e no vácuo com os níveis de teorias DFT-B3LYP/6-31G e AM1.

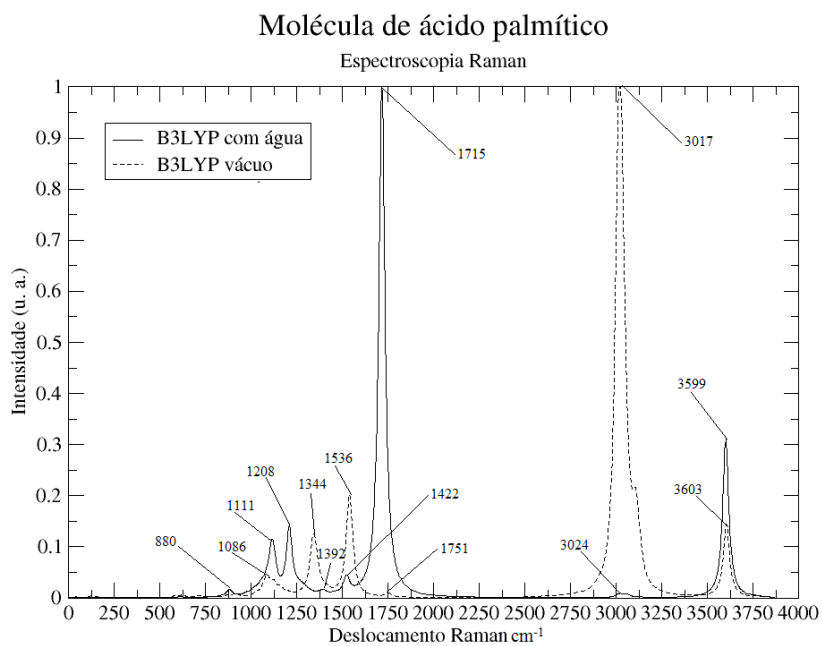


Figura 29 – Espectro Raman da molécula de ácido palmítico em seu estado fundamental na água e no vácuo com o nível de teoria DFT-B3LYP/6-31G.

Os picos maiores no espectro do ácido palmítico, figura 28, que aparecem em cada método possuem vibrações totalmente diferentes. Por exemplo, DFT sem água com número de onda 3024 e 3080 possui os mesmos modos que é o estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ para toda a molécula. Para DFT com água, 3070 possui o mesmo que o DFT sem água $\nu_{as}(\text{H} - \text{C} - \text{H})$. No entanto, 3018 temos o estiramento simétrico $\nu_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ em toda molécula a qual não existe no DFT sem água. No nível AM1 o modo vibracional relacionado ao pico com número de onda 1281 e 1407 não existe nas metodologias DFT com/sem água e nem no Raman. Temos para 1281 em toda a molécula a sacudida (wagging) $\omega(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ e para 1407 temos o movimento de tesoura junto com estiramento $\delta_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ e $\nu(\text{C} - \text{OH})$ em toda a molécula. Em que no Raman o movimento scissor $\delta_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$ existe apenas para a metodologia DFT sem água com número de onda 1536. Para a molécula de ácido palmítico temos os modos vibracionais que aparecem em todos os níveis de teorias e metodologias os estiramentos $\nu(\text{O} - \text{H})$ e o $\nu_{as}(\text{C} - \text{C} = \text{O})$. Podemos observar no gráfico as diferenças de intensidade destes picos para o espectro Raman e IV. Enquanto 1715 no Raman com solvente é o mais intenso, sem o solvente é um dos menos intensos. No IV estas vibrações também encontram-se entre as mais intensas onde, no nível DFT estes picos estão muito próximos e no nível AM1 possui uma intensidade menor e com deslocamento para a direita do gráfico. O maior pico em Raman com AM1 refere-se ao estiramento simultâneo de $\nu_s(\text{H} - \text{CH})$ e $\nu(\text{C} - \text{H})$ a qual não existe em nenhuma das outras metodologias.

Tabela 17 – Modos vibracionais do espectro IV da figura acima para a molécula de ácido palmítico. As colunas 3, 5 e 7 referem-se aos números de onda, e as colunas 4, 6 e 8 são referentes às intensidades de absorção no Infravermelho.

Modos vibracionais	Grupo envolvido	AMI (vácuo)	DFT-B3LYP (vácuo)	DFT-B3LYP (água)			
<i>Sacudida</i> (R ^ν (C = O) – OH)	RCH ₂ (C = O)OH	590	1,62	718	1,34	718	1,31
τ (O – H)	R(C = O)OH	623	2,62	610	4,52
ρ (H – C – H)	Toda molécula	740	3,25
ν_s (C – C – OH)	RCH ₂ (C = O)OH	874	0,27	880	0,36
δ_s (H – C – H) e ν (C – OH)	Toda molécula	1407	0,02
δ_s (H – C – H)	Toda molécula	1554	0,01	1559	0,45
ν_{as} (C – C) e ν (C – OH)	Toda molécula	1108	2,50	1111	3,65
τ (H – C – H) e ν_{as} (C – C – OH)	Toda molécula	1202	1,67	1208	3,02
ν_{as} (C – C – OH)	RCH ₂ (C = O)OH	1382	1,29	1392	1,82
ν_{as} (C – C = O)	RCH ₂ (C = O)OH	2086	0,65	1751	6,33	1715	10,46
ν_s (H – C – H)	Toda molécula	3109	0,09	3018	6,34
ν_{as} (H – C – H)	Toda molécula	3040	0,00	3024/3080	0,53/7,75	3070	2,96
ν (O – H)	ROH	3431	0,17	3603	0,60	3599	1,76
ω (H – C – H)	Toda molécula	1281	14,10

⁹ Onde, ν significa estiramento e os índices s e as refere-se a simétrico e antissimétrico; ρ significa balanço (*rocking*); τ significa torção (*twist*); ω significa abanador (*wagging*); δ significa tesoura (*scissor*)

Tabela 18 – Modos vibracionais do espectro Raman da figura acima para a molécula de ácido palmítico. As colunas 3 e 5 referem-se aos números de onda, e as colunas 4 e 6 são referentes às atividades Raman.

Modos vibracionais	Grupo envolvido	DFT-B3LYP (vácuo)	DFT-B3LYP (água)
$\nu_s(\text{C}-\text{C}), \nu_{as}(\text{C}-\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$	Toda molécula	1086	880
$\tau(\text{H}-\text{C}-\text{H})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$	Toda molécula	1344	1111
$\nu_s(\text{C}-\text{C}), \nu_{as}(\text{C}-\text{C})$ e $\nu(\text{C}-\text{O})$	$\text{RC}_5\text{H}_{10}(\text{C}=\text{O})\text{OH}$...	1208
$\nu_{as}(\text{C}-\text{C}=\text{O})$	$\text{RCH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OH}$...	1392
$\nu_a(\text{C}-\text{C}), \nu_{as}(\text{C}-\text{C})$	Toda molécula	...	1422
$\nu_{as}(\text{C}-\text{C}=\text{O})$	$\text{RCH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OH}$	1751	1715
$\nu_{as}(\text{C}-\text{C})$	$\text{RC}_{11}\text{H}_{22}\text{CH}_3$...	3024
$\nu(\text{O}-\text{H})$	ROH	3603	3599
$\delta_s(\text{H}-\text{C}-\text{H})$	Toda molécula	1536	...
$\nu_s(\text{H}-\text{C}-\text{H})$ e $\nu(\text{C}-\text{H})$	Toda molécula	3017	...

¹³ Onde, ν significa estiramento e os índices s e as refere-se a simétrico e antissimétrico; ρ significa balanço (*rocking*); τ significa torção (*twist*); ω significa abanador (*wagging*); δ significa tesoura (*scissor*)

O espectro IV e Raman do glicerol é muito complexo, por isso, para melhor visualização e compreensão dividimos em dois gráficos o IV e com gráficos no vácuo e em água separados no Raman.

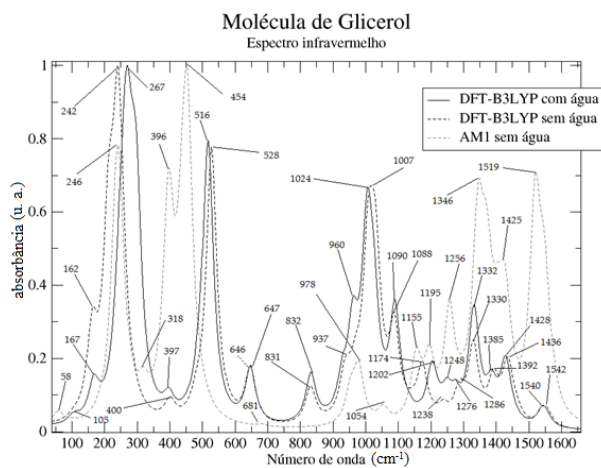


Figura 30 – Espectro infravermelho da molécula de glicerol em seu estado fundamental na água e no vácuo com os níveis de teorias DFT-B3LYP/6-31G e AM1.

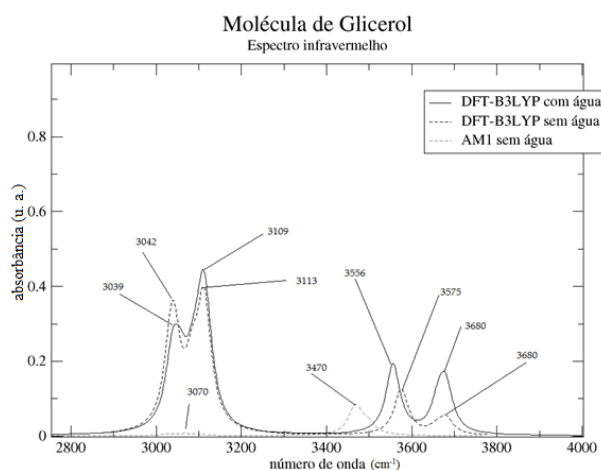


Figura 31 – Espectro infravermelho da molécula de glicerol em seu estado fundamental na água e no vácuo com os níveis de teorias DFT-B3LYP/6-31G e AM1.

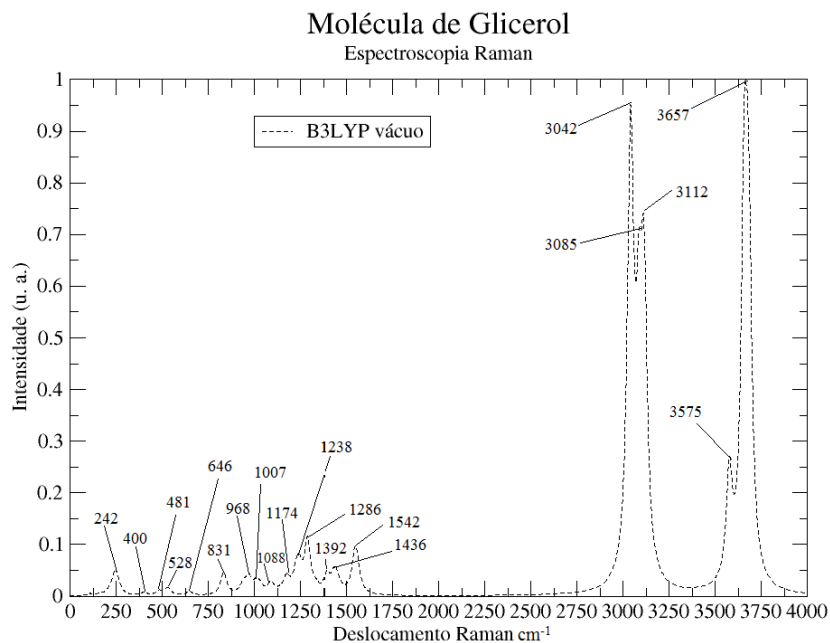


Figura 32 – Espectro Raman da molécula de glicerol em seu estado fundamental fora da água e com o nível de teoria DFT-B3LYP/6-31G.

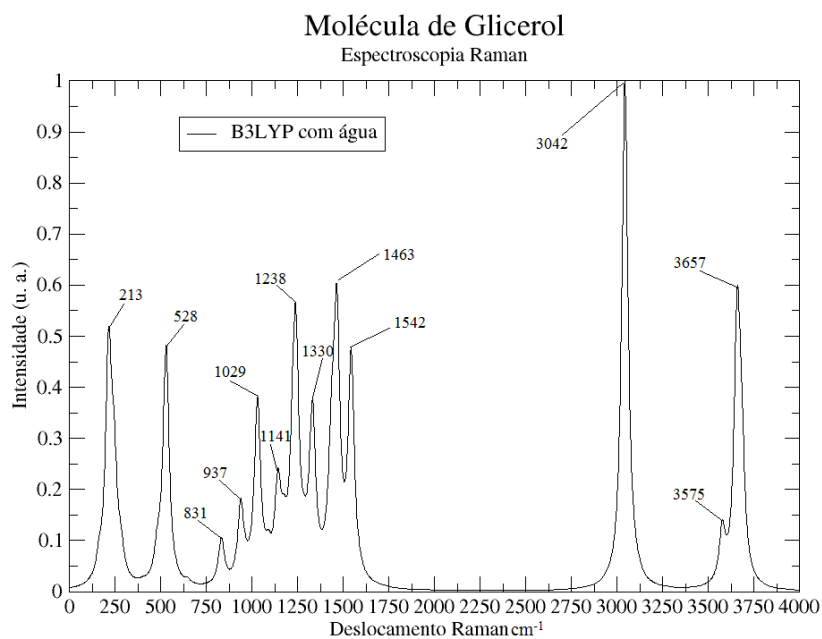


Figura 33 – Espectro Raman da molécula de glicerol em seu estado fundamental na água e com o nível de teoria DFT-B3LYP/6-31G.

A molécula de glicerol possui todos os tipos de modos vibracionais já citados para os ácidos graxos acima. No entanto, por se tratar de um trí-álcool com poucos átomos e de geometria simples os modos de vibração ocorrem com repetições, no entanto, em átomos diferentes. Por isso, houve-se a necessidade de enumerar a figura do glicerol na metodologia deste trabalho. Os modos vibracionais mais frequentes no glicerol foram estiramentos $\nu(\text{C} - \text{O})$, $\nu(\text{C} - \text{O})$, $\nu(\text{O} - \text{H})$, $\nu(\text{H} - \text{C})$ e torção $\tau(\text{O} - \text{H})$. Contudo, apesar da simplicidade desta molécula seu espectro foi bastante complexo e as vibrações de um mesmo átomo para outro inibe-se totalmente em metodologias diferentes. Podemos observar isto olhando nos níveis de teoria a grande quantidade de espaços em branco (traçados) de um nível de teoria para outro, tanto no Raman quanto no IV.

Tabela 19 – Modos vibracionais do espectro IV da figura acima para a molécula de glicerol. As colunas 3, 5 e 7 referem-se aos números de onda, e as colunas 4, 6 e 8 são referentes às intensidades de absorção no Infravermelho.

Modos vibracionais	AM1 (vácuo)	DFT-B3LYP (vácuo)	DFT-B3LYP (água)
$\nu_s(\text{H}-\text{C}^3-\text{H})$, $\nu_s(\text{H}-\text{C}^1-\text{H})$ e $\nu(\text{C}^2-\text{H})$...	3042	3039
$\nu_{as}(\text{H}-\text{C}^3-\text{H})$, $\nu(\text{C}^2-\text{H})$ e $\nu_s(\text{H}-\text{C}^1-\text{H})$	3109
$\nu(\text{O}^2-\text{H})$...	3575	3556
$\nu(\text{O}^1-\text{H})$	3470	3680	3680
$\nu_{as}(\text{H}-\text{C}^3-\text{H})$ e $\nu(\text{C}^2-\text{H})$, $\nu_{as}(\text{H}-\text{C}^1-\text{H})$	3070	3113	...
$\rho(\text{H}-\text{C}^3-\text{H})$	58
$\tau(\text{O}^3-\text{H})$	246	...	267
$\tau(\text{O}^1-\text{H})$ e $\tau(\text{O}^2-\text{H})$	396	242	...
$\tau(\text{O}^1-\text{H})$	454
$\tau(\text{O}^2-\text{H})$...	528	516
$\rho(\text{H}-\text{C}^1-\text{H})$ e $\rho(\text{H}-\text{C}^3-\text{H})$	978	937	1540
$\nu_s(\text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^3)$	1054	831	832
$\nu_{as}(\text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^3)$	1155	1088	1090
$\tau(\text{H}-\text{C}^1-\text{H})$ e $\tau(\text{C}^2-\text{H})$	1195
$\tau(\text{C}^2-\text{H})$	1256	1392	1385
$\delta_s(\text{H}-\text{C}^1-\text{H})$ e $\delta_s(\text{H}-\text{C}^3-\text{H})$	1346/1425	1542	...
$\nu(\text{C}^2-\text{C}^3)$	1519	2,12	...
$\tau(\text{O}^1-\text{H})$, $\tau(\text{O}^2-\text{H})$ e $\tau(\text{O}^3-\text{H})$...	1174	1202
$\tau(\text{O}^1-\text{H})$, e $\tau(\text{O}^3-\text{H})$...	1238	1248
$\tau(\text{H}-\text{C}^1-\text{H})$ e $\nu(\text{C}^2-\text{C}^3)$...	1286	1276
$\nu(\text{C}^2-\text{O}^2)$...	1330	1332
$\nu(\text{C}^1-\text{C}^2)$...	1436	...
$\nu(\text{C}^2-\text{C}^3)$, $\nu(\text{O}^1-\text{C}^1)$ e $\nu(\text{O}^2-\text{C}^2)$	960
$\nu(\text{O}^1-\text{C}^1)$, $\nu(\text{O}^2-\text{C}^2)$ e $\nu(\text{O}^3-\text{C}^3)$	1024
$\nu_s(\text{H}-\text{C}^1-\text{H})$ e $\nu_s(\text{H}-\text{C}^3-\text{H})$	1428

¹⁰ Onde, ν significa estiramento e os índices s e as refere-se a simétrico e antissimétrico; ρ significa balanço (*rocking*); τ significa torção (*twist*); ω significa abanador (*wagging*); δ significa tesoura (*scissor*)

Tabela 20 – Modos vibracionais do espectro Raman da figura acima para a molécula de glicerol. As colunas 3 e 5 referem-se aos números de onda, e as colunas 4 e 6 são referentes às atividades Raman.

Modos vibracionais	DFT-B3LYP (vácuo)	DFT-B3LYP (água)
$\tau(\text{O}^1 - \text{H})$ e $\tau(\hat{\text{O}}^3 - \text{H})$	242	9
$\tau(\text{O}^1 - \text{H})$...	213
$\tau(\text{O}^1 - \text{H})$...	528
$\nu_s(\text{C}^1 - \text{C}^2 - \text{C}^3)$...	831
$\nu(\text{C}^1 - \text{O}^1)$, $\nu(\text{C}^2 - \text{O}^2)$ e $\nu(\text{C}^2 - \text{C}^3)$	968	7
$\nu(\text{C}^2 - \text{O}^2)$...	1029
$\nu_s(\text{C}^1 - \text{C}^2 - \text{C}^3)$ e $\nu(\text{C}^2 - \text{O}^2)$	831	10
$\nu_{as}(\text{C}^1 - \text{C}^2 - \text{C}^3)$ e $\nu(\text{C}^1 - \text{O}^1)$	1088	5
$\nu(\text{C}^1 - \text{C}^2)$ e $\nu(\text{C}^2 - \text{O}^2)$...	1330
$\nu(\text{C}^2 - \text{C}^3)$...	1463
$\delta_s(\text{H} - \text{C}^1 - \text{H})$ e $\delta_s(\text{H} - \text{C}^3 - \text{H})$	1542	1542
$\nu_s(\text{H} - \text{C}^1 - \text{H})$, $\nu_s(\text{H} - \text{C}^3 - \text{H})$ e $\nu(\text{H} - \text{C}^2)$	3042	121
$\nu(\text{O}^2 - \text{H})$	3575	49
$\nu(\text{O}^1 - \text{H})$	3657	163
$\tau(\text{O}^2 - \text{H})$	528	3
$\nu(\text{C}^3 - \text{O}^3)$	1007	4
$\tau(\text{O}^1 - \text{H})$, $\tau(\text{O}^2 - \text{H})$ e $\tau(\text{O}^3 - \text{H})$	1174	7
$\nu_{as}(\text{C}^1 - \text{C}^2 - \text{C}^3)$	1392	8
$\nu_{as}(\text{C}^1 - \text{C}^2 - \text{C}^3)$, $\nu(\text{C}^1 - \text{O}^1)$, $\nu(\text{C}^2 - \text{O}^2)$ e $\nu(\text{C}^3 - \text{O}^3)$	1238	12
$\nu_s(\text{C}^1 - \text{C}^2)$	1436	9
$\nu(\text{C}^2 - \text{C}^3)$	1286	23.803
$\nu_{as}(\text{H} - \text{C}^1 - \text{H})$, $\nu_{as}(\text{H} - \text{C}^3 - \text{H})$ e $\nu(\text{H} - \text{C}^2)$	3085/3112	90/66

¹⁴ Onde, ν significa estiramento e os índices s e as refere-se a simétrico e antissimétrico; ρ significa balanço (*rocking*); τ significa torção (*twist*); ω significa abanador (*wagging*); δ significa tesoura (*scissor*)

Onde, os índices nas siglas dos átomos se referem aos átomos de acordo com a figura abaixo

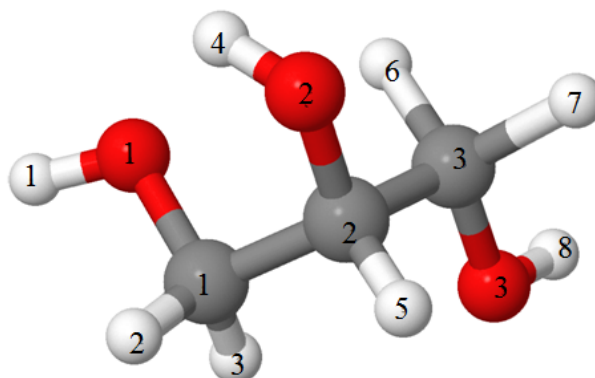


Figura 34 – Molécula de Glicerol

Molécula de Triacilglicerol (TAG)

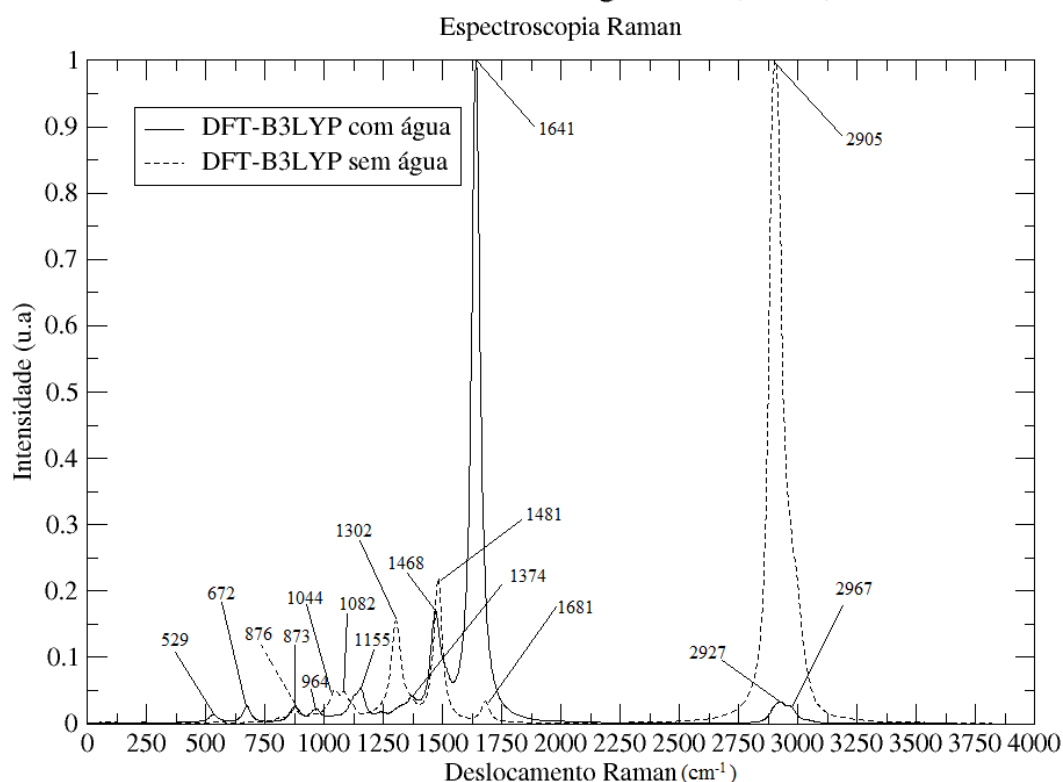


Figura 35 – Espectro Raman da molécula de Triacilglicerol em seu estado fundamental na água e no vácuo com o nível de teoria DFT-B3LYP/6-31G.

Os números de ondas estão multiplicados pelo fator de escala 0.9614 [67]. Para a molécula de TAG os picos mais intensos, tanto no espectro Raman com solvente quanto para com no vácuo, possuem modos vibracionais diferentes. Alguns modos vibracionais interessantes de se observarem foram os estiramentos entre carbono e oxigênio. Tais modos vibracionais $\nu(\text{C} - \text{O})$ e $\nu(\text{C} = \text{O})$ manifestaram-se apenas no cálculo do espectro Raman

com água com comprimentos de ondas 1155 e 1641 cm^{-1} respectivamente onde, o último refere-se ao pico de maior intensidade para esta metodologia, ou seja, totalmente ausente no cálculo espectroscópico Raman no vácuo.

É interessante frisar que o fator responsável por alguns picos manifestarem no espectro IV e ausentarem no Raman ou vice-versa é porque o primeiro está relacionado com a variação do momento de dipolo enquanto o segundo se baseia na mudança da polarizabilidade molecular. Para que uma vibração apareça no espectro IV a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar para que assim tal modo vibracional seja ativo. No entanto, algumas vibrações não afetam o momento de dipolo da molécula, por exemplo, a vibração de estiramento de uma molécula diatômica homonuclear, e são chamadas de inativas no infravermelho. No espalhamento Raman a atividade está ligada à polarizabilidade da molécula devido ao campo elétrico externo da radiação. Assim, no IV e Raman alguns modos normais serão ativos, originando banda no espectro, ou serão inativos, não originando banda espectral.

Tabela 21 – Modos vibracionais do espectro Raman da figura acima para a molécula de Triacilglicerol (TAG). As colunas 3 e 5 referem-se aos números de onda, e as colunas 4 e 6 são referentes às atividades Raman.

Modos vibracionais	Grupo envolvido	DFT-B3LYP (vácuo)	DFT-B3LYP (água)
$\nu_s(\text{C} - \text{C})$	$\text{RC}_6\text{H}_{12}\text{CH}_3$ apenas no ác. Pal.	876	873
$\nu_{as}(\text{C} - \text{C})$	Somente em toda estrutura do ác. Pal.	1044	1374
$\nu_s(\text{C} - \text{C})$ e $\nu_{as}(\text{C} - \text{C})$	Em toda estrutura dos ác. Ole. e Pal.	1082
$\tau_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$	Na molécula de ácido oleico	1302
$\delta_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH} = \text{R}$ Ác. Ole.	1481	1468
$\nu(\text{C} = \text{C})$	Na molécula de ác. Ole.	1681
$\nu_s(\text{H} - \text{C} - \text{H})$	Em toda molécula de ácido Pal.	2905
$\nu_s(\text{C} - \text{C})$ e $\nu_{as}(\text{C} - \text{C})$	Em todo TAG	964/529
$\nu(\text{C} - \text{O})$	Em todo TAG	1155
$\nu(\text{C} = \text{O})$	Em todo TAG	1641
$\nu_{as}(\text{H} - \text{C} - \text{H})$	$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH} = \text{R}$ Ác. Ole.	2927
$\nu_{as}(\text{H} - \text{C} - \text{H})$	$\text{R} - \text{C}_9\text{H}_{18}\text{CH} = \text{R}$ Ác. Ole.	2967
$\nu(\text{C} - \text{C})$	$\text{R}(\text{O} = (\text{C} - \text{O}) - \text{CR})$	672
			14787,2/11684,7
			45254,238
			969391,754
			132,669
			344,328
			29938,651

¹³ Onde, ν significa estiramento e os índices s e as refere-se a simétrico e antissimétrico; ρ significa balanço (*rocking*); τ significa torção (*twist*); ω significa abanador (*wagging*); δ significa tesoura (*scissor*)¹⁴ Para melhor especificar o local onde ocorre os modos vibracionais na molécula de TAG adotamos por identificar os modos vibracionais na tabela pelos nomes referentes aos ácidos graxos ao qual deu origem ao triacilglicerol (TAG).

4 CONCLUSÃO

Fomos capazes de perceber nas tabelas dos modos vibracionais que alguns deles manifestam no IR e os mesmos se ausentam no Raman ou vice-versa. Concluindo assim, que estas técnicas se complementam - como já dito no subitem 2.4 deste trabalho. Comparamos nossos resultados com os da literatura [5] e [6] percebendo a concordância com ambos os artigos. Pois, modos vibracionais existentes nestes dois artigos também estão presentes no nosso trabalho. Sendo que fomos capazes de obter modos vibracionais dos picos nos espectros IR e Raman em uma quantidade maior que estes dois artigos. Outro fator de grande importância é que, com os resultados obtidos, colaboramos com o grupo experimental da UFJF, que trabalha com propriedades ópticas da gordura do leite [69]. Uma vez que existe uma dificuldade no mundo real em ter uma molécula isolada para seu estudo. E aqui teoricamente fizemos esta simulação obtendo tais propriedades ópticas destas gorduras no vácuo e na água e de forma bastante detalhada.

Comparando nossos resultados espectroscópicos com outro trabalho experimental [68] fomos capazes de perceber claramente a concordância. Veja o gráfico experimental da molécula de ácido oleico na figura 36 e a comparação com o nosso resultado teórico figura 37. Observe que não só a parte em destaque da figura 36 está em concordância com nosso espectro da figura 37, como todo o restante do gráfico.

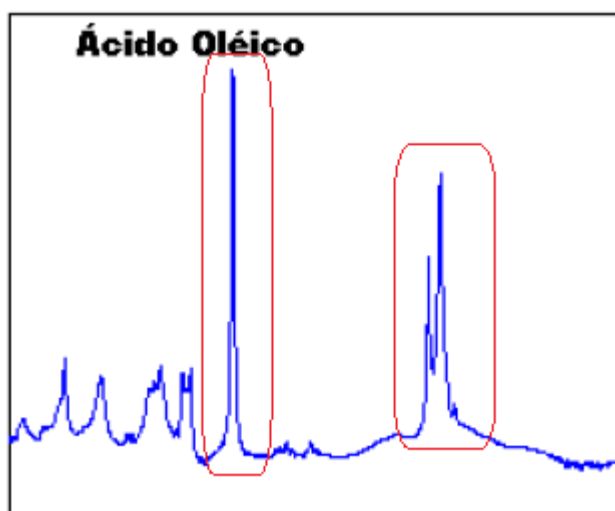


Figura 36 – Espectro de absorção no infravermelho do ácido oleico a temperatura ambiente no intervalo de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Fonte: Espectroscopia vibracional (no infravermelho e raman) e espectrofotometria de absorção uv-visd os óleos de buriti (*mauritia flexuosa*) e de patauí (*oenocarpus bataua*), [68] Pag. 27.

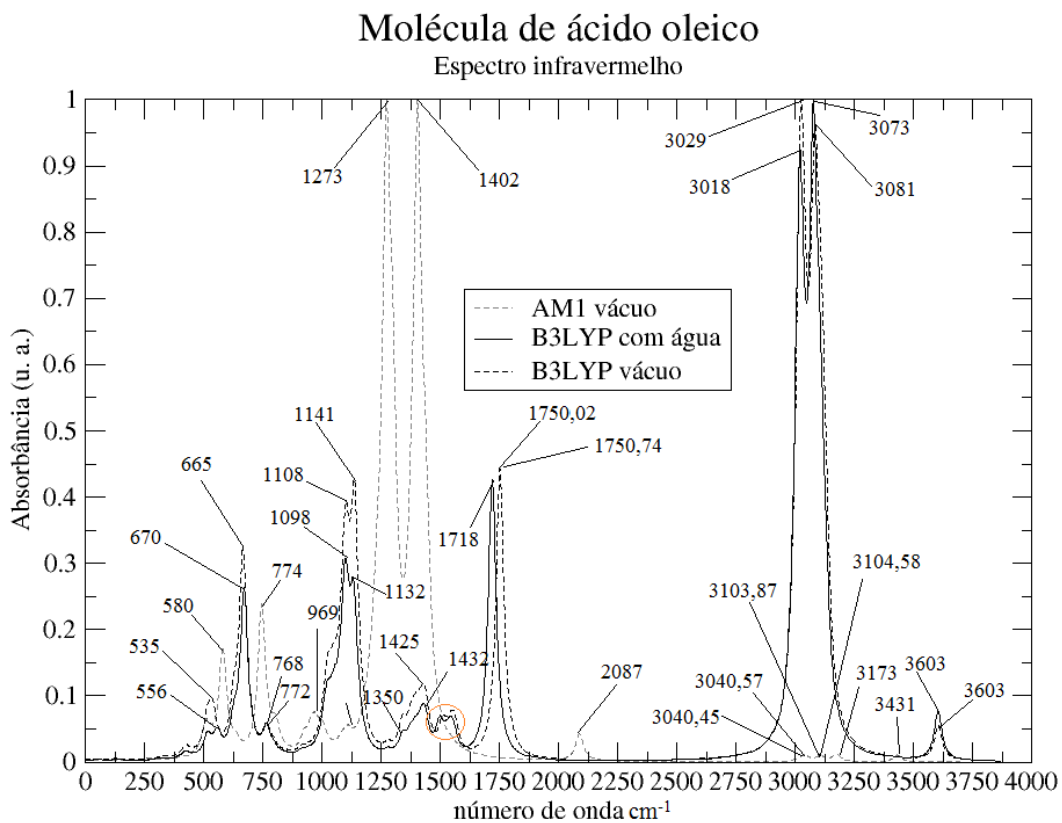


Figura 37 – Espectro IV do ácido Oleico

Analogamente podemos ver o mesmo para os outros gráficos IV dos ácidos graxos esteárico e palmítico. Figuras 38 e 40.

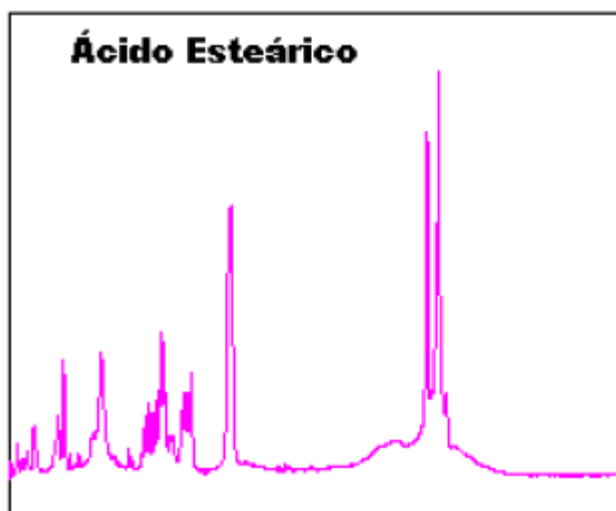


Figura 38 – Espectro de absorção no infravermelho do ácido esteárico à temperatura ambiente no intervalo de 400 - 4000 cm^{-1} . Fonte: Espectroscopia vibracional (no infravermelho e raman) e espectrofotometria de absorção uv-visd os óleos de buriti (*mauritia flexuosa*) e de patauá (*oenocarpus bataua*), [68] Pag. 27.

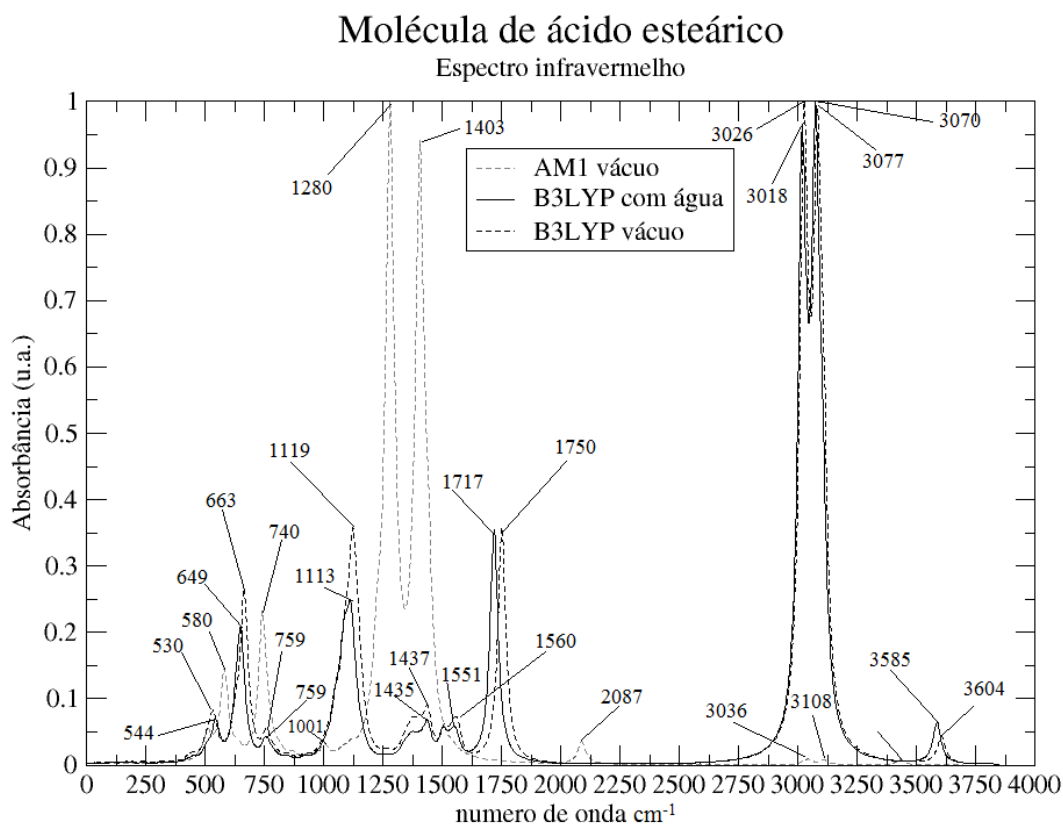


Figura 39 – Espectro IV do ácido esteárico

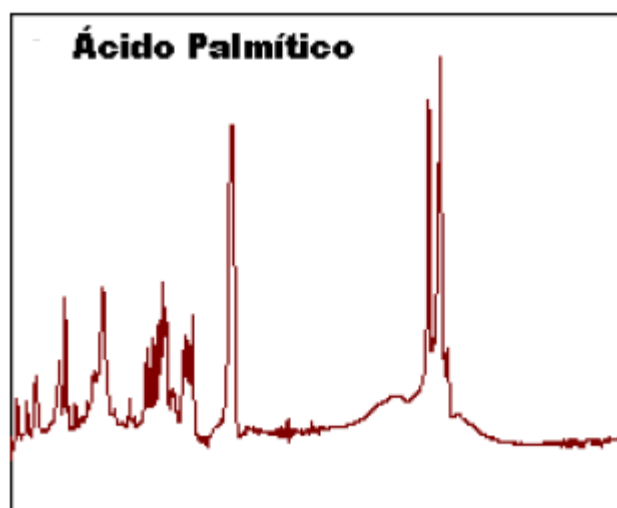


Figura 40 – Espectro de absorção no infravermelho do ácido palmítico à temperatura ambiente no intervalo de 400 - 4000 cm^{-1} . Fonte: Espectroscopia vibracional (no infravermelho e raman) e espectrofotometria de absorção uv-visd os óleos de buriti (*mauritia flexuosa*) e de patauá (*oenocarpus bataua*), [68] Pag. 27.

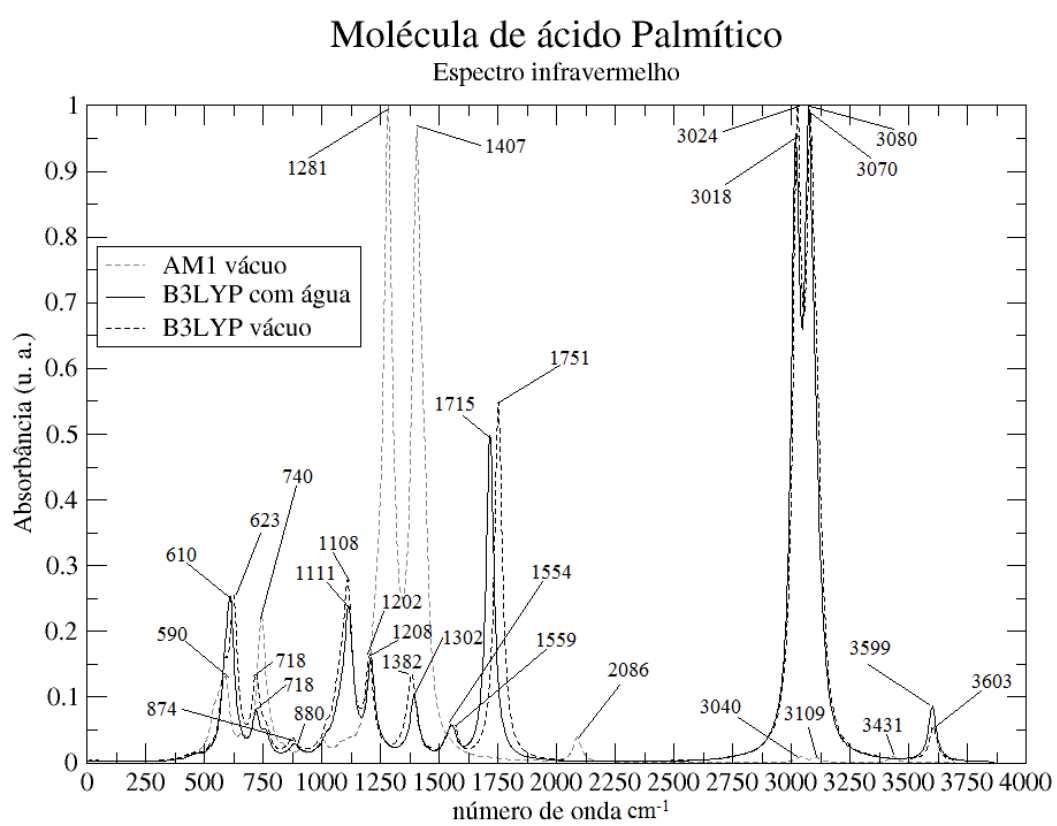


Figura 41 – Espectro IV do ácido palmítico

5 PERSPECTIVAS FUTURAS

Utilizar como modelo do solvente o modo explícito, uma vez que requer um tempo computacional maior para estes cálculos e o tempo de mestrado não permite isso.

Fazer cálculos espectroscópicos com um maior número de moléculas juntas. Visto que, nesta dissertação, estes cálculos foram feitos com moléculas individuais.

Analisar várias rotações das carboxilas em torno da estrutura “retilínea” da molécula, então, através dos cálculos de energias totais e espectros IR verificar se elas podem ser consideradas isômeros.

REFERÊNCIAS

- [1] COSTA, E. N. Influência do tratamento térmico sobre os ácidos graxos do leite bovino. Dissertação de mestrado em engenharia de alimentos. Itapetinga. P. 21. 2011.
- [2] Ácidos graxos de cadeia longa na saúde e nutrição. Aditivos & nutrientes. P. 40
- [3] PAULO, A. Z.; SIMONE, M. 7º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual do Brasil. *Quim. Nova*, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.
- [4] POMPEIA, C.; LOPES, L. R.; MIYASAKA, C. K.; PROCOPIO, J. SANNOMIYA, P.; CURI, R.; Effect of fatty acids on leukocyte function. *Braz J Med Biol Res*, v. 33, p. 1255-1268. 2000
- [5] ALMEIDA, E. W. C. *et. Al.*, Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja. *Quim. Nova*, v. 35, n. 9, p. 1752 – 1757, 2012.
- [6] EL-ABASSY, R. M.; ERAVUCHIRA, P. J.; DONFACK, P.; KAMMER, B. V. D.; MATERY, A. Direct Determination of unsaturation Level of Milk Fat Using Raman Spectroscopy. v. 66, n. 5, p. 538-544, 2012
- [7] PHILLIPS, J. C.; BRAUN, R.; WANG, W.; GUMBART, J.; TAJKHORSHID, E.; VILLA, E.; CHIPOT, C.; SKEEL, R. D.; KALE, L.; SCHULTEN, K. Scalable molecular dynamics with NAMD. *Journal of Computation Chemistry*, v. 26, n. 26, p. 1781-1802, 2005
- [8] VERLET, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.* v. 159, n. 1, p. 98, 1967
- [9] SADUS, R. J. Molecular Simulation of Fluids. Theory, Algorithms and object-Orientation. *Elsevier science B. V.* p. 223 -233, 2002.
- [10] HOCKNEY, R. W. The potential calculation and some applications. *Methods of Comp. Phys.* v. 9, p. 136, 1970.
- [11] SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 76, p. 637-649, 1982.
- [12] BEEMAN, D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *J. of Comp. Phys.*, v. 20, p. 130-139, 1976.
- [13] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. Computer simulation of liquids, Oxford University Press, New York, 1987.
- [14] BERENDSEN, H. J. C.; POSTMA, A.; HAAK, J. R. Molecular-Dinamics with coupling to an external Bath. *J. of Chem. Phys.* n.81, p. 3684-3690. 1984.
- [15] NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.* v. 52, p.255-268, 1984.

- [16] HOOVER, W. G. Canonical dynamics; Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, v. 31, n. 3, p. 1695, 1985.
- [17] LEIMKUHLER, B. J.; SWEET C. R. The Canonical Ensemble via Symplectic Integrators using Nosé and Nosé-Poincaré chains. *Centre for Mathematical Modelling: University of Leicester*. 2004
- [18] Bond, S. D.; Leimkuhler, B. J.; Laird, B. B. The Nosé-Poincaré Method for Constant Temperature Molecular Dynamics . University of Kansas:USA 1998
- [19] VAN GUNSTEREN, W. F.; BERENDSEN, H. J. C., Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications and perspectives in chemistry . *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* v. 29, p. 992-1023, 1990.
- [20] BROOKS III, C. L.; KARPLUS, M. PETTITT B. M. Proteins: A theoretical perspective of dynamics, structure, and thermodynamics. Advances in . *Chemical Physics*, John Wiley & Sons New York, v. LXXI, (1988)
- [21] Brooks BR, Bruccoleri RE, Olafson BD, States DJ, Swaminathan S, Karplus M. CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. . *J Comp Chem.* v. 4, p. 187–217, 1983.
- [22] VAN GUNSTEREN, W. F.; BERENDSEN, H. J. C. Groningen Molecular Simulation (GROMOS) . *Library Manual, Bioms*, Groningen, 1987.
- [23] VAN GUNSTEREN, W. F.; BILLETER, S. R.; EISING, A. A.; HÜNENBERGER, P. H.; KRÜGER, P.; MARK, A. E.; SCOTT, W. R. P.; TIRONI, I. G. Biomolecular Simulation: The GROMOS96 Manual and User Guide; Vdf Hochschulverlag, ETH Zürich, Groningen, 1996.
- [24] WEINER, S. J.; KOLLMAN, P. A.; CASE, D. A.; SINGH, U. C.; GHIO, C.; ALAGONA, G.; PROFETA , Jr. S.; WEINER, P. A New Force Field for Molecular Mechanical Simulation of Nucleic Acids and Proteins, *J. Am. Chem. Soc.* v. 106, p. 765-784, 1984.
- [25] JORGENSEN, W. L. MAXWEL, L DS, TIRADO-RIVES, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. . *J. Am. Chem. Soc.* v. 118, 11225–11236, 1996.
- [26] HAGLER, A.T.; HULER, E.; LIFSON, S. Energy functions for peptides and proteins. I. Derivation of a consistent force field including the hydrogen bond from amide crystals . *J. Am. Chem. Soc.* v. 96 p. 5319-5327, 1974.
- [27] ATKINS P.; FRIEDMAN R.; Molecular Quantum Mechanics, OXFORD University Press, p. 249-251, 2005.
- [28] SZABO, A.; OSTLUND, N.S. MODERN QUANTUM CHEMISTRY: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, McGraw-Hill: New York. P. 43-45, 1989.
- [29] SZABO, A.; OSTLUND, N.S. MODERN QUANTUM CHEMISTRY: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, McGraw-Hill: New York. p. 200-203, 1989.
- [30] PARR, R.G. The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure; Benjamin: New York, NY, USA, 1963.

- [31] W. Pauli, The relation Between the completion of the electron group of the atom and the complex structure of the spectra, . *Z. Physik*, v. 31, p. 765 -783 (1925)
- [32] SLATER, J. C. Note on Hartree method. *Phys. Rev.*, v. 35, p. 210-118, 1930
- [33] SLATER, J. C. Theory of complex Spectra, *Phys. Rev.*, v. 3, 1293-1323, 1929
- [34] POPLE, J. A.; NESBET, R. K. *J. Chem. Phys.*, v. 22, p. 571, 1954
- [35] ROOHTHAAN, C. C. J . *Rev. Mod. Phys.* v. 26, p. 69, 1951
- [36] ROOHTHAAN, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* v. 32, p. 179, 1960
- [37] N. A. LIMA, e M. J. CALDAS, Long range van der Waals density functional: Dimers involving alkali-metal, alkaline-earth-metal, and noble-gas atoms , *Phys. Rev. B*, o33109. v. 72, p.2005
- [38] HOHENBERG, P.; KOHN, W . *Phys. Rev. B*, v.136, p. 864, 1964
- [39] KOHN, W.;SHAM, L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. California, *J. Phys. Rev. A*, v.140, p. 1133, 1965
- [40] ZIEGLER, T. The 1994 Alcan Award Lecture Density functional theory as a practical tool in studies of organometallic energetics and kinetics. Beating the heavy metal blues with DFT. *Can. J. Chem.* v.73, p. 743-761, 1995
- [41] KIM, K.; JORDAN, K. D. Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer. *J. Phys. Chem.* v. 98, p. 10089–10094, 1994.
- [42] STEPHENS, P.J.; DEVLIN F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* v. 98, p. 11623–11627, 1994
- [43] GUNNARSSON, O., LUNDQVIST, B. I. Exchange and Correlation in Atoms, Molecules and Solids by the Spin-Density-Functional Formalism. *Phys. Rev.B*, v. 13, p. 4274-4298, 1976.
- [44] BARTH, U.; Basic density-functional theory - an overview. *Physica Scripta*, v. 109, p. 9-39, 2004.
- [45] S. H. Vosko, L. Wilk, y M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-densidy calculations a critical analysis. *Can. J. Phys.* v. 58, p. 1200- 1211, 1980.
- [46] YOUNG, D.C. Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real-world problems. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [47] LEACH, A. R. Molecular modelling PRINCIPLES AND APPLICATIONS. New York: Pearson Education, 2001.
- [48] POPLE, J. A.; SANTRY, D.P; SEGAL, G.A., Approximate Self-consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures. *J. Chem. Phys.*, v. 43, p. 129-135, 1965.
- [49] (A) THIEL, W.; VOITYUK, A. A., *Theor. Chim. Acta*, v. 81, p. 391, 1992. (B) THIEL, W.; VOITYUK, A. A., *Int. J. Quantum Chem.*, v. 44, p. 807, 1992.

- [50] DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY E. F.; STEWART, J. J. P., Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model, *J. Am. Chem. Soc.* v. 107, p. 3902, 1985.
- [51] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* v. 12, p. 320-341, 1991
- [52] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* v. 10, p. 209-221, 1989
- [53] Leal, K. Z. Fisico-Quimica para Docentes; visto no site: <http://www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katialeal/didatico/Capitulo4.pdf>; Agosto de 2014
- [54] SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6^a. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000.
- [55] LORINCZ, A.; HADDAD, D.; NAIK, R.; NAIK, V.; FUNG, A.; CAO, A.; MANDA, P.; PANDYA, A.; AUNER, G.; RABAH, R.; LANGENBURG, S. E.; KLEIN, M. D. Raman Spectroscopy for Neoplastic Tissue Differentiation: A Pilot Study. *J Pediatr Surg*; v. 39 p. 953. 2004
- [56] MORGON, N. H.; COUTINHO [Eds], K. Metodos de Quimica Teorica e Modelagem Molecular. *Editora Livraria da Física*, São Paulo, p. 453-454, 2007.
- [57] SHELTON, D. P.; RICE, J. E., Measurements and calculations of the hyperpolarizabilities of atoms and molecules in the gas phase, *Chem. Rev.* V. 94, p. 3-29, 1994
- [58] M. Born, *Z. Phys.*, 1, 45-48 (1920)
- [59] KIRKWOOD, J. G. *J.Chem. Phys.*, v. 2, p. 351-361, 1934.
- [60] ONSAGER, L. Electric moments of molecules in liquids, *J. Chem. Soc.*, v. 58, p. 1486-1493, 1936.
- [61] TOMASI, J.; M. Persico. Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent, *Chem. Rev.* 94 p. 2027-2094, 1994.
- [62] J. TOMASI, B. MENNUCCI, R. CAMMI. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.* V. 105, p. 2999-3093, 2005.
- [63] TOMASI, J. Thirty years of continuum solvation chemistry: a review, and prospects for the near future, *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 112, 2004, pp.184-203
- [64] MIERTUS, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J., Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of ab Initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects, *Chem. Phys.*, v. 55, p. 117-129, 1981
- [65] ALLOUCHE, A. R. GABEDIT - A graphical user interface for computational chemistry softwares. *J. Comput. Chem.*, v. 32, n. 1, p. 174-182, 2011.
- [66] SCHMIDT, M.W.; BALDRIDGE, K.K.; BOATZ, J.A.; ELBERT, S.T.; GORDON, M.S.; JENSEN, J.H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K.A.; SU, S.J.; WINDUS, T.L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J.A.; General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.*, 14, 1347-1363 (1993).

- [67] SCOTT, A. P.; RANDOM, L.; Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 16502- 16513, 1996.
- [68] FIGUEIRA BATISTA, L. C.; REMÉDIOS, C. M. R.; SANTOS, M. R. P.; Espectroscopia vibracional (no infravermelho e raman) e espectrofotometria de absorção uv-vis dos óleos de buriti (*auritia flexuosa*) e de patauá (*oenocarpus bataua*). Dissertação apresentada à Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, para obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais da Amazônia. P. 41-42, 2012.
- [69] "Vibrational spectroscopy for fat milk quantification: Line shape analysis of the Raman and Infrared spectra" Mendes, Thiago; Junqueira, Georgia; Porto, Brenda; de Brito, Charles; de Oliveira, Joelma; Sato, Fernando; de Oliveira, Marcone; Anjos, Virgilio; Bell, Maria; em preparação, 2015.

APÊNDICE A – Energias melhoradas

Tabela 21 – Energias relativas à estrutura de menor energia advinda das vinte em relação a estrutura refinada para a molécula de Ácido esteárico com os métodos semi empíricos e *ab initios*.

Estrutura	PM3	AM1	MNDO	DFT-B3LYP	HF	DFT-SVWN
1	-0,189486	0,05746775	0,0584719	0,046080	0,0543149	-0,024342
2	-0,099338	0,05626099	0,0584743	0,046607	0,0543152	-0,024100
3	-0,099785	0,05746744	0,0584743	0,008184	0,0190302	-0,075242
4	-0,099787	0,05746707	0,0584744	0,046274	0,0543145	-0,023816
5	-0,189486	0,05746744	0,0584719	0,045673	0,0543149	-0,024342
6	-0,099785	0,05746643	0,0584753	0,046274	0,0543148	-0,023871

⁴Todas as energias acima estão em eV

Tabela 22 – Energias relativas à estrutura de menor energia advinda das vinte em relação a estrutura refinada para a molécula de Ácido Oleico com os métodos semi empíricos e *ab initios*.

Estrutura	PM3	AM1	MNDO	DFT-B3LYP	HF	DFT-SVWN
1	0,022880	0,02959490	0,0287230	0,040445	0,0416257	0,026229
2	0,022514	0,03086510	0,0287410	0,002443	0,0063392	-0,026206
3	0,022849	0,03086520	0,0287400	0,038876	0,0416255	0,021260

⁵Todas as energias acima estão em eV

Tabela 23 – Energias relativas à estrutura de menor energia advinda das vinte em relação a estrutura refinada para a molécula de Ácido Palmítico com os métodos semi empíricos e *ab initios*.

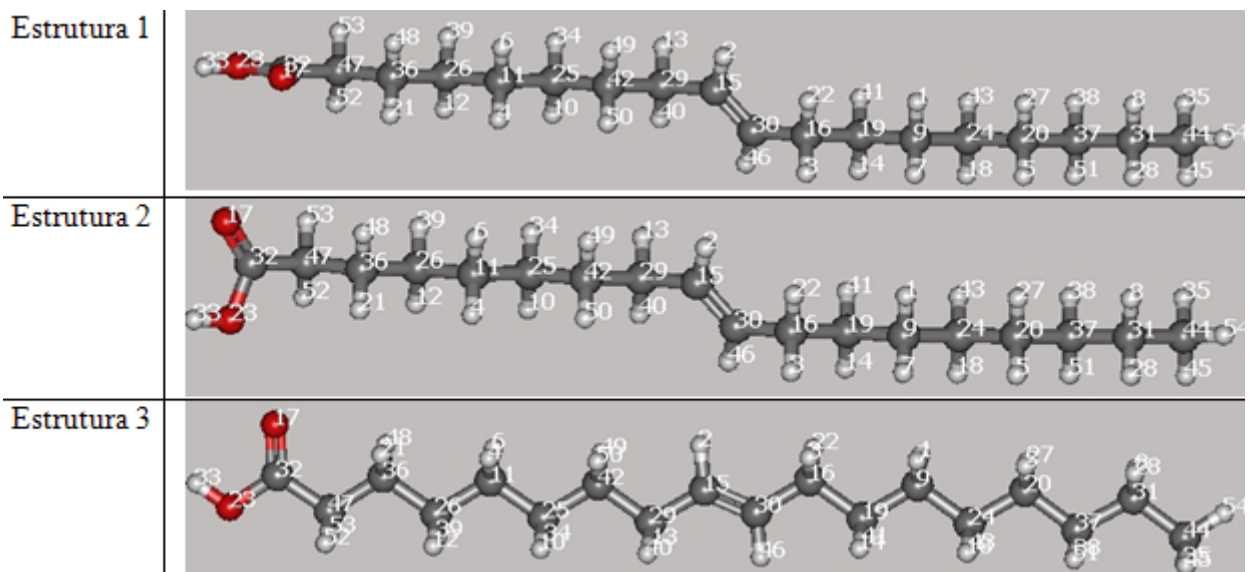
Estrutura	PM3	AM1	MNDO	DFT-B3LYP	HF	DFT-SVWN
1	0,0043585	0,062350	0,0655782	0,0720240	0,0867024	-0,222755
2	0,0043587	0,062352	0,0655779	0,0691630	0,0867019	-0,225128
3	-0,0104212	0,000000	0,0000001	-0,0002640	0,0000001	-0,248946

⁶Todas as energias acima estão em eV

APÊNDICE B – Estruturas refinadas para a molécula de ácido esteárico



APÊNDICE C – Estruturas refinadas para a molécula de ácido oleico



APÊNDICE D – Estruturas refinadas para a molécula de ácido palmítico

