

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Ciências
ULisboa

**Sistemas Moleculares Fotoativos para Armazenamento
de Energia Solar: Aplicação da Teoria do Funcional
da Densidade para a Determinação de Parâmetros
Termodinâmicos da Molécula de Azobenzeno**

Gabriel Frederico Ferreira Martins

Mestrado em Química
Especialização em Química

Dissertação orientada por:
Professor Doutor Benedito José Costa Cabral

2018

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Ciências
ULisboa

**Sistemas Moleculares Fotoativos para Armazenamento
de Energia Solar: Aplicação da Teoria do Funcional
da Densidade para a Determinação de Parâmetros
Termodinâmicos da Molécula de Azobenzeno**

Gabriel Frederico Ferreira Martins

Mestrado em Química
Especialização em Química

Dissertação orientada por:
Professor Doutor Benedito José Costa Cabral

2018

Everything should be made as simple as possible, but not simpler”

- Albert Einstein

À minha família e à minha namorada.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero deixar um enorme obrigado ao meu orientador, o Professor Doutor Benedito Cabral, pela sua constante orientação e disponibilidade para com todos os assuntos da tese, e a sua constante bondade e compreensão para com todos os problemas e adversidades que foram surgindo ao longo do ano.

Quero também agradecer ao Doutor Nuno Galamba, pela sua disponibilidade em resolver os problemas informáticos que iam surgindo e pelas conversas frequentes, quer no edifício do C8 quer no prédio nº127, que me foram transmitindo tranquilidade.

Um obrigado também a alguns dos amigos que me têm acompanhado, como o João Pais, a Andreia Fortuna, o Vítor Martins, o Paulo Vieira, a Cláudia Santos, a Ana Mendonça, o Iuri Rodrigues e o Diogo Sobral, que todos juntos têm contribuído para que não enlouqueça com o excesso de trabalho.

Uma menção especial deve também ser aqui deixada ao meu amigo Francisco Mota, que sempre me demonstrou que a verdadeira amizade está além de qualquer classe social ou de qualquer distância.

Um obrigado pela oportunidade a alguns colegas da UCI e sobretudo ao David Rufino, que acreditou em mim e confiou a sua criação nas minhas mãos, mesmo tendo em consideração o tempo que a escrita desta tese me ocuparia, abrindo-me a porta a um mundo profissional que até aqui seria apenas um sonho.

Aos meus amigos de sempre. Ao André Cabecinhas que me acompanha para todo o sempre e com quem as conversas sobre o desporto predileto, a paixão partilhada pela gastronomia, o gosto apurado pelos mesmos vinhos e as ideias de negócios são uma constante alegria. Ao George Michael pelas chamadas intercontinentais frequentes que me lembram que mesmo com um oceano de distância, terei sempre alguém com um espaço para mim. Ao Ruben Garcia, cujos princípios e bondade me ajudam a manter-me no caminho certo.

Ao Ivan Garcia, que traz um verdadeiro significado à palavra fraternidade, e com quem sei que não existe obstáculo que nos tire a motivação, com quem sei que posso contar sempre e cujos telefonemas diários e jantares semanais continuam a ser uma constante revigorante. A ti digo, *Semper Fi*.

À minha segunda família, Fátima, João Paulo e João David, que me acolhem e me tratam como filho e irmão.

Ao meu tio Dias e à minha bisavó Emília, que sempre foram um porto de abrigo.

Aos meus queridos pais, que mesmo longe me acompanham sempre de perto, e que nunca, nem por um segundo, duvidaram de mim; cujo amor é incondicional. À minha mãe, pela devoção, pelas chamadas constantes, pelo amor que demonstra todos os dias. Ao meu pai, por ser o meu exemplo a seguir.

À minha querida avó Florinda, que é desde que nasci a minha protetora e que faria qualquer coisa para me ver sorrir.

E o maior obrigado de todos à minha namorada Mónica Antunes, que é o meu farol nos piores momentos que atravesso, que me ama e apoia incondicionalmente, que me inspira em qualquer momento, que me faz ser o melhor e que é quem eu quero para partilhar tudo. Sem ti não era eu, não era capaz.

Resumo

Nesta dissertação, foi efetuado um estudo alargado que incide sobre a determinação de parâmetros termodinâmicos da molécula de azobenzeno através da Teoria do Funcional de Densidade.

Desta forma, determinaram-se os valores dos parâmetros geométricos desta molécula, que são de $114,80^\circ$ e $124,06^\circ$ quanto ao ângulo de valência NNC para as conformações *trans* e *cis*, respetivamente, e de $180,00^\circ$ e $9,79^\circ$ quanto ao ângulo diedro CNNC, igualmente para as conformações *trans* e *cis*.

Através de otimizações de geometrias parciais, foi também possível construir as superfícies de potencial do estado fundamental e do primeiro estado excitado deste sistema, através do funcional B3LYP e da base 6-31G (d, p), e tal como indicado na literatura (Crecca *et al*).

Ainda relativamente à análise destas duas superfícies, foi possível verificar a existência de uma interseção cónica, no mesmo local, de valor mínimo em S_1 correspondente a $186,49 \text{ kJ.mol}^{-1}$, e de máximo em S_0 correspondente a $172,42 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Ao adotar a combinação B3LYP/6-31G (d, p), a diferença de entalpia entre os confórmeros *cis* e *trans* (ΔH) foi de $61,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$, que revela uma diferença superior a 10 kJ.mol^{-1} quando comparado com o valor experimental de $49,10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Dias *et al*).

Contudo, fizeram-se novos cálculos e os melhores resultados para o valor de entalpia deste sistema resultaram do uso de um funcional de correlação e troca que contém uma correção empírica para a energia de dispersão, B3LYP-D, e com a mesma base utilizada anteriormente, 6-31G (d, p). O valor de diferença de entalpia (ΔH) foi calculado como $51,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Conseguiu-se também calcular a geometria do estado de transição através da identificação de um ponto sela. Testaram-se vários conjuntos de funcionais e bases para as três conformações do azobenzeno (*trans*, estado de transição, e *cis*), sendo que os valores calculados de E_a não diferenciam muito entre si. Salienta-se que o conjunto teórico B3LYP-D/6-31G (d, p) apresenta um dos maiores valores de E_a , de $10,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Quanto à influência de solventes, esta não se fez sentir nos valores de ΔH do sistema de azobenzeno, pelo menos com a utilização de um modelo de cálculos simplista: o modelo de solvente contínuo.

Por último, foi possível que se apurassem através de TD-DFT os valores de absorção máximos para cada um dos confórmeros. Para o confórmero *trans* obteve-se uma absorção a uma energia de $3,77 \text{ eV}$, para o estado transição de $4,74 \text{ eV}$ e para o confórmero *cis* de $6,16 \text{ eV}$.

Palavras chave: DFT; Sistemas Moleculares Fotoativos; Azobenzeno; Estado de Transição; B3LYP-D.

Abstract

In this dissertation, a broad study that focuses on the determination of thermodynamic parameters of the azobenzene molecule through the Density Functional Theory was carried out.

Therefore, the values of the geometric parameters of this molecule were determined, which are $114,80^\circ$ and $124,06^\circ$ for the valence angle NNC for the *trans* and *cis* conformations, respectively, and $180,00^\circ$ and $9,79^\circ$ for the dihedral angle CNNC, also for the *trans* and *cis* conformations.

Through partial geometry optimizations, it was also possible to construct the potential surfaces of the stationary state and the first excited state of this system through the B3LYP functional and the 6-31G (d, p) base, as indicated in the literature (Crecca *et al*).

Also, in terms of the analysis of these two surfaces, it was possible to verify the existence of a conic intersection, in the same place, of minimum value in S_1 corresponding to $186.46 \text{ kJ.mol}^{-1}$, and maximum in S_0 corresponding to $172.42 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

By adopting the B3LYP/6-31G (d, p) combination, the enthalpy difference between the *cis* and *trans* conformers (ΔH) was $61.85 \text{ kJ.mol}^{-1}$ which is 10 kJ.mol^{-1} above the experimental value of $49.10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Dias *et al*).

However, new calculations were carried out and the best results for the enthalpy value of this system were from an exchange-correlation functional containing an empirical correction for the dispersion energy, B3LYP-D, and with the same basis, used previously, 6-31G (d, p). The enthalpy difference (ΔH) was calculated as $51.82 \text{ kJ.kJ.mol}^{-1}$.

It was also possible to calculate the transition state geometry and corresponding energy of azobenzene by identifying a saddle point. Several functionals and basis-sets for the three azobenzene conformers (*trans*, transition state, and *cis*) were tested, and the calculated values of E_a do not differ much between each other.

It should be noted that the theoretical set B3LYP-D/6-31G (d, p) has one of the highest E_a values, $10.34 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

As for the influence of solvents, this was not felt in the ΔH values for the azobenzene system, at least with the use of a simplistic calculation model: the continuous solvent model.

Finally, it was possible to determine the maximum absorption values for each of the conformers by TD-DFT. For the *trans* conformer an energy absorption of 3.77 eV was obtained, for the transition state of 4.74 eV and for the *cis* conformer of 6.16 eV .

Keywords: DFT; Photoactive Molecular Systems; Azobenzene; Transition State; B3LYP-D.

Índice

1. Motivação	1
2. Introdução	3
2.1 Células Solares Térmicas – Sistemas Moleculares Fotoativos	3
2.2 Células Solares Térmicas – Armazenamento de Energia e Barreira Energética.....	6
2.3 Células Solares Térmicas – Sistema de Azobenzeno.....	7
3. Metodologia Teórica.....	10
3.1 Aspectos Fundamentais da Química Quântica	10
3.2 Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	14
3.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn e Energia como Funcional da Densidade.....	16
3.4 Aproximações ao Funcional Universal de $F_{HK}[\rho]$	19
3.4.1 Modelo de Thomas-Fermi e a Aproximação ao Funcional de $T[\rho]$	20
3.4.2 Equações de Kohn-Sham e a Aproximação ao Funcional de $E_{xc}[\rho]$	21
3.5 Aproximações para o Funcional de Correlação e Troca	24
3.5.1. Aproximação da Densidade Local (LDA)	24
3.5.2. Aproximações de Gradiente Generalizado (GGA)	26
3.5.3. Funcionais Híbridos	28
3.6. Correção Empírica para Energia de Dispersão	30
3.7. Funções de Bases	34
3.7.1. Combinações Lineares de Orbitais Atômicas (LCAO).....	34
3.7.2. Tipos de Funções Base.....	35
3.7.3. Categorias de Funções Base.....	37
3.8. Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)	38
4. Resultados	40
4.1 Superfície de Potencial do Sistema de Azobenzeno	40
4.2 Superfície de Potencial do Primeiro Estado Excitado.....	42
4.3 Validação de Parâmetros Termodinâmicos: Entalpia	43
4.4 Escolha de Funcional com Fatores de Correção de Dispersão.....	44
4.5 Estudo Sobre o Estado de Transição.....	46
4.6 Estudo de Efeito de Solvente Através do Modelo Contínuo.....	50
4.7 Valores de Absorção para as Conformações <i>trans</i> e <i>cis</i> e para o Estado de Transição	52
5. Conclusão e Considerações Finais.....	55
6. Bibliografia	57
7. Anexos	62

Índice de Figuras

Figura 2.1.1 – Esquema de uma reação genérica de fotoisomerização, adaptado de Kolpak e Gaussman [2], [18].....	3
Figura 2.1.2 – Reação de fotoisomerização da molécula de norbordanieno através da incidência de fotões [19].....	4
Figura 2.1.3 – Reação de fotoisomerização do complexo organometálico de ruténio acoplado a fulvaleno de tetracarbonilo através da incidência de fotões [8], [18], [21], [22].....	5
Figura 2.1.4 – Reação de fotoisomerização da molécula de azobenzeno através da incidência de fotões [4], [7], [18], [23].....	5
Figura 2.2.1 – Conversão fotoquímica das conformações <i>cis</i> e <i>trans</i> do azobenzeno no estado gasoso (à esquerda), e ilustração dessa mesma conversão (à direita) [2], [23].....	6
Figura 2.3.1 – Ilustração de uma imobilização de moléculas de azobenzeno em CNT por ligação de uma amida, segundo Kolpak e Grossman [7].....	7
Figura 3.1 – Evolução de metodologias da química teórica. Adaptado de [32].....	10
Figura 3.1.1 – Esquema de processo de obtenção da energia do estado fundamental [12].....	12
Figura 3.3.1 – Esquema da obtenção da mesma densidade eletrónica com recurso a dois potenciais externos diferentes entre si [11].....	16
Figura 3.3.2 – Densidade eletrónica como forma de obter as propriedades de um sistema [11].....	17
Figura 3.7.3.1 – Exemplos de conjuntos de bases de diferentes tamanhos. Adaptado de [52].....	38
Figura 4.1.1 – Conformação <i>trans</i> (esquerda) e <i>cis</i> (direita) da molécula fotoativa de azobenzeno. A azul encontram-se os átomos CNNC, mais relevantes no caminho reacional entre os dois confómeros indicados.....	40
Figura 4.1.2 – Alteração de conformação entre os isómeros <i>trans</i> (esquerda) e <i>cis</i> (direita), através de uma via de rotação (1) ou de uma via de inversão (2) [54].....	41
Figura 4.1.3 – Gráfico da Superfície de Potencial ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) em função de movimentos de rotação e inversão (ângulo diedro, CNNC, e ângulo de valência, NNC).....	42
Figura 4.2.1 – Gráfico da superfície de potencial do primeiro estado excitado ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) em função de movimentos de rotação e inversão (ângulo diedro, CNNC, e ângulo de valência, NNC).....	43
Figura 4.5.1 – Exemplo de um ponto sela de um sistema ao longo de um conjunto de coordenadas de reação e em função de uma escala de energia (esquerda), e exemplo de como este ponto é um mínimo em relação a todas as outras direções espaciais. Adaptado de [55].....	47
Figura 4.5.2 – Conformação do estado de transição de um sistema de azobenzeno.....	48
Figura 4.5.3 – Gráficos de ΔH e E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para as conformações <i>trans</i> , <i>cis</i> e estado de transição.....	50

Figura 4.7.1 – Gráficos da intensidade de absorção (u.a.) em função da energia (eV) para os primeiros 20 estados excitados de três conformações de um sistema de azobenzeno (*trans*, estado de transição e *cis*).....54

Índice de Tabelas

Tabela 2.3.1 – Valores de ΔH e E_a para as moléculas de azobenzeno (estado gasoso) e para nanoestruturas de carbono e 2,2',5'-trihidroxidodiazobenzeno [2].....	8
Tabela 3.6.1 – Comparação de energias de dissociação de dímeros de antraceno ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculadas por funcionais de DFT e DFT-D face ao valor teórico de referência obtido por métodos baseados em quântica de Monte Carlo com Clusters Acoplados [45].....	33
Tabela 3.7.3.1 – Resumo de algumas das categorias de funções base mais importantes.....	38
Tabela 4.1.1 – Valores teóricos experimentais e da literatura [54] para parâmetros geométricos e energia dos confórmeros <i>cis</i> e <i>trans</i> com o funcional B3LYP e função de base 6-31G (d, p).....	41
Tabela 4.3.1 – Comparação entre os valores de ΔH do azobenzeno experimental e teórico calculado com o funcional B3LYP e a função de base 6-31G (d, p) [29], [30].....	44
Tabela 4.4.1 – Valores da diferença de entalpias para as formas <i>cis</i> e <i>trans</i> da molécula de azobenzeno, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	45
Tabela 4.4.2 – Valores de alguns parâmetros geométricos (em graus) entre os isómeros <i>cis</i> e <i>trans</i> da molécula de azobenzeno.....	46
Tabela 4.5.1 – Valores de ΔH (diferença de energia entre a conformação <i>cis</i> e a <i>trans</i>), de E_a (diferença de energia entre o estado de transição e a conformação <i>cis</i>) e de E'_a (diferença de energia entre o estado de transição e a conformação <i>trans</i>) do sistema de azobenzeno, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	49
Tabela 4.6.1 – Estruturas químicas dos solventes utilizados juntamente com as suas constantes dielétricas [58]–[60].....	51
Tabela 4.6.2 – Valores de ΔH , ângulos diedros e momentos dipolares de um sistema formado por azobenzeno e cada um dos solventes referidos através do modelo de solvatação contínua, B3LYP-D; 6-31G (d, p).....	52

Índice de Anexos

Anexo 1 – Tabela dos valores para a construção da superfície de potencial da estado fundamental (S_0) do sistema de azobenzeno. Conjuntos de valores de ângulos de valência (NNC) e diedros (CNNC), em graus, e dos valores de energia potencial, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	62
Anexo 2 – Tabela dos valores para a construção da superfície de potencial do primeiro estado excitado (S_1) do sistema de azobenzeno. Conjuntos de valores de ângulos de valência (NNC) e diedros (CNNC), em graus, e dos valores de energia potencial, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	64
Anexo 3 – Tabela de valores de máximos relativos de intensidade e energia (eV) para os primeiros 20 estados excitados (calculado por TD-DFT) e para as conformações <i>trans</i> , estado de transição e <i>cis</i> de um sistema de azobenzeno.....	65

Abreviaturas e Símbolos

- 3-21G** Base de Pople de Dupla Valência com 3 Orbitais Gaussianas Primitivas
- 6-31G** Base de Pople de Dupla Valência com 6 Orbitais Gaussianas Primitivas
- 6-31G (d, p)** Base de Pople de Dupla Valência com 6 Orbitais Gaussianas Primitivas Com Função de Polarizabilidade
- B** Funcional de Becke
- B1B95** Funcional de Becke de 1996
- B3LYP** Funcional de Becke, Lee-Yang-Parr e com Três Parâmetros
- B3LYP-D** Funcional de Becke, Lee-Yang-Parr e com Três Parâmetros, com Dispersão
- B86** Funcional de Becke de 1986
- B95** Funcional de Correlação de Becke de 1995
- B97** Funcional de Becke de 1997
- B97-D** Funcional de Grimme: Becke de 1997 com Dispersão
- B98** Funcional de Becke de 1998
- BLYP** Funcional de Becke-Lee-Yang-Parr
- BLYP-D** Funcional de Grimme: Becke-Lee-Yang-Parr com Dispersão
- BP86** Funcional de Becke e Perdew 1986
- C_6^{ij} Coeficiente de Dispersão para o Par de Átomos ij
- CAM (A) e (B)** Funcionais Desenvolvidos por Laming, Themath e Handy em 1993
- cc-pVDZ** Conjuntos de Bases Consistentes com Correlação (Dupla Zeta)
- cc-pVTZ** Conjuntos de Bases Consistentes com Correlação (Tripla Zeta)
- CGF** Funções Gaussianas Contraídas (*Contracted Gaussian Functions*)
- CNT** Nanotubos de Carbono (*Carbon Nanotubes*)
- D** Interações de Dispersão
- D_e Energia de Dissociação
- DFT** Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*)
- DFT-D** Teoria do Funcional da Densidade com Correção Empírica de Dispersão (*Dispersion Density Functional Theory*)
- DMSO** Dimetil Sulfóxido
- E_0 Energia do Estado Fundamental
- E_a Energia de Ativação
- E'_a Barreira Energética entre a Conformação mais Estável e o Estado de Transição
- E_{ee} Componente de Repulsão entre Eletrões
- E_{elet} Energia Eletrónica

E_{XC}	Funcional de Correlação e Troca
E_{HF}	Energia de Hartree-Fock
E_i	Energia do Estado Excitado
E_{ncl}	Termo de Energia de Interação não Clássica entre Electrões (<i>Energy of Non-Classical Interaction</i>)
E_{Ne}	Componente de Potencial Externo
E_{nuc}	Termo de Energia Associada à Repulsão Nuclear Constante
ETDM	Momento Dipolar de Transição Eletrónica (<i>Electronic Transition Dipolar Moment</i>)
E_{TF}	Energia de Thomas-Fermi
eV	Electrão Volt
E_{ncl}^λ	Termo de Contribuições Não Clássicas
E_{XC}	Energia de Correlação e Troca
\hat{f}	Operador de Fock
\hat{f}_{KS}	Operador de Fock Aplicado à Teoria de Kohn-Sham
f_{dmp}	Função Sinusoidal (<i>Damped Function</i>)
f	Força do Oscilador
F	Função de Gradiente de Densidade Reduzida
F_{HK}	Funcional de Hohenberg-Kohn
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
GTO	Orbitais do Tipo Gaussiano (<i>Gaussian Type Orbitals</i>)
hν	Fotão
\hat{H}	Operador Hamiltoniano
\hat{H}_{elet}	Operador Hamiltoniano de Carácter Eletrónico
HF	Hartree-Fock
IRC	Coordenadas Reacionais Intrínsecas (<i>Intrinsic Reaction Coordinate</i>)
\hat{J}	Componente Coulombica do Potencial de Hartree-Fock
\hat{K}	Componente de Troca do Potencial de Hartree-Fock
K	Constante de Força
kcal.mol⁻¹	Quilocaloria por Mole
kJ.mol⁻¹	Quilojoule por Mole
KS	Kohn-Sham
KS-DFT	Teoria do Funcional de Densidade com Métodos de Kohn-Sham
${}^{KS}F_{\mu\nu}$	Termo da Matriz Elemento de Kohn-Sham
LCAO	Combinações Lineares de Orbitais Atómicas (<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>)

- LDA** Aproximação de Densidade Local (*Local Density Approximation*)
- LG** Funcionais de Lacks e Gordon
- LYP** Funcional de Lee-Yang-Parr de 1988
- M** Número de Núcleos
- MOST** Moléculas como Combustíveis de Energia Térmica Solar (*Molecular Solar Thermal Fuels*)
- N** Número de Eletrões
- N_{at}** Número de Átomos de um Sistema
- P86** Funcional de Perdew de 1986
- PBE** Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof, de 1996
- PW91** Funcional de Perdew de 1991 Adaptado por Wang em 1991
- q** Parâmetro Geométrico
- r_{iA}** Posição do Núcleo Face a um Eletrão
- r_s** Função de Raio de Energias de Correlação
- R_{ij}** Distância Interatómica de um Par de Átomos (ij)
- R_γ** Soma dos Raios de van der Waals
- S₀** Superfície de Potencial do Estado Fundamental
- S₁** Superfície de Potencial do Estado Excitado
- S₆** Parâmetro de Escala Global
- SMF** Sistemas Moleculares Fotoativos
- STC** Células Solares Térmicas (*Solar Thermal Cells*)
- STO** Orbitais do Tipo de Slater (*Slater Type Orbitals*)
- S_{μν}** Termo da Matriz Elemento de Kohn-Sham
- Ĥ** Energia Cinética dos Eletrões
- T** Funcional de Energia Cinética
- T_C** Quantidade Residual de Energia Cinética
- TD-DFT** Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (*Time Dependent Density Functional Theory*)
- TDM** Momentos Dipolares de Transição (*Transition Dipolar Moments*)
- TF** Thomas-Fermi
- TS** Estado de Transição (*Transition State*)
- T[ρ]** Funcional de Energia Cinética
- UV** Ultra-Violeta
- Ŵ_{ee}** Interações Potenciais entre Eletrões
- Ŵ_{Ne}** Interações Potenciais entre Núcleo e Eletrões

V_{ee}	Potencial de Interação entre Eletrões
V_{ext}	Potencial Externo
V_{HF}	Potencial de Hartree-Fock
V_{KS}	Potencial Local
V_{Ne}	Potencial Nuclear Externo
V_s	Potencial Externo
V_{XC}	Potencial de Correlação e Troca
u.a.	Unidade Atómica
WFT	Teoria da Função de Onda (<i>Wave Function Theory</i>)
Wh.L⁻¹	Watt por Hora por Litro (Densidade Energética Volumétrica)
Y_{lm}	Parte Angular de uma Função Descrita pelos Harmónicos Esféricos
Z	Expoente Orbital
Z_A	Carga Nuclear
α, β	Componentes de <i>Spin</i>
$\alpha(\omega)$	Polarizabilidade Dinâmica
ΔE	Variação de Energia
ΔH	Variação de Entalpia
ϵ_{XC}^h	Energia de Correlação e Troca por Eletrão
ϵ_i	Valores Próprios do Operador de Fock
μ_T	Momento Dipolar de Transição
η_μ	Funções de Base L
$\rho(\mathbf{r})$	Densidade Eletrónica
σ	Valor de <i>Spin</i>
$\chi_i(\mathbf{x}_i)$	Orbitais de <i>Spin</i> Monoelétrónicas
Φ	Determinante de Slater
$\Phi(\vec{r}) \sigma(\vec{s})$	Termo Espacial e Termo de <i>Spin</i>
φ	Orbitais
φ_i	Expansão Linear das Orbitais de Kohn-Sham
Ψ	Função de Onda
Ψ_{elet}	Função de Onda Eletrónica
ω	Frequência do Campo Eléctrico

1. Motivação

Num mundo em que a produção de energia ainda se encontra em grande parte dependente de combustíveis fósseis, é no mínimo natural que estejam a ser empregues grandes esforços para o desenvolvimento de técnicas de produção de energia autossustentáveis, renováveis e mais economicamente viáveis [1]–[4].

Atualmente, tal como defendem Kolpak e Grossman [2], a produção de energia nos termos descritos é por muitos considerada como um dos principais objetivos no domínio da investigação. Desta forma, um dos maiores alvos de estudo tem sido o aproveitamento de energia solar, uma vez que se apresenta como a maior e mais prática forma de energia renovável. Porém, o aproveitamento de energia solar acarreta algumas dificuldades, uma vez que a tecnologia necessária para a conversão desta energia e o seu armazenamento não são de todo triviais [1]–[3], [5], [6].

É neste âmbito que surge o aproveitamento das propriedades dos sistemas moleculares fotoativos (SMF), que por sua vez servem o conceito de *molecular solar thermal fuels* (MOST). De uma forma geral, as moléculas fotoativas são capazes de armazenar energia nas suas ligações químicas mudando de conformação. Posteriormente, sob o estímulo correto, estas libertam a energia acumulada sob forma de energia térmica, voltando à sua conformação fundamental [1]–[3], [7]–[9].

Porém, e apesar do estudo de reações de fotoisomerização ser já frequente desde as décadas de 70 e 80 do século XX, é de salientar que a viabilidade industrial deste processo exige ainda uma investigação aprofundada. A otimização de parâmetros de um SMF para que este cumpra o objetivo energético enunciado é uma tarefa que exige um estudo exaustivo, sendo de referir fatores como a densidade de armazenamento solar, a largura de espectro que a molécula consegue absorver, o tempo de meia vida do isómero metaestável de mais alta energia (sendo que quanto mais alto, mais proveitoso) e, sobretudo, que modificações se podem fazer às moléculas de forma a obter a barreira energética ideal de conversão [2], [7], [10].

Existem alguns SMF que revelam bons resultados nestes estudos, nomeadamente sistemas de compostos antracenos, de compostos fulvalenos-diruténios e de azobenzeno, aqui abordado como um sistema modelo no desenvolvimento desta dissertação graças, de entre outras características, à sua excelente capacidade como molécula fotoativa e à sua versatilidade nas áreas da física e das ciências dos materiais [7], [8], [10]. Os estudos aqui desenvolvidos recorrem à aplicação da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), conseguindo determinar através do uso de funcionais de densidade eletrónica e de uma forma bastante aproximada as propriedades eletrónicas de vários sistemas. A DFT é um método teórico que tem vindo a ganhar cada vez mais importância na mecânica quântica, sobretudo desde a década de 90 do século XX, graças às excelentes aproximações para as interações de correlação e troca, tornando o método mais preciso que os seus precedentes – nomeadamente a teoria de Hartree-Fock (HF) que apenas calculava as interações de troca [11]–[13].

Desta forma, é natural que um problema tão presente sirva de motivação ao autor, que deseja contribuir de alguma forma, ainda que modesta, para um maior conhecimento dos melhores parâmetros do azobenzeno como SMF.

2. Introdução

O consumo de energia tem sido um problema crescente que tem vindo a afetar a humanidade de forma exponencial nos últimos anos. Desta forma, a procura de fontes alternativas de energia que sejam viáveis (quer seja em termos ambientais, de rendimento ou ainda económicos), autossustentáveis e de fácil armazenamento e transporte representa uma batalha constante [1]–[4], [14].

Uma das formas de energia mais promissoras mas que ainda assim apresenta algumas dificuldades, uma vez que a tecnologia para converter luz solar noutras fontes de energia, bem como para a armazenar e transportar, é relativamente complexa, é a energia solar [4]–[6], [15].

É neste panorama que entram na equação as células solares térmicas (STC). Estas células armazenam energia nas ligações químicas como resultado da absorção de fotões (luz solar) em espécies moleculares fotoativas que servem como forma de “combustível” para as STC, informação que se abordará com mais detalhe mais adiante [1]–[3], [7], [10] [16].

2.1 Células Solares Térmicas – Sistemas Moleculares Fotoativos

Os SMF são conhecidos há quase um século, tendo sido sugerida a capacidade de obter energia química através da fotoisomerização de moléculas de antraceno por ação de absorção de fotões [7], [17], [18].

Desta forma, os SMF constituem a base e o motor das STC, sendo compostos por moléculas com capacidade de armazenar uma certa quantidade de energia nas suas ligações através de um processo de alteração entre o seu estado fundamental e um isómero de energia mais elevado, por ação de absorção de radiação solar, tal como indica o esquema da figura 2.1.1 [1], [2], [7].

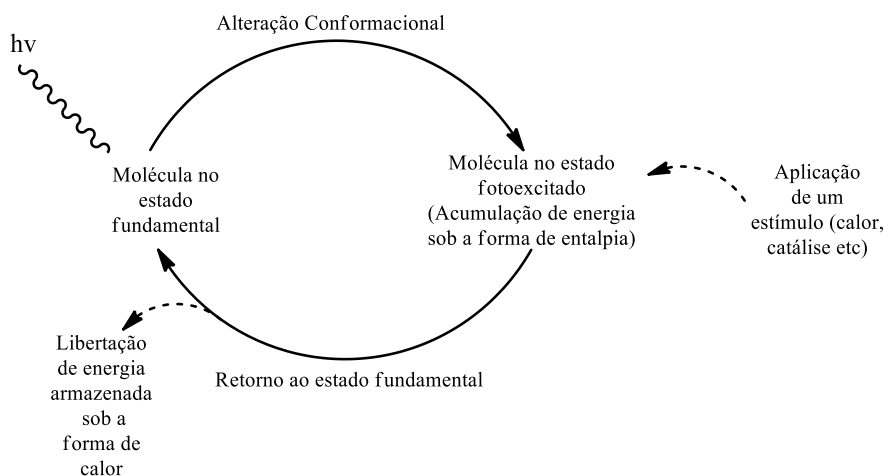


Figura 2.1.5 – Esquema de uma reação genérica de fotoisomerização, adaptado de Kolpak e Gaussman [2], [18].

Contudo, existem atualmente três grupos de SMF que apresentam maior interesse como forma de “combustível” para células térmicas. São eles compostos que promovem reações eletrocíclicas (como por exemplo o sistema norbornadieno), sistemas organometálicos onde existe reorientação de ligandos metálicos (como por exemplo os complexos metálicos de fulvalenos) ou isomerizações de moléculas com duplas ligações (como a molécula de azobenzeno ou os seus derivados) [7], [18].

Quanto às moléculas eletrocíclicas, estas têm sido amplamente abordadas pela comunidade científica desde as décadas de 70 e 80 do século XX. Um dos exemplos mais estudados consiste no sistema de norbornadieno, que quando fotoisomerizado por ação de radiação ultra-violeta (UV) resulta numa molécula de quadriceno, tal como indica a reação descrita na figura 2.1.2 [7], [19].

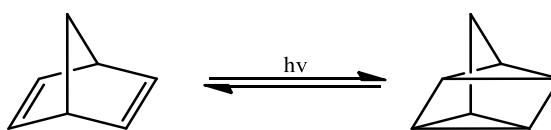


Figura 2.1.6 – Reação de fotoisomerização da molécula de norbornadieno através da incidência de fótons [19].

A molécula resultante da reação da figura 2.1.2 é bastante rígida, o que lhe confere a possibilidade de acumular altos níveis de energia. Porém, esta reação (bem como outras eletrocíclicas) apresenta uma alta probabilidade de sofrer reações intermoleculares ou polimerizações, o que pode conduzir a uma degradação desta molécula. Posto isto, em particular nas reações do sistema representado, existe a possibilidade de, em contacto com o ar ou luz, se formarem peróxidos perigosos [4], [7], [19], [20].

O norbornadieno tem tanto de promissor como de complexo, sendo que é líquido no seu estado natural, não necessitando da intervenção de um solvente. No entanto, apresenta uma volatilidade e uma predisposição a inflamar preocupantes e, acima de tudo, uma dificuldade acrescida quando considerado como parte de uma célula solar térmica, uma vez que apenas absorve radiação UV, não sendo isomerizado (como na figura 2.1.2) por luz solar [7].

Desta forma, apesar de ser um sistema amplamente estudado, têm de ser promovidas e otimizadas algumas alterações à molécula de norbornadieno, de modo a que o seu espectro de absorção sofra um deslocamento para a zona do vermelho (*red shift*), e que o seu rendimento quântico (*quantum yield*) aumente de modo a não comprometer a barreira de conversão do sistema, ou seja, que aumente o número de moléculas que perfazem a reação fotoisomérica, mas de modo a que a barreira térmica inversa não seja demasiado elevada [7], [18].

Ainda durante a década de 80 do século XX, inserido no contexto dos compostos organometálicos como candidatos a combustível de STC, surge o sistema molecular fotoativo formado por ruténio acoplado a fulvaleno de tetracarbonilo. Este composto específico, cuja reação fotoisomérica se encontra na figura 2.1.3, não apresenta degradação semelhante aos compostos eletrocíclicos, sendo de referir, no entanto, que

não é solúvel em muitos solventes e que exposto ao ar ou a radiação UV pode sofrer degradação formando até um produto lateral [4], [7], [8], [18], [21].

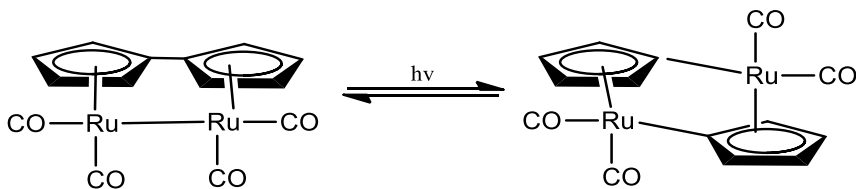


Figura 2.1.7 – Reação de fotoisomerização do complexo organometálico de rutênio acoplado a fulvaleno de tetracarbonilo através da incidência de fótons [8], [18], [21], [22].

Porém, existem ainda dois problemas consideráveis ao utilizar este tipo de reação. Por um lado, o rutênio é o único elemento que até agora demonstra estabilidade térmica e densidade energética suficientemente elevados para ser viável como STC. No entanto, é um elemento relativamente raro e dispendioso, o que não o torna um candidato economicamente viável, sendo que outros elementos falham ora em estabilidade térmica ora em densidade energética. Por outro lado, mesmo os sistemas formados por rutênio apresentam uma densidade energética gravimétrica equiparada às baterias de íão lítio, mas, no entanto, a densidade energética volumétrica em solução é consideravelmente baixa, o que expõe um problema adicional, o armazenamento e transporte desta energia [4], [7], [21].

Por último, tem-se as fotoisomerizações reversíveis de moléculas com duplas ligações (como por exemplo, a molécula de azobenzeno representada na figura 2.1.4). Estas moléculas apresentam uma síntese simples, são estáveis e os seus espectros de absorção são significativamente amplos, abrindo desta forma um leque de várias possibilidades no domínio das STC [2], [7], [10], [18] [23] [24].

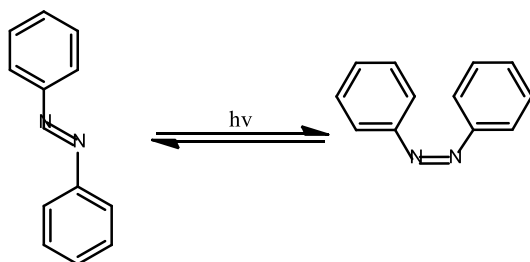


Figura 2.1.8 – Reação de fotoisomerização da molécula de azobenzeno através da incidência de fótons [4], [7], [18], [23].

Assim sendo, salientam-se os trabalhos de Kolpak e Grossman, que apresentam um exemplo de um azobenzeno funcionalizado em nanotubos de carbono (CNT, abordado mais à frente) que aumenta o número de moléculas fotoativas por unidade de volume, ou seja, com uma densidade energética volumétrica equiparável à de baterias de íão lítio, aproximadamente quatro ordens de grandeza superiores ao rutênio acoplado a fulvaleno de tetracarbonilo. É de referir que as interações intermoleculares que as

moléculas demonstram na rede híbrida que formam com a nanoestrutura de carbono conduzem ao aumento da capacidade de armazenamento de energia e ainda ao aumento do tempo de vida do estado metaestável mais energético [2], [7], [23].

2.2 Células Solares Térmicas – Armazenamento de Energia e Barreira Energética

O processo de transformação e armazenamento de energia nas ligações químicas de moléculas fotoativas é fundamental para o entendimento dos SMF e das STC. Assim sendo, este processo encontra-se descrito e ilustrado genericamente na figura 2.2.1, para a molécula de azobenzeno no estado gasoso [2], [7], [23], [25].

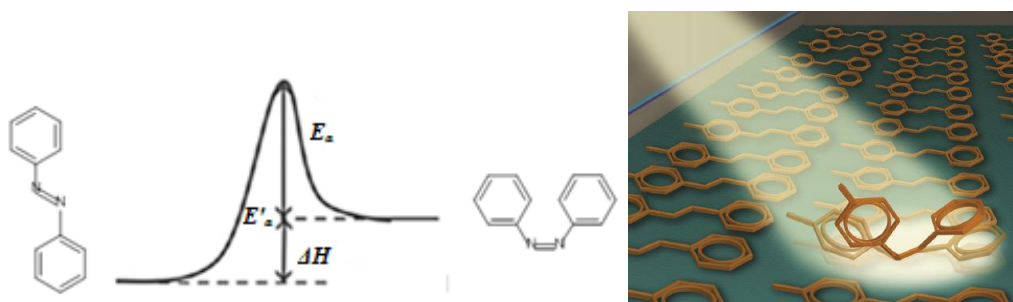


Figura 2.2.1 – Conversão fotoquímica das conformações *cis* e *trans* do azobenzeno no estado gasoso (à esquerda), e ilustração dessa mesma conversão (à direita) [2], [23].

A energia solar é absorvida sob a forma de luz (fotão) pela molécula, que sofre de seguida uma alteração conformacional para um estado de energia metaestável mais elevado. Para tal, é necessário receber energia suficiente para ultrapassar a barreira energética entre a conformação mais estável e o estado de transição (TS), barreira esta representada no gráfico da figura 2.2.1 por E'_a . A energia é armazenada neste estado e corresponde ao valor de entalpia (representado por ΔH na figura 2.2.1 e correspondente à diferença entre as conformações *cis* e *trans*) [2], [18], [26].

O processo inverso, para a obtenção de energia, é conseguido através de um estímulo de energia externo (quer seja de voltagem, luz, calor ou catálise química). Este estímulo tem de ser suficiente para ultrapassar a barreira térmica correspondente ao estado de transição para a molécula fotoativa em uso, sendo que a esta energia se dá o nome de energia de ativação (E_a). Assim sendo, a energia é libertada sob a forma de calor e a rede de moléculas fica novamente livre para a repetição do processo, tornando-as verdadeiras baterias orgânicas [2], [4], [18], [26].

É importante salientar que a utilidade das STC está diretamente relacionada tanto com a sua capacidade de armazenar energia (ΔH), como com a estabilidade térmica do seu estado fotoexcitado. Quer isto dizer que a barreira de reação inversa, representada por E_a na figura 2.2.1, e que corresponderá ao valor energético de um estado de transição menos o valor energético da conformação *cis*, não deve ser demasiado pequena,

caso contrário o tempo de meia vida do estado metaestável é, como para alguns derivados de azobenzeno, de apenas minutos ou horas [2], [4], [18], [26], [15].

Desta forma, a otimização dos valores ΔH e E_a é crucial para que as STC sejam utilizadas em larga escala. Contudo, o efeito não é facilmente obtido, sendo que de um modo geral, as alterações de substratos ou modificações nas moléculas fotoativas conduzem a um aumento de ΔH mas a uma diminuição de E_a [2], [18].

Assim sendo, é relativamente importante que sejam definidos os critérios fundamentais para um “combustível” solar térmico funcional. Estes compostos devem ser altamente fotocromáticos, apresentar um rácio satisfatório de quantidade de entalpia (ΔH) gerada, por quantidade de luz solar absorvida ($h\nu$), e uma alta capacidade para absorver uma grande parte do espectro solar, ou seja, apresentarem um amplo espectro de absorção [2], [8], [27].

2.3 Células Solares Térmicas – Sistema de Azobenzeno

As moléculas de azobenzeno figuram como das mais estudadas no domínio das moléculas fotoativas. A sua capacidade de isomerização entre as conformações *trans* e *cis* é notável, sendo de salientar que a conversão inversa de *cis* para *trans* liberta energia. Mais ainda, o seu espectro de absorção dá-se na região do visível (aproximadamente 400 nm), sendo este composto sensível à luz solar, o que torna o azobenzeno uma molécula promissora como SMF já desde a década de 80 do século XX [2], [7], [10], [23], [28].

Porém, o SMF de azobenzeno foi colocado de lado na corrida das STC uma vez que a energia acumulada por esta molécula corresponde a um valor de entalpia de apenas $49,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para além disso, a barreira de re-isomerização (E_a) é também baixa, o que conduz por sua vez a um tempo de meia vida do isómero *cis* de apenas aproximadamente 4 dias [7], [29], [30].

Contudo, como referido anteriormente, os estudos em DFT de Kolpak e Grossman conduziram a resultados positivos ao imobilizar covalentemente moléculas de azobenzeno em estruturas de nanotubos de carbono, tal como se encontra representado na figura 2.3.1 [2], [26].

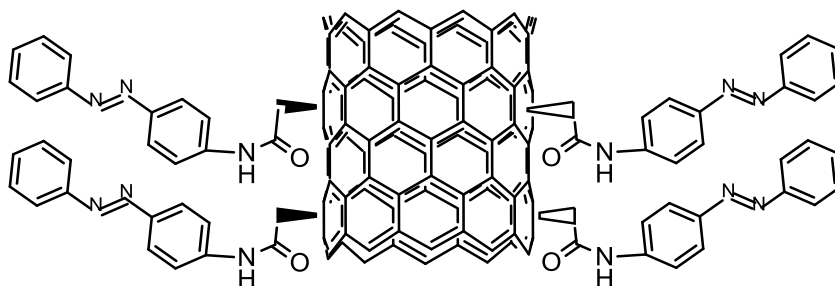


Figura 2.3.1 – Ilustração de uma imobilização de moléculas de azobenzeno em CNT por ligação de uma amida, segundo Kolpak e Grossman [7].

O tipo de estruturas imobilizadas em CNT revelaram um aumento de energia armazenada por molécula de azobenzeno, uma vez que as moléculas estão próximas e estabilizam a conformação *cis*. Porém, com este aumento de energia ocorre também uma diminuição dos valores de E_a [2], [7], [26].

No entanto, a adição de grupos hidroxilo às moléculas de azobenzeno imobilizadas em CNT promovem ligações de hidrogénio entre moléculas, o que permite a obtenção de resultados mais favoráveis estabilizando ambos os isómeros. Segundo Kolpak e Grossman, os cálculos conduziram a aumentos consideráveis (de até 260% em valores de ΔH e 20% em valores de E_a) face aos valores da molécula no estado gasoso, tal como indica a tabela 2.3.1 [2], [7], [26].

Tabela 2.3.1 – Valores de ΔH e E_a para as moléculas de azobenzeno (estado gasoso) e para nanoestruturas de carbono e 2,2',5'-trihidroxidodiazobenzeno [2].

Molécula	ΔH (eV/kJ.mol ⁻¹)	E_a (eV/kJ.mol ⁻¹)
Azobenzeno (g)	0,59 / 56,93	0,99 / 95,52
2,2',5'-trihidroxidodiazobenzeno	1,55 / 149,55	1,20 / 115,78

A molécula de 2,2',5'-trihidroxidodiazobenzeno apresenta valores de energia acumulada e de reisolomerização interessantes, sendo de salientar que a última se traduz num tempo de meia vida para o confórmero *cis* de cerca de mais de um ano, segundo os cálculos dos autores [2].

Como referido, as interações intermoleculares entre os grupos hidroxilo das moléculas de azobenzeno promovem a estabilidade dos confórmeros, o que se traduz também noutra aspeto crucial: valores de densidade energética volumétrica na ordem dos 690 Wh.L⁻¹, pelas previsões computacionais descritas na literatura. É ainda de salientar que os valores das baterias de ião lítio para esta característica se encontram compreendidos entre 200 e 600 Wh.L⁻¹.

Apesar de alguns terem já sido sintetizados, o processo é complexo e o nível de empacotamento da estrutura desejado é difícil de alcançar, apresentando resultados relativamente próximos das moléculas de azobenzeno em estado gasoso [2], [26], [28].

Por último, é de referir o efeito dos solventes nestes sistemas. Segundo o estudo dos autores referidos, estas estruturas devem ser solúveis em água e em solventes polares, sendo que estes não alteram significativamente o valor de ΔH e E_a . Uma justificação para a independência do solvente nos valores destas estruturas imobilizadas prende-se com o facto de que as interações de hidrogénio entre a água e as moléculas referidas não afetam as interações entre as ligações intermoleculares das próprias moléculas, não aumentando a entropia do sistema nem promovendo destabilizações em nenhum dos confórmeros da molécula de azobenzeno [2], [7], [26], [31].

Porém, e não obstante os resultados positivos que as moléculas de azobenzeno funcionalizadas em CNT demonstram, ainda não se conhecem bem as dinâmicas que esta reação fotoquímica apresenta,

nomeadamente a dependência dos estados de transição da presença de um meio dielétrico, que pode representar, de forma simplificada, a presença de um solvente [2], [7], [26], [31].

3. Metodologia Teórica

O estudo da estrutura eletrônica de sistemas moleculares é atualmente baseado em duas abordagens principais: métodos baseados na Teoria da Função de Onda (WFT) e métodos baseados na densidade eletrônica ou Teoria do Funcional de Densidade, tal como sumariza a figura 3.1 [11]–[13].

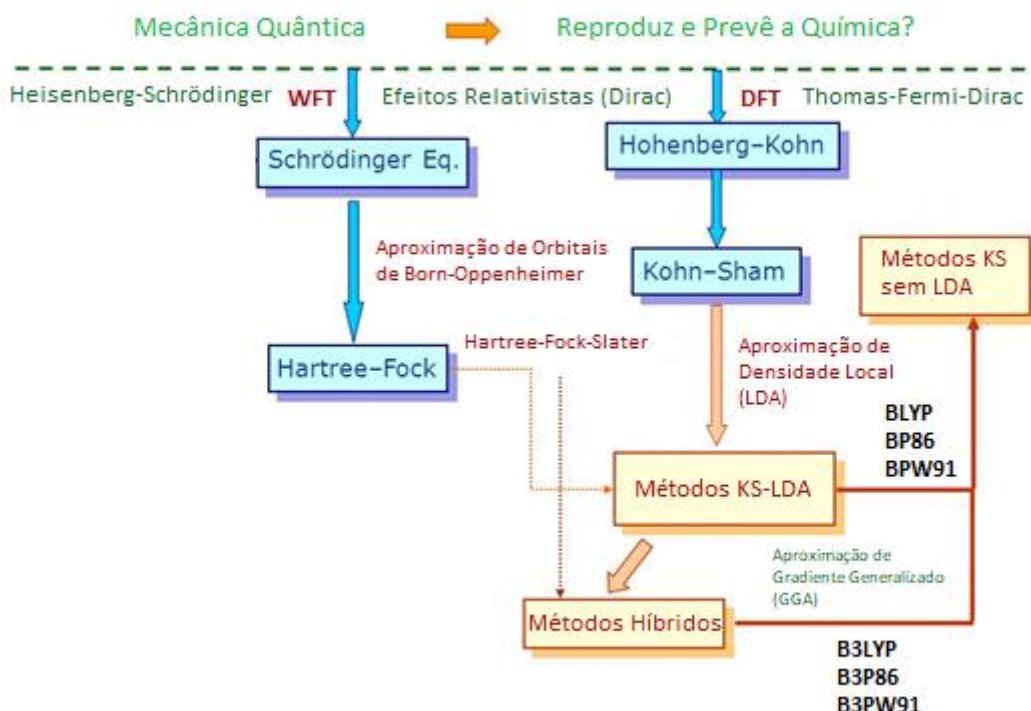


Figura 3.1 – Evolução de metodologias da química teórica. Adaptado de [32].

Atualmente, a DFT é uma das metodologias mais utilizadas para o estudo da estrutura eletrônica. A principal motivação da escolha desta metodologia reside nos custos computacionais envolvidos em comparação com métodos WFT e na sua aplicação a sistemas moleculares de maior dimensão (maior número de elétrons). Os fundamentos da DFT são discutidos no capítulo que se segue [11]–[13].

3.1 Aspectos Fundamentais da Química Quântica

A mecânica quântica é definida por alguns conceitos fundamentais que incluem o operador Hamiltoniano e a função de onda. No âmbito da teoria da estrutura eletrônica, o objetivo principal é a resolução da equação de Schrödinger, sendo que esta, na sua forma independente do tempo, é dada pela equação 3.1.1 [11].

$$\hat{H}\psi_i(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\psi_i(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (3.1.1)$$

Na equação 3.1.1, \hat{H} representa o operador Hamiltoniano para um sistema molecular de N elétrons e M núcleos. Este operador é de grande importância, uma vez que representa a energia total do sistema, tal como se encontra descrito na equação 3.1.2 [11].

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.1.2)$$

A equação 3.1.2 apresenta cinco termos, sendo os dois primeiros os que descrevem a energia cinética dos elétrons e do núcleo, respetivamente, e os três últimos os termos que representam as interações potenciais – primeiro a interação eletrostática entre os núcleos e os elétrons e depois as interações repulsivas entre elétrons e núcleos [11], [12].

De uma forma geral, pode verificar-se que o operador \hat{H} depende do número de elétrons (N), da posição dos núcleos face a um eletrão (r_{iA}) e da carga do próprio núcleo (Z_A).

A resolução da equação de Schrödinger no âmbito da aproximação de Born-Oppenheimer, que considera os núcleos atômicos mais pesados e como tal imóveis face aos elétrons (o que por outras palavras permite que se considere a energia cinética nuclear como zero e o potencial nuclear constante), serve como ponto de partida para que se possa definir um Hamiltoniano eletrónico, dado pela equação 3.1.3 [11], [12].

$$\hat{H}_{\text{elet}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} \quad (3.1.3)$$

Nesta equação, \hat{T} representa a energia cinética dos elétrons e \hat{V}_{Ne} e \hat{V}_{ee} representam, respetivamente, as interações potenciais entre núcleo e elétrons e entre os elétrons [11], [12].

Desta forma, a solução da equação de Schrödinger recorrendo a \hat{H}_{elet} corresponde à função de onda eletrónica e a E_{elet} passa a depender apenas parametricamente das coordenadas nucleares, tal como indica a equação 3.1.4 [11], [12].

$$\hat{H}_{\text{elet}}\Psi_{\text{elet}} = E_{\text{elet}}\Psi_{\text{elet}} \quad (3.1.4)$$

Nesta, Ψ_{elet} corresponde à função de onda eletrónica. Desta forma, a energia total do sistema corresponde à soma da E_{elet} e ao termo de repulsão nuclear constante (E_{nuc}), definidos nas equações 3.1.5 e 3.1.6, respetivamente [11], [12].

$$E_{\text{total}} = E_{\text{elet}} + E_{\text{nuc}} \quad (3.1.5)$$

$$E_{\text{nuc}} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.1.6)$$

Assim sendo, a energia obtida através da resolução do Hamiltoniano é um funcional da função de onda $E[\Psi]$. Porém, a função de onda que resulta da resolução da equação 3.1.4 consiste numa função de $4N$ variáveis para um sistema com mais do que um eletrão. Como tal, é de complexidade elevada e tem várias soluções numéricas e não analíticas [11], [12].

Desta forma, recorre-se ao princípio variacional, que permite encontrar uma solução aproximada da equação de Schrödinger. Este princípio consiste na determinação de uma função de onda que minimiza o funcional de energia, cuja representação se encontra na equação 3.1.7 [11], [12], [33].

$$E[\psi] = \int \psi H \psi d\tau \quad (3.1.7)$$

De uma forma sucinta, ao fixar o valor de N e o potencial externo (V_{ext}), que por sua vez é calculado exclusivamente através das posições dos núcleos, é possível definir o \hat{H} , que por sua vez permite que se calcule a equação 3.1.8 [11], [12], [33].

$$E_0 = \min_{\psi \rightarrow N} E[\psi] = \min_{\psi \rightarrow N} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} | \psi \rangle \quad (3.1.8)$$

Torna-se assim possível obter o estado fundamental da função de onda, o que permite obter as propriedades do sistema em estudo bem como a energia fundamental, sendo que, de uma forma geral, a obtenção do estado fundamental para a energia, conhecendo os três parâmetros principais N , Z_A e r_{iA} , encontra-se descrita no esquema da figura 3.1.1 [11], [12], [33].

$$[N; Z_A; R_{iA}] \rightarrow \hat{H} \rightarrow \text{Princípio Variacional} \rightarrow \psi_0 \rightarrow E_0$$

Figura 3.1.1 – Esquema de processo de obtenção da energia do estado fundamental [12].

Quanto à aproximação de HF, esta consiste na utilização de apenas um único determinante de Slater (ϕ), descrito de forma simplista na equação 3.1.9, que se traduz da mesma forma numa aproximação da função de onda de N eletrões através de um produto antissimétrico de orbitais de *spin* monoelétrónicas, $\chi_i(x_i)$ [11].

$$\phi_{\text{Det.Slater}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\chi_1(\vec{x}_1), \chi_2(\vec{x}_2) \dots \chi_N(\vec{x}_N)\} \quad (3.1.9)$$

Importa também referir as funções de onda de apenas um eletrão, também denominadas de orbitais de *spin*, tal como representa a equação 3.1.10 [11], [12].

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r}) \sigma(\vec{s}), \sigma = \alpha, \beta \quad (3.1.10)$$

Nesta equação, a primeira parte do segundo termo representa a componente espacial e a segunda parte representa a componente de *spin*, α ou β [11], [12].

A aproximação de HF recorre de seguida à utilização do princípio variacional de modo a encontrar o melhor determinante de Slater para satisfazer a condição de energia mínima. Para tal, a única condicionante que pode variar nesta abordagem são as orbitais de *spin* desde que mantenham a sua ortogonalidade [11], [12], [33].

Desta forma, postos alguns cálculos, a energia de HF (E_{HF}) é dada pela equação 3.1.11 [11], [12].

$$E_{HF} = \langle \Phi_{DS} | \hat{H} | \Phi_{DS} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ii | jj) - (ij | ji) \quad (3.1.11)$$

A primeira parte do segundo termo da equação 3.1.11 representa a parte cinética e de atração entre o núcleo e os eletrões, que se encontram aqui representados pela equação 3.1.12 [11], [12].

$$(i | \hat{h} | i) = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right\} \chi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (3.1.12)$$

Já a segunda parte do segundo termo da equação 3.1.11 representa os integrais de Coulomb e troca, que se encontram descritos nas equações 3.1.13 e 3.1.14, respetivamente [11], [12].

$$(ii | jj) = \int \int |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (3.1.13)$$

$$(ij | ji) = \int \int \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) \chi_i^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (3.1.14)$$

Como referido anteriormente, a variação da energia de HF, descrita na equação 3.1.11, está dependente da escolha das orbitais de *spin*, o que a torna uma funcional das mesmas. A escolha das orbitais que resultem no valor de energia mais baixo conduz às equações de Hartree-Fock, representadas na equação 3.1.15 [11], [12].

$$\hat{f}\chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (3.1.15)$$

Na equação 3.1.15, i toma valores inteiros positivos e ε_i corresponde aos valores próprios do operador de Fock (\hat{f}), que aparece descrito na equação 3.1.16 [11], [12].

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + V_{\text{HF}}(i) \quad (3.1.16)$$

Este operador apresenta três componentes: a componente cinética, a componente potencial entre esse eletrão e um núcleo, e o potencial HF (V_{HF}). Por sua vez, este V_{HF} tem exatamente duas componentes e encontra-se representado na equação 3.1.17 [11], [12].

$$V_{\text{HF}}(\vec{x}_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1)) \quad (3.1.17)$$

Onde, \hat{J} representa a componente Coulombica e \hat{K} representa a componente de troca, representados nas equações 3.1.18 e 3.1.19 respetivamente [11], [12].

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (3.1.18)$$

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \chi_j(\vec{x}_1) \quad (3.1.19)$$

A componente Coulombica descreve o potencial de um eletrão respetivamente a um segundo graças à distribuição de cargas. Por outro lado, a componente de troca não apresenta nenhum análogo clássico e é definida apenas pelo seu efeito sobre uma orbital de *spin* [11], [12].

3.2 Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

As abordagens mais generalistas à química quântica recorrem à função de onda como grandeza fundamental, sendo um exemplo disso a aproximação de HF descrita no ponto anterior. Uma vez conhecida a função de onda para um determinado estado de um dado sistema (mesmo que apenas um valor razoavelmente aproximado ao valor correto), é então possível que se conheça toda a informação que existe para o sistema em estudo [11], [12].

Porém, a função de onda não pode ser validada experimentalmente e é uma grandeza de complexidade elevada, uma vez que depende de quatro variáveis por cada um dos N eletrões, das quais três são espaciais

e uma corresponde ao *spin* de cada elétron N. Desta forma, uma vez que a maioria dos sistemas tratados nas diferentes áreas da investigação contêm um número de elétrons considerável, as funções de onda correspondentes resultariam em tamanhos e complexidades impraticáveis [12].

A Teoria do Funcional de Densidade surge assim como uma alternativa que, em lugar de recorrer à função de onda como grandeza fundamental, utiliza a densidade eletrónica, representada por $\rho(r)$ [11]–[13], [33], [34].

Assim sendo, para se definir o conceito de densidade eletrónica é importante que se aborde o conceito de densidade de probabilidade de encontrar um elétron num dado instante e espaço, representado pela equação 3.2.1 [12].

$$\rho(r) = N \int \psi^*(r) \psi(r) dr \quad (3.2.1)$$

Desta forma, a densidade eletrónica para um sistema de N elétrons pode ser descrita pela equação 3.2.2 [12].

$$\rho(r) = N \int \psi^*(r, r_2, r_3, \dots, r_N) \psi(r, r_2, r_3, \dots, r_N) dr, dr_2, dr_3, \dots, dr_N \quad (3.2.2)$$

Tal como visto anteriormente nas equações 3.1.1 e 3.1.4, uma vez conhecido o valor do operador Hamiltoniano, que depende do número de elétrons, da posição e da carga do núcleo, é possível, ainda que em princípio, resolver a equação de Schrödinger [11], [12].

Desta forma, a densidade eletrónica pode ser tida como grandeza fundamental uma vez que é capaz de fornecer os dados necessários para que se construa o Hamiltoniano de um dado sistema. Veja-se que a partir da equação 3.2.2 é possível verificar que da integral da densidade eletrónica se obtém o número total de elétrons do sistema correspondente [11], [12].

De uma forma geral, a DFT tem vindo a ser utilizada na tentativa de resolução de problemas de química quântica desde a década de 20 do século passado. Os primeiros passos na história da DFT deram-se por Thomas e Fermi com a aproximação de Thomas-Fermi, ainda que de forma pouco consciente da sua utilização e potenciais. De seguida, surgiram os dois teoremas de Hohenberg e Kohn que estabelecem a base para o uso de DFT, ainda que na ausência de campos magnéticos e para estados não degenerados, tópico abordado mais a fundo de seguida [11], [34].

No entanto, foi só mais tarde, com os trabalhos de Kohn e Sham, mais concretamente com as equações de Kohn-Sham, também abordado mais profundamente a seguir, que a teoria de DFT se tornou mais amplamente utilizada na resolução de problemas de química quântica [11], [12], [34]–[37].

3.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn e Energia como Funcional da Densidade

Os dois teoremas de Hohenberg e Kohn estabelecidos na década de 60 do século XX são prova de que a densidade eletrónica é capaz de determinar as propriedades do estado fundamental de um sistema e definem um funcional de energia para um sistema que quando minimizado resulta na energia do estado fundamental [35]–[37].

No que respeita ao postulado do primeiro teorema, segundo afirmam Hohenberg e Kohn no seu artigo de 1964, tanto a função de onda que representa o estado fundamental de um dado sistema como as propriedades desse sistema são funcionais da densidade eletrónica e são determinados por esta de forma única. Dito de outra forma, a densidade eletrónica do estado fundamental de um sistema não pode corresponder de igual forma a dois potenciais externos diferentes [35]–[37].

Veja-se uma demonstração por absurdo, ao considerarmos dois potenciais externos que diferem entre si (V_{ext} diferente V'_{ext}) mas que resultem na mesma densidade eletrónica. Desta forma, podem escrever-se dois Hamiltonianos que diferem apenas no potencial externo, tal como indicam as equações 3.3.1 e 3.3.2 [12].

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (3.3.1)$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{\text{ext}} \quad (3.3.2)$$

Assim sendo, os Hamiltonianos diferentes correspondem a duas funções de onda para dois estados fundamentais diferentes (ψ e ψ') e, como tal, duas energias distintas para estados fundamentais (E_0 e E'_0), diferentes entre si. Assumindo que ambas as funções resultam na mesma densidade eletrónica, tem-se o esquema da figura 3.3.1 [12].

$$V_{\text{ext}} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \psi \rightarrow \rho(\vec{r}) \leftarrow \psi' \leftarrow \hat{H}' \leftarrow V'_{\text{ext}}$$

Figura 3.3.1 – Esquema da obtenção da mesma densidade eletrónica com recurso a dois potenciais externos diferentes entre si [11].

Assim sendo, segundo o princípio variacional e uma vez que os Hamiltonianos diferem apenas entre o potencial externo, este pode ser descrito como na inequação 3.3.3 [12], [33], de onde resulta a inequação 3.3.4 [12].

$$E_0 \leq E'_0 + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{\text{ext}} | \psi' \rangle \quad (3.3.3)$$

$$E_0 \leq E_0' + \int \rho(\vec{r}) \{ \widehat{V}_{\text{ext}} - \widehat{V}_{\text{ext}}' \} d\vec{r} \quad (3.3.4)$$

De forma análoga e trocando ψ' por ψ , tem-se a inequação 3.3.5 [12].

$$E_0' \leq E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{ \widehat{V}_{\text{ext}} - \widehat{V}_{\text{ext}}' \} d\vec{r} \quad (3.3.5)$$

Assim, ao somar as inequações 3.3.4 e 3.3.5 chega-se à contradição descrita na inequação 3.3.6 [12].

$$E_0 + E_0' \leq E_0' + E_0 \quad (3.3.6)$$

Conclui-se então que não podem existir dois potenciais externos diferentes que correspondam ao mesmo estado de densidade eletrônica, o que permite ditar que a densidade eletrônica é específica para um dado potencial externo. Tal como descrito na secção anterior, a densidade eletrônica fornece as propriedades necessárias para que se conheçam as propriedades de um dado sistema, como por exemplo a energia do estado fundamental, o que se encontra sumarizado no esquema da figura 3.3.2 [12].

$$\rho_0 \rightarrow [N; Z_A; R_{iA}] \rightarrow \widehat{H} \rightarrow \psi_0 \rightarrow \text{Todas as Propriedades Do Sistema}$$

Figura 3.3.2 – Densidade eletrônica como forma de obter as propriedades de um sistema [11].

A partir do momento em que se determina o potencial externo dos elétrons de um dado sistema, é possível através da densidade eletrônica que se construa um \widehat{H} e se conheça a função de onda e todas as propriedades de um sistema [12].

Posto isto, pode então começar a preparar-se uma base que permita descrever o segundo teorema de Hohenberg e Kohn, que postula que E_0 é, por sua vez, um funcional da densidade eletrônica que depende das três propriedades descritas no esquema da figura 3.3.2, traduzindo-se na expressão descrita na equação 3.3.7 [11], [35], [36].

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (3.3.7)$$

Esta expressão representa a energia do estado fundamental dependente de uma componente cinética ($T[\rho_0]$), uma componente de repulsão entre elétrons ($E_{ee}[\rho_0]$) e uma componente de potencial externo ($E_{Ne}[\rho_0]$). A componente de potencial externo descreve-se como na equação 3.3.8 [11], [35], [36].

$$E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \quad (3.3.8)$$

Retomando a equação 3.3.7, pode definir-se apenas o termo relativo ao potencial externo (descrito na equação 3.3.8) como dependente do sistema, enquanto que os termos $T[\rho_0]$ e $E_{ee}[\rho_0]$ se consideram válidos universalmente, surgindo assim o funcional Hohenberg-Kohn, representado por $F_{HK}[\rho]$ e descrito na equação 3.3.9 [35]–[37].

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad (3.3.9)$$

Assim, é possível reescrever a equação 3.3.7 como representada na equação 3.3.10 [35]–[37].

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (3.3.10)$$

Ao contabilizar uma dada densidade eletrónica, é possível chegar-se a um valor expectável que contém os termos cinéticos e de repulsão entre os eletrões conectados à função de onda que descreve o estado fundamental, tal como a equação 3.3.11 descreve [35]–[37].

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (3.3.11)$$

Claro está que conhecendo o valor de F_{HK} ter-se-ia a solução exata para a equação de Schrödinger, sendo importante referir a sua transversalidade uma vez que sendo um funcional universal tanto descreve um sistema simples como um sistema complexo. No entanto, as formas exatas dos funcionais $T[\rho]$ e $E_{ee}[\rho]$, contidos em F_{HK} , não são conhecidas [35]–[37].

Porém, é importante para o decorrer desta exposição salientar a distinção de componentes do funcional $E_{ee}[\rho]$, que se encontram descritas na equação 3.3.12 [35]–[37].

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (3.3.12)$$

Da equação 3.3.12 pode retirar-se o termo Coulombico, representado por $J[\rho]$, e um termo não clássico, representado por $E_{ncl}[\rho]$, este último sem análogos clássicos e que contém os efeitos de correção de autointeração, troca e correlações Coulombicas entre eletrões [35]–[37].

Assim sendo, e seguindo a visão de Koch e Holthausen, pode afirmar-se que conhecer a solução para um dos funcionais, $T[\rho]$ ou $E_{ncl}[\rho]$, representa o maior desafio no domínio de DFT [35]–[37].

Desta forma, pode abordar-se finalmente o segundo teorema de Hohenberg e Kohn que permite perceber a razão pela qual a DFT é uma teoria direcionada para estados fundamentais e não para estados excitados.

Este segundo teorema postula que o funcional F_{HK} descrito anteriormente apenas resulta na energia correspondente ao estado fundamental se a densidade fornecida corresponder à densidade exata para o estado fundamental. Para tal, Hohenberg e Kohn aplicam o princípio variacional, que se representa na expressão descrita da inequação 3.3.13 [35]–[37].

$$E_0 \leq E[\rho'] = T[\rho'] + E_{ee}[\rho'] + E_{Ne}[\rho'] \quad (3.3.13)$$

Nesta, E_0 corresponde à energia do estado fundamental do sistema e o segundo termo da inequação corresponde à equação 3.3.7 para diferentes densidades $\rho'(r)$ que cumpram as três propriedades descritas anteriormente no esquema da figura 3.3.2, ou seja, $\rho'(r) \geq 0$, integrar para o número total de eletrões N e estar associado a um potencial externo [11], [35]–[37].

Segundo o princípio variacional, o valor obtido para estas tentativas excede sempre E_0 , exceto quando a densidade correta para o estado fundamental é inserida, sendo que aí resulta no valor correto de E_0 . Uma vez que o mínimo obtido para F_{HK} num varrimento de $\rho'(r)$ permitido é igual ao valor de $\rho_0(r)$ que corresponde ao valor mínimo de energia, pode-se concordar com a premissa de que a teoria é válida para estados fundamentais de sistemas [11], [35]–[37].

Porém, deve salientar-se que ao utilizar o funcional F_{HK} está a utilizar-se uma aproximação e não o valor correto do funcional, sendo que o princípio variacional se aplica ao funcional em si. Ora, os métodos baseados em funções de onda, como o método de HF introduzido no subcapítulo 3.1, são estritamente variacionais e o seu valor esperado $E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ é sempre superior ou igual a E_0 , uma vez que quanto menor a energia, melhor a aproximação de Ψ' a Ψ . No entanto, com DFT a situação é diferente pois uma vez que se usa uma aproximação de $F_{HK}[\rho]$ também o valor atribuído ao Hamiltoniano é em si uma aproximação, pois existe uma propagação de erro e, como tal, a energia obtida por DFT para E_0 pode, por vezes, ser até menor que a energia correta para esse estado [11], [35]–[37].

3.4 Aproximações ao Funcional Universal de $F_{HK}[\rho]$

Uma vez que a solução do funcional $F_{HK}[\rho]$ se apresenta como o maior desafio da Teoria do Funcional de Densidade, este tem sido alvo de inúmeros estudos e investigações no domínio da química quântica. De uma forma geral, foram tentadas aproximações ora para o funcional de energia cinética ($T[\rho]$) ora para o funcional de correlação e troca ($E_{XC}[\rho]$), tópicos abordados mais à frente [37].

3.4.1 Modelo de Thomas-Fermi e a Aproximação ao Funcional de $T[\rho]$

Um dos modelos mais interessantes, sobretudo de um ponto de vista histórico, da tentativa do uso da densidade eletrónica como forma de obter informações de um sistema molecular quântico data da década de 20 do século XX, com trabalhos da autoria de Thomas e Fermi [34].

A abordagem destes dois investigadores tem por base um sistema fictício representado por um gás de eletrões uniforme, ou seja, com uma densidade eletrónica constante. A proposta de Thomas e Fermi consiste numa aproximação para um funcional de energia cinética, sendo que as contribuições V_{ee} e V_{Ne} eram apresentadas de um ponto de vista clássico. O funcional de energia cinética $T_{TF}[\rho(r)]$ encontra-se descrito na equação 3.4.1.1 [12], [34].

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.4.1.1)$$

Uma vez estabelecido o funcional correspondente à energia cinética, a expressão completa para a aproximação do valor de energia por Thomas-Fermi, com as expressões clássicas para V_{Ne} e V_{ee} encontra-se na equação 3.4.1.2 [12], [34].

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} \quad (3.4.1.2)$$

Posto isto, o modelo assume que a energia do estado fundamental está diretamente relacionada com o valor de densidade para que a equação 3.4.1.2 apresenta o seu mínimo. Assim, o método recorre a um princípio variacional de modo a minimizar o funcional E_{TF} [12], [34].

De um ponto de vista analítico, e tal como defende Pedroza, importa referir que o modelo apresenta vários problemas que o tornam inviável, nomeadamente o facto de não permitir a ligação de átomos, o facto da densidade eletrónica não decair exponencialmente e ainda o facto de que a densidade de carga no núcleo seria infinita [12].

Porém, apesar da energia ser calculada sem se contabilizar os efeitos de troca e correlação e da aproximação do funcional T_{TF} não ser precisa face ao valor verdadeiro, a abordagem deste modelo torna-se de uma importância elevada no panorama geral da evolução da DFT. Mesmo sendo anterior aos importantes teoremas de Hohenberg e Kohn (abordados na secção anterior), este modelo foi o primeiro a utilizar apenas a densidade eletrónica como ferramenta para o cálculo de energia de um sistema, sem qualquer necessidade de recorrer à função de onda [12].

A partir dos trabalhos de Thomas-Fermi, seguiram-se algumas evoluções como a introdução de um termo de troca por Slater a partir da teoria de aproximação de HF (discutida anteriormente), ou ainda a

aproximação de Von-Weisäcker, que adiciona um termo à expressão da equação 3.4.1.2 que contabiliza um gradiente de densidades chegando assim a resultados satisfatórios na aproximação de E_0 para sistemas de um máximo de dois elétrons [12], [34].

No entanto, nem o modelo de Thomas-Fermi nem os melhoramentos referidos apresentavam bons resultados para sistemas mais complexos, pelo que várias tentativas foram levadas a cabo para se encontrar um funcional correto e eficaz para o termo cinético $T[\rho]$. Porém, mesmo atualmente, este continua a ser um dos desafios da DFT [34].

3.4.2 Equações de Kohn-Sham e a Aproximação ao Funcional de $E_{xc}[\rho]$

De forma a clarificar a abordagem de Kohn-Sham, devem ser expostos alguns conceitos.

É de salientar que os elétrons são fermiões e, como tal, os estados não degenerados de um sistema fictício de fermiões que não interatuam podem ser representados por funções de onda constituídas por determinantes de Slater. O sistema que não interatua é considerado um sistema de referência descrito por um hamiltoniano ao qual é introduzido um potencial local definido por V_{KS} , tal como representado na equação 3.4.2.1 [11], [12], [35].

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (3.4.2.1)$$

Desta forma, uma vez que o hamiltoniano representa um sistema sem interações, o seu estado fundamental pode ser representado por um determinante de Slater onde as orbitais de *spin* são determinadas por um operador de Fock (\hat{f}_{KS}), tal como representado na equação 3.4.2.2, à semelhança da aproximação de HF, descrita na secção 3.1 [11], [12], [35].

$$\hat{f}_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (3.4.2.2)$$

\hat{f}_{KS} encontra-se descrito na equação 3.4.2.3 [11], [12], [35].

$$\hat{f}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \quad (3.4.2.3)$$

Assim, o desafio passa pela escolha acertada de um potencial externo (V_s) de forma a que a densidade resultante iguale a densidade eletrónica para o estado fundamental de um sistema de elétrons que interatuem. Esta densidade é dada pela equação 3.4.2.4 [11], [12], [35].

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (3.4.2.4)$$

Nesta, o termo relevante corresponde ao somatório dos módulos das orbitais de KS ao quadrado.

Posto isto, a abordagem de Kohn-Sham começou por dar a entender que uma vez não conseguido um funcional explícito capaz de descrever a energia cinética dos sistemas, poderia contabilizar-se esta componente através de um funcional $T_s[\rho]$, representado na equação 3.4.2.5, para um sistema de eletrões que não interatuam entre si mas com a mesma densidade eletrónica [11], [12], [35].

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (3.4.2.5)$$

Nesta equação, a energia cinética do sistema sem interação é obtida como produto das densidades orbitais. Porém, e como expõem Koch e Holthausen muito bem, a energia cinética de um sistema de eletrões sem interação não é de forma alguma igual à energia do mesmo sistema com interação, ainda que, como referido anteriormente, ambos os sistemas partilhem a mesma densidade eletrónica [11], [12], [35].

Assim sendo, no método de Kohn-Sham $F[\rho(\vec{r})]$ é definido como na equação 3.4.2.6 [11], [12], [35].

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.4.2.6)$$

A componente nova, denominada de energia de correlação e troca ($E_{xc}[\rho]$), encontra-se representada na equação 3.4.2.7 [11], [12], [35].

$$E_{xc}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{ncI}[\rho] \quad (3.4.2.7)$$

Na equação 3.4.2.7, o termo $T_c[\rho]$ consiste na parte residual da energia cinética, salientando-se que a expressão de energia de correlação e troca apresenta duas componentes, e ambas relativas a termos desconhecidos. Por outras palavras, a energia de correlação e troca é um termo que representa as correções devidas ao facto de a energia cinética contabilizada não ter em conta um sistema de interação e ainda ao facto que a energia potencial contabilizada ter em conta um termo de repulsão eletrão-eletrão clássico, daí a necessidade de um termo de correção desta auto interação, representada por $E_{ncI}[\rho]$ [11], [12], [35].

A energia de um sistema que não interatua entre si deve-se à componente da energia cinética aliada à componente da energia resultante de interação com um potencial externo. Desta forma, se a energia total de um sistema é um funcional da densidade eletrónica, então, da mesma forma, a interação com um potencial externo e a componente T_s são ambos funcionais dessa mesma densidade eletrónica. Porém, a energia T_s é descrita, como referido na equação 3.4.2.1, em termos de orbitais, o que mantém a questão de

como é que estas orbitais para um sistema fictício de referência podem ser determinadas, ou, dito de uma forma diferente, como é que se pode determinar o potencial externo de forma a obter um determinante de Slater que defina o caracterizado pela mesma densidade eletrónica que o sistema real [11], [12], [35].

A resposta, conseguida por Kohn e Sham, consiste em reescrever a energia de um sistema com interação real através da dependência orbital de cada termo, tal como representado na equação 3.4.2.8 [11], [12], [35].

$$\begin{aligned}
E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \Leftrightarrow \\
\Leftrightarrow E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne} \rho(\vec{r}) dr \Leftrightarrow \\
\Leftrightarrow E[\rho(\vec{r})] &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] - \\
&\quad \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 \quad \text{(3.4.2.8)}
\end{aligned}$$

Da análise da equação anterior, o termo sem uma determinação explícita é, de facto, o termo de correlação e troca E_{XC} . Assim, Kohn e Sham aplicam o princípio variacional de forma a minimizar a energia. No entanto, para tal, as orbitais (φ_j) têm de obedecer a critérios, que se encontram na equação 3.4.2.9 [11], [12], [35].

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad \text{(3.4.2.9)}$$

Denote-se que o termo dentro de parêntesis retos é equivalente à expressão da equação de uma partícula de um sistema de referência que não interatua, descrito na equação 3.4.2.4, fazendo corresponder V_{eff} ao termo anterior de V_S . Desta forma, faz-se corresponder a igualdade da equação 3.4.2.10 [11], [12], [35].

$$V_S(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad \text{(3.4.2.10)}$$

Porém, o termo V_{XC} , que corresponde ao potencial de troca e correlação resultante do termo E_{XC} , não é passível de ser expresso de uma forma correta uma vez que não se tem conhecimento de uma forma correta de expressar E_{XC} . Assim, Kohn e Sham definiram-no como um funcional derivado de E_{XC} em função da densidade eletrónica, tal como representa a equação 3.4.2.11 [11], [12], [35].

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad \text{(3.4.2.11)}$$

Note-se que ao conhecer os termos da equação 3.4.2.10, é possível descobrir V_S e, como tal, seria possível determinar as orbitais, expressas nas equações de uma partícula representadas na equação 3.4.2.4 e, por sua vez, determinar a energia do estado fundamental representado na equação 3.4.2.8, que representa a forma expandida da equação 3.4.2.6 [11], [12], [35].

Claro está que ao conhecer V_{XC} e E_{XC} obter-se-ia a energia exata de um sistema. No entanto, deve ser salientado que ao contrário dos métodos variacionais baseados na função de onda, como o modelo da aproximação de HF, que contém aproximações desde o início, a abordagem de Kohn-Sham é em princípio exata, uma vez que as aproximações só são contabilizadas ao estipular um valor para o funcional E_{XC} , sendo que este é o desafio da DFT atual, conseguir melhores aproximações para este funcional [11], [12], [35].

3.5 Aproximações para o Funcional de Correlação e Troca

Como referido anteriormente, durante a abordagem de Kohn-Sham ao cálculo da energia eletrónica, apenas se desconhece o valor correspondente ao funcional de correlação e troca, constituído pela parte não clássica de interação entre eletrões e a sua correção, bem como pela componente de energia cinética que não é abordada pelo facto de se considerar um sistema fictício sem interação [11], [33].

Ora, a teoria é tão boa quanto a aproximação ao valor correto deste funcional E_{XC} . Assim, ao longo dos últimos anos de investigação várias tentativas foram levadas a cabo, sendo que não existe uma forma sistemática de desenvolver esta aproximação. Deste modo, é importante referir conceitos como a aproximação de densidade local (LDA), que tem como base um sistema de gás de eletrões e que representa a base por trás da maioria dos funcionais atuais, ou ainda a aproximação de gradientes generalizada ou os funcionais híbridos [11], [12], [33].

3.5.1. Aproximação da Densidade Local (LDA)

Como referido anteriormente, a abordagem de Kohn e Sham conseguiu separar a componente desconhecida num único termo, o termo de $E_{XC}[\rho]$. A teoria de LDA tem como base um gás de eletrões uniforme onde as partículas interagem com repulsão coulombiana. No entanto, a estabilidade de um sistema que contabiliza apenas repulsão eletrónica é muito baixa, pelo que são adicionadas cargas positivas como *background* de forma a tornar o conjunto neutro [11], [38], [39].

Consideremos um sistema real com interação como constituído localmente por um somatório de um determinado número de sistemas homogéneos. Nestes sistemas homogéneos, por sua vez, é possível obter a energia de troca e correlação por eletrão (ϵ_{XC}^h). Logicamente, a E_{XC} aproximada de um sistema total, por sua vez, é obtida através de um somatório das ϵ_{XC}^h , tal como a equação 3.5.1.1 descreve [11], [38].

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^h(\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad (3.5.1.1)$$

Pode reescrever-se a equação 3.5.1.1 como representado na equação 3.5.1.2 [11], [38].

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}^h(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{XC}^h}{\delta \rho} \quad (3.5.1.2)$$

Ora, tal como o nome de correlação e troca sugere, a energia por eletrão pode ser separada em duas componentes, respetivamente troca e correlação, tal como indica a equação 3.5.1.3 [11], [38].

$$\varepsilon_{XC}^h = \varepsilon_X^h + \varepsilon_C^h \quad (3.5.1.3)$$

A primeira parte do segundo termo da equação que corresponde à contribuição de troca pode ser calculada analiticamente através da expressão da equação 3.5.1.4 [11], [38].

$$\varepsilon_X^h(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.5.1.4)$$

Já o termo de correlação apresenta uma dificuldade acrescida, e uma vez que não pode ser descrito por uma equação analítica, foi alvo de diversas aproximações. Porém, a mais precisa é a aproximação que recorre a cálculos de Monte Carlo. Os primeiros a realizar estes cálculos para um gás homogéneo de eletrões com interação foram Ceperley e Adler, que conseguiram através de um conjunto de densidades diferentes obter diferentes valores de energia de correlação por eletrão em função de diferentes valores de r_s , onde este último se encontra representado pela equação 3.5.1.5 [11], [38].

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.5.1.5)$$

Porém, a função de r_s tem de ser capaz de reproduzir valores de energia de correlação para todos os valores possíveis de r_s . Desta forma, têm sido várias as propostas de novas funções de r_s ao longo dos anos [11], [38].

De uma forma geral, seria de esperar que a LDA funcionasse apenas para sistemas onde a densidade eletrónica fosse constante. Porém, os resultados para situações contrárias são notavelmente precisos [11], [12], [38].

Segundo Pedroza, um bom exemplo é o valor de energias de ligação em sistemas moleculares, que diferem de valores experimentais na ordem de apenas 1 eV. No entanto, os valores teóricos para as frequências de vibração são diferentes dos experimentais na ordem dos 20%, e os limites de dissociação de moléculas são obtidos de forma incorreta [12].

Desta forma, surgem assim aproximações que tentam contabilizar a dependência com gradientes de densidade eletrónica de modo a que seja possível obter resultados precisos para sistemas que não apresentem uma homogeneidade constante em termos de ρ [11], [12], [38].

3.5.2. Aproximações de Gradiente Generalizado (GGA)

A DFT apenas começou a ser contabilizada para os cálculos de química computacional quando se desenvolveram as primeiras extensões das aproximações de densidade local, na década de 80 do século XX. Até então, a única aproximação de E_{XC} era de facto atribuída à LDA e, como tal, era aplicada apenas à física do estado sólido [11].

Assim sendo, surgiram os funcionais que se inserem na classe das aproximações de Gradiente Generalizado (GGA), caracteristicamente denominados de *ab initio* ou híbridos e, representados numa forma geral pela equação 3.5.2.1 [11], [40], [41], [42].

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (3.5.2.1)$$

Nesta, salienta-se que f é dependente dos gradientes de densidade [11].

De uma forma geral a energia de correlação e troca das aproximações de gradiente generalizado é dividida em duas componentes, a de troca e a de correlação, respetivamente indicadas na equação 3.5.2.2 [11], [40], [41].

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (3.5.2.2)$$

A componente de troca é reescrita recorrendo à teoria LDA, tal como indica a equação 3.5.2.3 [11], [40], [41].

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_\sigma \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.5.2.3)$$

Na equação anterior, F representa uma função de gradiente de densidade reduzida para um *spin* σ , representado pela equação 3.5.2.4 [11], [40], [41].

$$s_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \quad (3.5.2.4)$$

Este valor de *spin* (σ) é como que um parâmetro de caracterização de heterogeneidade local de um meio ou, por outras palavras, de um meio não homogéneo. Salienta-se que num meio homogéneo, *spin* corresponde a zero em qualquer local de densidade. Este parâmetro assume valores altos para gradientes altos, ou zonas de baixa densidade afastadas do núcleo, e assume valores baixos correspondentes a baixos gradientes, por exemplo zonas de ligação [11], [40], [41].

Quanto à função F propriamente dita, existem duas classes de GGA distintas. A primeira delas tem por base um funcional de troca desenvolvido por Becke em 1988. A segunda utiliza funcionais que tomam a função F como uma função racional do gradiente de densidade reduzido [11], [40], [41].

O funcional de Becke que serve de base à primeira classe de GGA referida encontra-se representado na equação 3.5.2.5 [11], [40], [41].

$$F^B = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1+6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}} \quad (3.5.2.5)$$

Nesta equação, β representa um parâmetro empírico determinado através das conhecidas energias de troca do gás hélio em função de r_s . Desde aí, foram ainda desenvolvidos outros funcionais, tais como o PW91 (correspondentes aos trabalhos de Perdew, de 1991, e de Burke, Perdew e Wang, de 1998), ou ainda o CAM(A) e CAM(B), estes dois últimos desenvolvidos por Laming, Themath e Handy em 1993.

Por outro lado, a segunda classe de funcionais de troca de GGA tem como base os funcionais de Becke de 1986 (B86), os funcionais de Lacks e Gordon de 1993 (LG), o funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof de 1996 (PBE), ou o de Perdew de 1986 (P86), encontrando-se este último representado na equação 3.5.2.6 [11], [40], [41].

$$F^{P86} = \left(1 + 1.296 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}}\right)^2 + 14 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}}\right)^4 + 0.2 \left(\frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}}\right)^6\right)^{1/15} \quad (3.5.2.6)$$

Quanto aos funcionais mais proeminentes e correspondentes à componente de correlação, as suas expressões analíticas são mais complexas ainda que as de troca. Assim sendo, os mais relevantes são:

– O funcional de Perdew de 1986 (P86), que apresenta um parâmetro semi-empírico com base na energia de correlação do átomo de néon, mais tarde reescrito pelos trabalhos do seu autor juntamente com Wang, em 1991 (PW91) [11], [40], [41];

– O funcional de Lee, Yang e Parr, de 1988 (LYP), que é por si só um funcional bastante interessante pois serve de base a alguns muito utilizados atualmente, uma vez que não é baseado num gás de elétrons uniforme, mas sim derivado de uma expressão correspondente à energia de correlação do átomo de hélio. Esta energia é precisa e tem a sua base numa função de onda de correlação definida por Colle e Salvetti, em 1975. Este funcional apresenta um parâmetro empírico e destaca-se dos outros funcionais característicos de GGA pois utiliza componentes locais [11], [40], [41].

Deve salientar-se que apesar de qualquer funcional de troca abordado se poder combinar com qualquer funcional de correlação, não são todas as combinações que se encontram em uso. Os mais usados são o funcional de troca de Becke (B), combinado ora com o de Perdew de 1986 (BP86), ora com o de Lee, Yang e Parr (BLYP) [11], [40], [41].

3.5.3. Funcionais Híbridos

Como referido anteriormente, obter um valor correto, ou o melhor possível, para o funcional de correlação e troca E_{XC} é, efetivamente, o desafio da DFT. Porém, como vimos anteriormente na equação 3.5.2.2, este é composto por uma componente de troca somada a uma componente de correlação [11], [43].

O valor da energia de troca de um determinante de Slater pode ser calculado de forma exata, através da equação 3.1.9 [11], [43]. Assim sendo, o funcional de correlação e troca pode ser aproximado contabilizando esse valor para a energia de troca, mantendo apenas o valor para a energia de correlação desconhecido (sendo que este não consta da teoria de HF), tal como indica a equação 3.5.3.1 [11], [43].

$$E_{XC} = E_X^{\text{exact}} + E_C^{\text{KS}} \quad (3.5.3.1)$$

No que diz respeito a átomos, a dinâmica da equação 3.5.3.1 apresenta bons resultados. Porém, quando este princípio é aplicado a moléculas não funciona tão bem, uma vez que o erro associado ronda a ordem das 32 kcal.mol⁻¹. Por outro lado, nos funcionais onde se contabilizam aproximações ora para a componente de troca ora para a componente de correlação o erro associado ronda o valor de 7 kcal.mol⁻¹ [11], [43].

No entanto, em 1999 Becke expôs uma contribuição de troca exata. A teoria fica definida pela equação 3.5.3.2 [11], [12], [43].

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{\text{ncI}}^\lambda d\lambda \quad (3.5.3.2)$$

A equação 3.5.3.2 consta de uma integração de um λ dependente da energia potencial de correlação e troca. No fundo, este corresponde à contribuição não clássica da interação elétron-elétron para diferentes valores de λ [11], [12], [43].

Um sistema livre de interação corresponde a um $\lambda = 0$ e, como tal, depende apenas da componente de troca, não apresentando correlação. Por outro lado, um $\lambda = 1$ corresponde a um sistema de interação e a contribuição não clássica possui ambos os termos, o termo de troca e o termo de correlação [11], [12], [43].

Uma vez que os valores para λ entre 0 e 1 não são triviais, são necessárias aproximações para se resolver a equação 3.5.3.2. Como tal, a melhor forma de o fazer é assumir o termo de contribuições não clássicas E_{ncl}^λ como uma função linear, como expõe a equação 3.5.3.3 [11], [12], [43].

$$E_{\text{XC}}^{\text{HH}} = \frac{1}{2} E_{\text{XC}}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{\text{XC}}^{\lambda=1} \quad (3.5.3.3)$$

O segundo termo da equação, que representa $\lambda = 1$, corresponde a uma junção do funcional de troca exato referido anteriormente e do funcional de troca e correlação introduzido por Becke em 1993. Apesar de obter resultados positivos, Becke apenas promoveu uma extensão da equação 3.5.3.3 utilizando coeficientes semi-empíricos, o que se encontra representado na equação 3.5.3.4 [11], [12], [43].

$$E_{\text{XC}}^{\text{B3}} = E_{\text{XC}}^{\text{LSD}} + a(E_{\text{XC}}^{\lambda=0} - E_{\text{X}}^{\text{LSD}}) + bE_{\text{X}}^{\text{B}} + cE_{\text{C}}^{\text{PW91}} \quad (3.5.3.4)$$

O coeficiente a determina a quantidade do funcional de troca exato, enquanto os coeficientes b e c representam a quantidade representante das correções dos gradientes de troca e correlação de LDA. Estes parâmetros semi-empíricos foram escolhidos de modo a que as energias de atomização, ionização e energias totais fossem reproduzidas de forma precisa.

Os funcionais desta classe são então denominados de híbridos, uma vez que apresentam uma certa quantidade de troca exata (resultante do método HF) e outra quantidade resultante de um funcional de troca puro [11], [12], [43].

Um dos funcionais híbridos mais utilizados e com maior sucesso corresponde ao funcional B3LYP, de 1994, bastante semelhante à equação 3.5.3.4, com a exceção que o funcional de correlação PW91 é alterado por um funcional LYP. Os valores de coeficientes são os mesmos estipulados por Becke anteriormente ($a = 0,20$; $b = 0,72$; $c = 0,81$), e a expressão para a energia de correlação é dada pela equação 3.5.3.5 [11], [43].

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD} \quad (3.5.3.5)$$

Outros funcionais foram sendo desenvolvidos, tais como o funcional de Becke, em 1996 (B1B95), descrito na equação 3.5.3.5, onde os parâmetros foram reduzidos para apenas um, sendo a contribuição de troca exata definida pelo coeficiente a , como 0,28, e o funcional puro, representado por E_{XC}^{DFT} , como uma mistura da troca padrão de Becke (B) e de um novo funcional de correlação Becke de 1995 (B95). Tem-se assim a equação 3.5.3.6 [11], [43].

$$E_{XC}^{B1} = E_{XC}^{DFT} + a(E_X^{\lambda=0} - E_{XC}^{DFT}) \quad (3.5.3.6)$$

No entanto, este funcional apresenta uma dependência muito grande de densidade de energia cinética além da dependência da densidade e do seu gradiente. Desta forma, a sua inserção em programas computacionais revela-se bastante complicada. Mais tarde, em 1997, Becke (B97) introduz um novo funcional de correlação e troca com diversas componentes (duas componentes de troca, duas componentes de correlação e duas componentes de troca exata HF), descrito na equação 3.5.3.7 [11], [43].

$$E_{XC}^{B97} = E_X^{\alpha\alpha} + E_X^{\beta\beta} + E_C^{\alpha\alpha} + E_C^{\beta\beta} + E_C^{\alpha\beta} + c_X^{HF}E_X^{HF} \quad (3.5.3.7)$$

Cada um dos componentes do segundo termo da equação 3.5.3.7, com exceção dos componentes de HF, foram expressos em forma de potência de segunda ordem e com erros absolutos de atomização na ordem de 1,8 kcal.mol⁻¹. Tal como demonstrado por Becke, este tipo de precisão é talvez melhor do que se consegue com um funcional de correção de gradiente (GGA) convencional para correlação e troca aliado a uma quantidade precisa de troca exata ($\lambda = 0$) [11], [43].

3.6. Correção Empírica para Energia de Dispersão

Atualmente, um dos métodos de cálculo de estruturas eletrônicas mais utilizado em química quântica é a DFT de Kohn-Sham (KS-DFT). A relação entre a elevada precisão das propriedades ou otimizações de várias moléculas e os “custos” computacionais são uma das razões que elevam a metodologia no domínio da investigação atual [44]–[46].

Porém, mesmo alguns dos funcionais mais precisos desta metodologia falham na descrição de correlações entre elétrons de “longo” alcance, ou por outras palavras, na contabilização para o cálculo da energia das conhecidas forças de dispersão ou van der Waals [44]–[46].

Esta situação tem vindo a ser estudada e investigada no domínio da química quântica culminando na DFT-D (Teoria do Funcional da Densidade com Correção Empírica de Dispersão, ou *Dispersion Density Functional Theory*), que adiciona uma correção empírica referente a estas interações à já existente DFT e cujos resultados têm sido promissores nos mais diversos sistemas [44]–[46].

O problema da dispersão tem sido abordado sob três pontos de vista distintos. O primeiro trata de funcionais convencionais no domínio dos funcionais de aproximação de gradiente generalizado (GGA), referido anteriormente. O segundo, funcionais de correlação especiais ou métodos de DFT baseados em orbitais. O terceiro consiste numa mistura de mecânica molecular de DFT com esquemas híbridos de base [44]–[46].

Dos três grupos enunciados, interessa discutir para efeitos desta dissertação o grupo de mecânica molecular de DFT com esquemas híbridos de base. Dentro deste domínio, a falta de descrição de problemas de dispersão referidos na DFT é contrariada pela já referida correção empírica de dispersão que adiciona dois termos aos funcionais já existentes, revelando uma descrição realista se for tida em conta uma análise assintótica do problema [11], [44]–[46].

Desde a década de 70 do século XX, e ainda no contexto da teoria de HF, que se opta por contabilizar interações de dispersão de uma forma clássica aliada a uma abordagem total quântica (como referido no subcapítulo 3.1). Porém, a evolução da investigação nesta área deixou este esquema “híbrido” de lado, tendo sido rebuscado mais tarde como aumento da problemática nesta direção por parte da metodologia de DFT [11], [44]–[46].

Assim sendo, foi sugerida a introdução de um fator de correção empírico à DFT, que é o mais simples possível e permite cálculos simples de gradientes de energia durante otimizações de geometria, sendo aplicado facilmente aos funcionais até aqui referidos [44]–[46].

Pelo seguimento da metodologia da DFT corrigida com fator de dispersão, tem-se que a energia total é dada pela soma entre a energia calculada pelo método de KS-DFT e um fator de dispersão, tal como indica a equação 3.6.1 [44]–[46].

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{KS-DFT}} + E_{\text{D}} \quad (3.6.1)$$

Tendo em conta a equação anterior, o fator empírico de dispersão corresponde ao descrito pela equação 3.6.2 [44]–[46].

$$E_{\text{D}} = -S_6 \times \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{\text{at}}-1} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(R_{ij}) \quad (3.6.2)$$

Da equação 3.6.2 denota-se que os termos N_{at} e C_6^{ij} correspondem ao número de átomos de um sistema e ao coeficiente de dispersão para o par de átomos (ij), respetivamente. Quanto ao parâmetro S_6 , esse corresponde a um fator de escala global, sendo que R_{ij} corresponde a uma distância interatômica [44]–[46].

Além dos parâmetros referidos, e de modo a evitar efeitos de dupla contabilização de correlação eletrónica, é necessária a utilização de uma função *damped* (função sinusoidal cuja amplitude se aproxima de zero com o aumento do tempo), representada por f_{dmp} e descrita na equação 3.6.3 [44]–[46].

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(\frac{R_{ij}}{R_\gamma} - 1)}} \quad (3.6.3)$$

Nesta, R_γ é a soma dos raios de van der Waals do sistema no estado fundamental [44]–[46].

Quanto ao coeficiente de dispersão dos pares atômicos, é aplicada a simples forma geométrica descrita na equação 3.6.4 [44]–[46].

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (3.6.4)$$

De modo a demonstrar a precisão da DFT-D, seguem-se dois exemplos pertinentes, ora entre os funcionais alterados com a correção de dispersão face aos valores de referência, ora entre os resultados obtidos por esses funcionais face aos mesmos sem as correções de dispersão [44]–[46].

Um dos casos a referir é o da energia de interação entre dímeros de benzeno. Neste caso, o valor de referência para o ΔE de dimerização do benzeno é de $-11.46 \text{ kJ.mol}^{-1}$, sendo que os valores estimados com os funcionais B97-D e BLYP-D correspondem, respetivamente, a $-12.26 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $-11.55 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Isto significa que os valores calculados com os funcionais de DFT-D são, efetivamente, de uma precisão bastante satisfatória [44]–[46].

Outro dos casos com alguma relevância nesta dissertação corresponde à energia de dissociação do dímero de antraceno. Esta molécula fotodimeriza através de uma reação reversível formando um polímero policíclico a partir de dois monómeros (sistema este abordado na secção 2.1). Os estudos teóricos em torno deste sistema servem aqui a título de demonstração de precisão de funcionais corrigidos com fatores de dispersão, sendo utilizado como termo de comparação a referência teórica mais precisa que se encontra na tabela 3.6.1, em comparação com vários funcionais de DFT e DFT-D [44]–[46].

Tabela 3.6.1 – Comparação de energias de dissociação de dímeros de antraceno ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculadas por funcionais de DFT e DFT-D face ao valor teórico de referência obtido por métodos baseados em quântica de Monte Carlo com *Clusters* Acoplados [45].

Funcional	Energia de Dissociação D_e ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Valor de Referência	$38,00 \pm 13$
B3LYP	- 107,95
BLYP	- 147,70
B97-D	- 30,12
BLYP-D	- 38,07

Os valores obtidos por B3LYP e BLYP apresentam um erro absurdo, além de um sinal contrário na energia de dissociação ($D_e < 0$). No entanto, embora os valores calculados com os funcionais B97-D e BLYP-D estejam mais perto do valor de referência, o sinal também é contrário ($D_e < 0$), o que, segundo Grimme *et al*, se deve sobretudo ao facto de existir uma descrição incorreta das transformações σ - π , e energias de aromatização associadas à reação [45], [47].

Assim sendo, apesar da DFT-D conseguir apenas cobrir as interações de dispersão de longo alcance, não contabilizando as interações de dispersão de médio alcance que contribuem fortemente para a reação, este estudo serve para evidenciar a importância da adição de critérios de dispersão aos funcionais de DFT. De futuro, é necessário melhorar este modelo de DFT-D, independente de orbitais [44]–[46].

Desta forma, é seguro afirmar que as correções de dispersão são essenciais à teoria de DFT de Kohn-Sham quando aplicada à grande maioria de problemas químicos, tendo em conta que os vários funcionais de DFT não contabilizam as interações de dispersão e que uma correta descrição de interações intra e intermoleculares exige uma contabilização de todos os processos físicos básicos (interações de troca e repulsão, interações eletrostáticas e interações de dispersão) [44]–[46].

Assim, a abordagem de Grimme *et al*, é relativamente simples, baseando-se na adição de potenciais C_6 e R^{-6} à energia resultante dos funcionais, o que não passa de uma correção empírica, mas que tem demonstrado efeitos positivos nos valores teóricos calculados para os mais diversos sistemas, sendo que estes se aproximam bastante dos valores de referência para a energia, especialmente com a utilização de funcionais corrigidos como o B97-D ou BLYP-D, como referido anteriormente [44]–[46].

No âmbito desta dissertação, importa talvez referir que no domínio de elevados sistemas insaturados, como o caso de nanotubos de carbono, estas correções de dispersão podem ter alguma dificuldade de contabilização das interações totais, uma vez que todo o sistema apresenta um elevado número de polarizações de fragmentos. Porém, não tem sido necessário, face aos resultados satisfatórios dos testes feitos nos últimos anos, tornar o modelo mais complexo com termos de correção mais sensíveis [44]–[46]. Por último, as contribuições das interações de dispersão devem ser realmente tidas em consideração quando se efetuam estudos teóricos moleculares, uma vez que quanto maior é o tamanho das moléculas

em estudo, maior é a influência destas interações face ao impacto das interações de troca e repulsão [44]–[46].

3.7. Funções de Bases

Os conjuntos de bases consistem em conjuntos de funções que permitem representar uma função complexa e arbitrária (orbital molecular) através de uma estrutura algébrica (combinação linear) de funções mais simples [11], [48], [49].

3.7.1. Combinações Lineares de Orbitais Atômicas (LCAO)

Durante o ano de 1951, Roothaan desenvolveu uma forma inspirada no quadro da metodologia de HF de expandir linearmente as orbitais atômicas de hidrogénio, denominada como combinação linear de orbitais atômicas (LCAO). Esta metodologia tem sido utilizada como base de quase todas as aplicações de DFT de KS permitindo a expansão linear das orbitais moleculares [11], [49].

O método é utilizado em quase todas as aplicações da Teoria do Funcional de Densidade de Kohn-Sham, e vem permitir uma forma mais eficiente de resolver a equação 3.4.2.4 e as suas envolventes discutidas anteriormente [11], [49].

O método LCAO introduz um conjunto de funções base L predefinidas, representadas por η_μ , expandido linearmente as orbitais de KS, representadas por φ_i , tal como na equação 3.7.1.1 [11], [49].

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu \quad (3.7.1.1)$$

Para que o conjunto η_μ fosse completo e todas as orbitais φ_i pudessem ser representadas pela equação 3.7.1.1 então L teria de ser igual a ∞ . Porém, isto seria impraticável e, como tal, L é finito e definido de forma que as aproximações das orbitais sejam o mais precisas possível.

Desta forma, as orbitais passam a ser expressas como combinações lineares de funções base de um eletrão, sendo que ao invés das equações complexas não lineares se obtém um problema então linear, cujo coeficiente $c_{\mu i}$ passa a ser a única variável.

Desta forma, ao substituir a equação 3.7.1.1 na equação 3.4.2.4 tem-se a equação 3.7.1.2 [11], [48], [49].

$$\hat{f}^{KS}(\vec{r}_1) \sum_{v=1}^L c_{v i} \eta_v(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{v=1}^L c_{v i} \eta_v(\vec{r}_1) \quad (3.7.1.2)$$

As equações denominadas de equações L são obtidas quando se multiplica a equação 3.7.1.2 por uma função base aleatória η_μ e se integra sobre o espaço. Assim, obtém-se a equação 3.7.1.3 [11], [48], [49].

$$\sum_{v=1}^L c_{vi} \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \hat{f}^{KS}(\vec{r}_1) \eta_v(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \varepsilon_i \sum_{v=1}^L c_{vi} \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \eta_v(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad \mathbf{1} \leq i \leq \mathbf{L} \quad (3.7.1.3)$$

Da primeira parte da equação 3.7.1.3 retira-se um termo ${}^{KS}F_{\mu v}$ e da segunda parte da equação retira-se o termo $S_{\mu v}$, que se encontram representados nas equações 3.7.1.4 e 3.7.1.5, respetivamente [11], [48], [49].

$$F_{\mu v}^{KS} = \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \hat{f}^{KS}(\vec{r}_1) \eta_v(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (3.7.1.4)$$

$$S_{\mu v} = \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \eta_v(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (3.7.1.5)$$

Os termos definidos nas equações 3.7.1.4 e 3.7.1.5 definem a matriz elemento de KS, simétrica ($M_{\mu v} = M_{v\mu}$) e de dimensão $L \times L$ [11], [48], [49].

Além da matriz elemento, é também de referir a matriz C (composta pelos vetores expansão e também de dimensão $L \times L$) e a matriz ε (que representa uma matriz diagonal para as orbitais de energia) [11], [48], [49].

Assim sendo, é possível reescrever a equação 3.7.1.3 tal como na equação matriz 3.7.1.6 [11], [48], [49].

$$F_{\mu v}^{KS} C = S C \varepsilon \quad (3.7.1.6)$$

Desta forma, o complexo problema não linear é facilmente programado através de álgebra linear [11], [48], [49].

3.7.2. Tipos de Funções Base

Foram sendo desenvolvidas inúmeras funções base respeitando as várias metodologias teóricas, inclusivamente metodologias variacionais de função de onda. Mais concretamente, a função de onda é construída com base em funções η_{μ} que expressam as orbitais χ_i . Desta forma, quanto maior o nível de cálculo desejado (por exemplo com a contabilização de correlação eletrónica), maior e mais complexa a função base necessária [11], [48]–[51].

Porém, do ponto de vista de Kohn-Sham, as orbitais não são a peça central para o cálculo de energia, mas sim uma forma de calcular $\rho(r)$, tal como se encontra representado na equação 3.7.2.1 [11], [48], [49].

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \quad (3.7.2.1)$$

De seguida apresentam-se os tipos de bases mais utilizadas atualmente na equação 3.7.1.1 referida anteriormente [11], [48], [49].

As metodologias variacionais com base em função de onda, tal como o método HF, recorrem a funções de base denominadas como Orbitais do Tipo Gaussiano (GTO), cuja forma geral se encontra descrita na equação 3.7.2.2 [11], [48], [49].

$$\eta^{\text{GTO}} = N x^1 y^m z^n \exp[-\alpha r^2] \quad (3.7.2.2)$$

Na equação anterior, N corresponde a um fator de normalização, α corresponde a um expoente orbital que dita se se está na presença de uma função compacta ou difusa (maior ou menor valor, respetivamente) e onde $L = 1 + m + n$, sendo que funções s pertencem a um $L = 0$, funções p a um $L = 1$ e funções d a um $L = 2$ [11].

Por outro lado, tem-se as Orbitais do Tipo de Slater (STO), cuja expressão padrão se encontra representada na equação 3.7.2.3 [11].

$$\eta^{\text{STO}} = N r^{n-1} \exp[-\zeta r] Y_{lm}(\Phi, \phi) \quad (3.7.2.3)$$

Nesta equação, n corresponde ao número quântico principal, ζ ao expoente orbital e Y_{lm} à parte angular da função descrita pelos harmónicos esféricos. Estas funções base são importantes na medida que exibem um comportamento correto quando r tende para 0 e o comportamento correto nas regiões em que r tende para ∞ [11].

Outro conjunto de bases interessante é o conjunto formado por GTO contraídas ou Funções Gaussianas Primitivas (CGF) onde várias funções Gaussianas primitivas se juntam de modo a formar uma combinação linear fixa, e cuja representação se encontra na equação 3.7.2.4 [11].

$$\eta_{\tau}^{\text{CGF}} = d_{\text{at}} \eta^{\text{GTO}} \quad (3.7.2.4)$$

Na equação 3.7.2.4, d_{at} corresponde a um coeficiente de contração que pode ser escolhido de modo a que a base CGF se assemelhe a uma função STO [11].

Existem ainda as funções numéricas, onde as funções base η_{μ} são representadas numericamente e surgem como produto de uma resolução numérica para as equações atómicas de KS com o correspondente funcional de correlação e troca aproximado. É de salientar que dos conjuntos de funções bases numéricas resultam energias exatas (dentro de um funcional) para fragmentos atómicos, mas na resolução das integrais das funções base recorre-se apenas a técnicas numéricas [11].

3.7.3. Categorias de Funções Base

Independentemente de se usar GTO, STO ou conjuntos de base numéricas, existem certas categorias de funções que podem caracterizar a qualidade de um conjunto de bases, tais como o conjunto mínimo, o conjunto de bases de valência dividida ou o conjunto de bases de valência dividida polarizada [11], [49].

O conjunto mínimo corresponde à mais simples e também menos precisa expansão de orbitais moleculares que utiliza apenas uma função base para cada orbital atômica. No entanto, de uma forma geral apenas se podem contabilizar os resultados de uma forma meramente qualitativa.

Um exemplo desta categoria é a STO-3G, onde três funções primitivas se combinam numa única CGF [11], [49].

Por outro lado, tem-se o conjunto de bases de valência duplicadas (ou dupla zeta), onde o conjunto de bases duplica e cada orbital passa a ser representada por duas funções com diferentes expoentes para cada orbital. Posto isto, e uma vez que as mudanças eletrônicas na função de onda se dão ao nível do espaço de valência, é compreensível que se tratem os eletrões de cerne com bases pertencentes à categoria de base mínima e que apenas se tratem os eletrões de valência com bases de valência duplicada [11], [49].

Alguns exemplos são os conjuntos de funções gaussianas, 3-21G ou 6-31G desenvolvidos por Pople [11], [49].

A esta categoria de funções base, adiciona-se frequentemente funções de polarização, obtendo-se um conjunto de bases de valência duplicada e polarizadas. Estas funções de polarização permitem atingir um equilíbrio entre precisão e eficácia, isto graças ao seu elevado momento angular, maior do que o que os átomos ocupam, como por exemplo o tratamento de átomos de hidrogénio com funções p [11], [49].

Em termos de otimização é um aspeto importante pois ao serem permitidos planos nodais maiores do que as orbitais atômicas ocupadas, estas conseguem distorcer mais do que a simetria atômica original e adaptar-se a um ambiente molecular [11], [51], [52].

Um exemplo destes conjuntos é a base 6-31G (d, p), definida por Pople e composta pela base anterior 6-31G com uma função de polarização (d, p) [11], [51], [52].

Por último, tem-se ainda o conjunto de bases de zeta tripla ou maior, onde se adicionam várias funções de polarização ou de momento angular e se esperam resultados mais precisos [11].

Na tabela 3.7.3.1 encontra-se uma síntese das mais importantes categorias de bases, bem como alguns exemplos [11].

Tabela 3.7.3.1 – Resumo de algumas das categorias de funções base mais importantes.

Categorias de Conjuntos de Bases	Exemplos
Bases de Mínimos	STO-3G
Bases de Valência Duplicada	3-21G ou 6-21G
Bases de Valência Duplicada e Polarizadas	6-21G (d, p)
Bases de Tripla Zeta (ou superiores)	6-311G; 6-311G (d,p)

Quanto às bases em si, quanto maiores maior a sua precisão, tal como indica a figura 3.7.3.1.

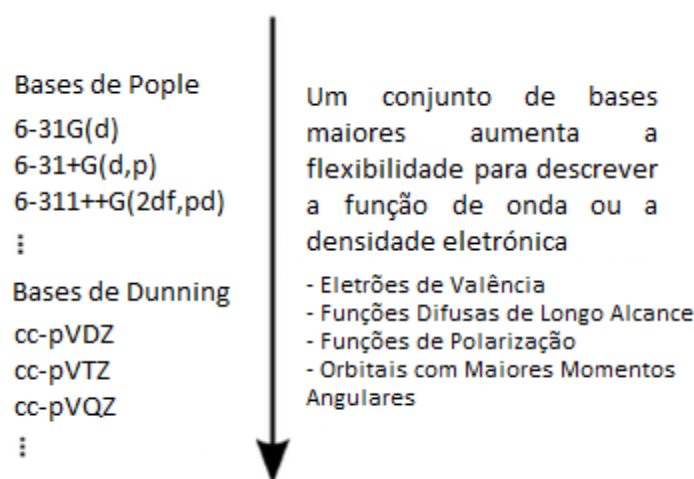


Figura 3.7.3.1 – Exemplos de conjuntos de bases de diferentes tamanhos. Adaptado de [52].

3.8. Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)

Apesar de ter sido referido anteriormente ao longo desta discussão que a DFT é uma metodologia com vista ao cálculo e caracterização da energia de um sistema fundamental, existem algumas formas de se calcular a energia de excitação desse mesmo sistema dentro dessa mesma metodologia. Um desses exemplos é a TD-DFT [11], [53].

De uma forma simplificada, a TD-DFT consiste na aplicação de um campo elétrico linear dependente do tempo a um sistema molecular, tal como o representado na equação 3.8.1 [11], [53].

$$E(t) = r \cos(\omega t) \quad (3.8.1)$$

Na equação anterior, r corresponde ao vetor posição, com componentes (x,y,z) , e ω à frequência do campo elétrico.

É desta forma possível obter um valor aproximado para a polarizabilidade dinâmica de um sistema, $\alpha(\omega)$ [11], [53].

Assim sendo, a polarizabilidade é dada em função da frequência $\alpha(\omega)$ que pode ser escrita como se encontra na equação 3.8.2 [53].

$$\alpha(\omega) = \sum_{i \neq 0}^{\text{estados}} \frac{|\langle \Psi_0 | r | \Psi_i \rangle|^2}{\omega - (E_i - E_0)} \quad (3.8.2)$$

Na equação anterior, o numerador corresponde ao momento dipolar de transição, enquanto o denominador corresponde à diferença entre a frequência e as energias de excitação [53].

Por sua vez, a polarizabilidade diverge quando o denominador tende para zero. Isto acontece quando o valor da frequência é igual ao valor da diferença entre o estado excitado (E_i) e o estado fundamental (E_0), o que corresponde a um polo em $\alpha(\omega)$ [53].

Desta forma, é possível sem recorrer às complexas funções de onda dos estados excitados determinar os polos e recolher informação das energias dos estados excitados [53].

4. Resultados

Tendo em vista o objetivo desta dissertação de se otimizar e estudar um sistema molecular fotoativo, neste caso o sistema de azobenzeno, é importante que, como ponto de partida, se consigam reproduzir os resultados da literatura. Partindo dos trabalhos de Crecca *et al*, foram feitos cálculos de otimização com DFT com o mesmo funcional e a mesma base utilizados por estes autores, B3LYP e 6-31G (d, p), respetivamente. Todos os cálculos efetuados para este fim foram feitos com recurso ao programa de estrutura eletrónica *gaussian 09* [54].

Desta forma, caracterizou-se o sistema propriamente dito e procedeu-se à construção de uma superfície de potencial do estado fundamental e do primeiro estado excitado, em conformidade com a literatura, de modo a facilitar a identificação correta da variação de energia ao longo das duas vias de isomerização, rotação e inversão (referidas mais à frente), e ainda o estado de transição destas conformações.

4.1 Superfície de Potencial do Sistema de Azobenzeno

As superfícies de potenciais de energia são importantes pois permitem a visualização direta da relação entre a geometria molecular e a energia potencial molecular de um sistema.

A molécula de azobenzeno pode ser caracterizada geometricamente sob diversos parâmetros, tais como os comprimentos de ligação, os ângulos de valência e os ângulos diedros, que afetam diretamente os átomos CNNC. Ao efetuar rotações na molécula, digamos entre a forma *cis* e a forma *trans* (figura 4.1.1), estes parâmetros sofrem alterações nos seus valores, o que resulta em valores de energia distintos para cada uma das estruturas intermediárias deste percurso reacional.

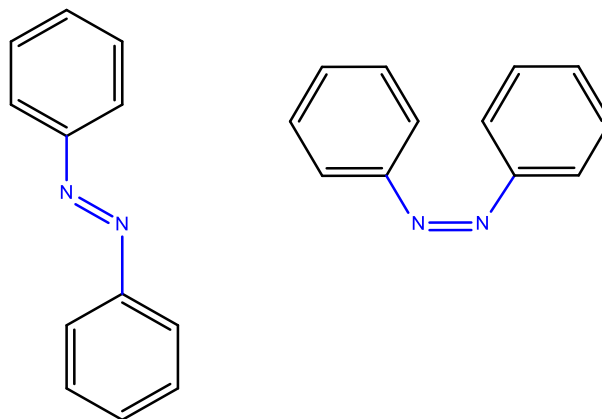


Figura 4.1.1 – Conformação *trans* (esquerda) e *cis* (direita) da molécula fotoativa de azobenzeno. A azul encontram-se os átomos CNNC, mais relevantes no caminho reacional entre os dois confómeros indicados.

O caminho para chegar à conformação *cis* a partir da conformação *trans* pode ser feito por uma de duas vias, ora por uma rotação, que sai fora do plano e envolve o ângulo diedro (CNNC), ou através de uma

inversão, dentro do mesmo plano, e que envolve um ângulo de valência (NNC), tal como sugere a figura 4.1.2 [54].

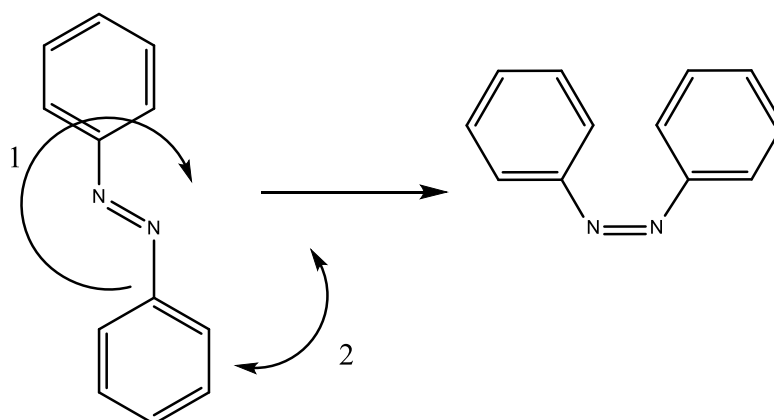


Figura 4.1.2 – Alteração de conformação entre os isômeros *trans* (esquerda) e *cis* (direita), através de uma via de rotação (1) ou de uma via de inversão (2) [54].

Posto isto, é justo assumir a importância da otimização de todas as estruturas moleculares de cada uma das duas vias reacionais referidas, de modo a obter o valor correto para se construir uma superfície de energia potencial deste sistema.

Desta forma, antes de se partir para um varrimento de todo o percurso de isomerização, efetuaram-se apenas as otimizações de ambos os isômeros (*cis* e *trans*) de modo a verificar se os parâmetros geométricos mais importantes resultantes (como os ângulos de valência e ângulos diedros) desta otimização estariam em conformidade com os valores da literatura para os dois isômeros (tabela 4.1.1).

Tabela 4.1.1 – Valores teóricos experimentais e da literatura [54] para parâmetros geométricos e energia dos conformémeros *cis* e *trans* com o funcional B3LYP e função de base 6-31G (d, p).

Conformação	NN (Å)	NNC (°)	CNNC (°)	CCNN (°)	ΔE (kJ.mol ⁻¹)
<i>trans</i>	1,2606	114,7989	180,0000	0,0000	0,0000
<i>cis</i>	1,2495	124,0612	9,7848	50,2926	61,8500
<i>trans</i> [54]	1,2610	114,8000	180,0000	0,0000	0,0000
<i>cis</i> [54]	1,2500	124,1000	9,8000	50,3000	63,5395

Após se obterem resultados otimizados em conformidade com a literatura para estes parâmetros (valores muito próximos para os valores calculados e valores da literatura), foi possível validar-se o uso do funcional B3LYP e da função base 6-31G (d, p) como meio para reproduzir a superfície de energia potencial descrita na bibliografia.

É possível verificar que as diferenças mais significativas se encontram no ângulo diedro CNNC (com 180° e aproximadamente $9,8^\circ$ para as conformações *trans* e *cis*, respetivamente), e nos valores energéticos, que diferem mais de $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre os dois conforméromos.

Assim sendo, elaborou-se a construção de uma superfície de potencial que se encontra representada na figura 4.1.3. Para tal, procedeu-se a otimizações individuais (com o mesmo funcional e a mesma base referidos) de cada estrutura intermédia fazendo variar o ângulo diedro de 0° a 220° , por intervalos de 20° , e o ângulo de valência de 80° a 178° , também por intervalos de 20° , excetuando o último que permaneceu a 178° de modo a facilitar a estabilidade química dos anéis aromáticos (ver anexo 1).

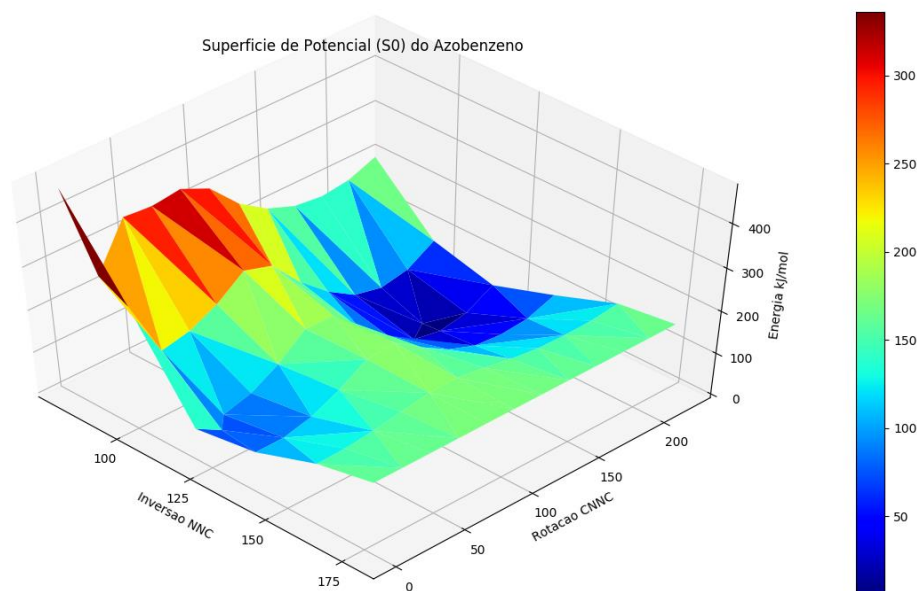


Figura 4.1.3 – Gráfico da Superfície de Potencial ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) em função de movimentos de rotação e inversão (ângulo diedro, CNNC, e ângulo de valência, NNC).

Ao analisar a figura 4.1.3, é possível concluir que os isómeros *trans* e *cis* (ângulos de valência e diedros de aproximadamente $114,8/180^\circ$ e $124,1/9,8^\circ$, respetivamente) apresentam dois mínimos relativamente à análise de toda a superfície de potencial, estando separados por uma barreira energética à semelhança do esquema da figura 2.2.1. O intervalo de valores de energia onde a barreira energética se encontra circunscrita deve, à partida, conter o estado de transição (figura 2.2.1).

4.2 Superfície de Potencial do Primeiro Estado Excitado

De modo a conseguir promover excitações moleculares verticais de cada um dos pontos calculados para o potencial do estado fundamental da molécula de azobenzeno, recorre-se a TD-DFT (referida no subcapítulo 3.8 desta dissertação), também com o funcional B3LYP e com a função de base 6-31G (d, p),

descritas anteriormente e em conformidade com a literatura. A figura 4.2.1 apresenta essa mesma superfície de potencial correspondente ao primeiro estado excitado (anexo 2).

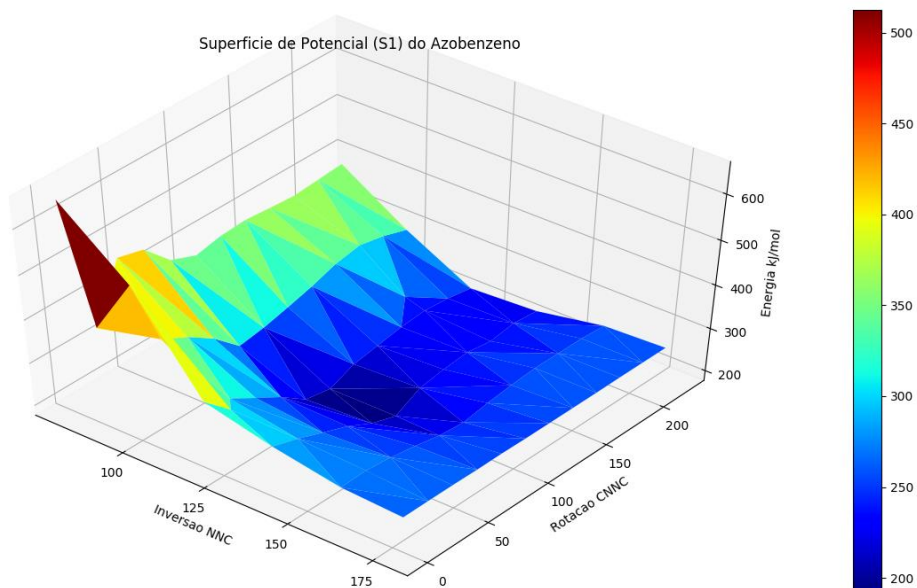


Figura 4.2.1 – Gráfico da superfície de potencial do primeiro estado excitado ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) em função de movimentos de rotação e inversão (ângulo diedro, CNNC, e ângulo de valência, NNC).

Ao analisar a figura 4.2.1, verifica-se que existe um mínimo com um ângulo diedro de cerca de 100 e um ângulo de valência de cerca de 120. O valor energético deste mínimo corresponde ao valor de aproximadamente $172,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ do gráfico da figura 4.1.3, localizado na região de transição entre os dois isômeros (*trans* e *cis*) referida anteriormente. Pode-se assim inferir que se está perante uma interseção cônica, que no gráfico da figura 4.2.1. apresenta o valor de energia de $186,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.3 Validação de Parâmetros Termodinâmicos: Entalpia

Após a verificação dos resultados da literatura, partiu-se para um estudo termodinâmico tentado validar-se a escolha de funcional e função de base em função da comparação dos valores de entalpia entre as formas *cis* e *trans* de acordo com valores experimentais descritos na literatura. Os resultados encontram-se na tabela 4.3.1.

Tabela 4.3.1 – Comparação entre os valores de ΔH do azobenzeno experimental e teórico calculado com o funcional B3LYP e a função de base 6-31G (d, p) [29], [30].

Funcional	Função de Base	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
B3LYP	6-31G (d, p)	61,85
Valor Experimental	-----	49,10

Contudo, através da análise da tabela 4.3.1, foi possível verificar que a diferença entre os valores calculados e os valores de referência para a variação de entalpia de azobenzeno em solução é superior a 10 kJ.mol⁻¹, o que por sua vez, é um erro associado bastante elevado.

Desta forma, foi necessário repensar a metodologia e tentar seguir com um funcional mais apropriado que revelasse uma precisão mais elevada com respeito aos parâmetros termodinâmicos. Assim, com a ideia da fórmula química da molécula de azobenzeno em mente, e com a noção de interações de dispersão e interações π - π que existem em sistemas aromáticos, principalmente com a proximidade dos dois anéis aromáticos na conformação *cis*, fez-se um estudo recorrendo a funcionais DFT-D, que incluem uma correção empírica que representa as interações de dispersão (D), e a diferentes funções de base, na tentativa de se encontrar um conjunto (funcional e função base) que se aproximasse razoavelmente do valor de referência enunciado anteriormente.

4.4 Escolha de Funcional com Fatores de Correção de Dispersão

A tabela 4.4.1 apresenta os diferentes resultados obtidos para os valores de entalpia das formas *cis* e *trans* da molécula de azobenzeno, recorrendo a quatro funcionais distintos (B3LYP, B98, B3LYP-D e B97-D, os dois primeiros sem contabilização de fatores de dispersão) e a três funções de base transversais à escolha dos diferentes funcionais (6-31G (d, p), a cc-pVDZ e a cc-pVTZ).

Tabela 4.4.1 – Valores da diferença de entalpias para as formas *cis* e *trans* da molécula de azobenzeno, em kJ.mol⁻¹.

Funcional	Função de Base	ΔH (kJ.mol⁻¹)
B3LYP	6-31G (d, p)	61,851529
	cc-pVDZ	64,981125
	cc-pVTZ	62,473773
B97-D	6-31G (d, p)	42,556730
	cc-pVDZ	45,187481
	cc-pVTZ	43,722452
B3LYP-D	6-31G (d, p)	51,824745
	cc-pVDZ	54,964843
	cc-pVTZ	52,410231
B98	6-31G (d, p)	60,026807
	cc-pVDZ	62,738948
	cc-pVTZ	60,793453
Valor Experimental	-----	49,100000

Desta forma, tendo em conta o valor experimental de referência para a diferença de entalpia dos dois isômeros da molécula de azobenzeno (49,10 kJ.mol⁻¹) pode afirmar-se que o funcional e a base mais próximos do mesmo são, respetivamente, o B3LYP-D e a 6-31G (d, p), com o valor de aproximadamente 51,82 kJ.mol⁻¹.

É interessante apontar que os funcionais que contabilizam um fator de dispersão (B3LYP-D e B97-D), conseguem, quando comparados com os outros, atingir valores de ΔH mais próximos do valor experimental. Isto acontece porque o isômero *cis* da molécula de azobenzeno tem efetivamente efeitos de interação π - π entre os dois anéis aromáticos que são tidos em conta precisamente pelos efeitos de dispersão.

É também do interesse desta dissertação verificar alguns dos valores de elementos fundamentais da geometria desta molécula, tais como os valores dos ângulos de valência (CNN) e dos ângulos diedros (CNNC e CCNN), de modo a validar os resultados apresentados na tabela 4.4.1. Assim sendo, a tabela 4.4.2, indica alguns desses mesmos valores para os dois funcionais e três bases enunciados anteriormente.

Tabela 4.4.2 – Valores de alguns parâmetros geométricos (em graus) entre os isômeros *cis* e *trans* da molécula de azobenzeno.

Funcional	Base	NNC <i>cis/trans</i> (°)	CNNC <i>cis/trans</i> (°)	CCNN <i>cis/trans</i> (°)
B3LYP	6-31G (d, p)	124,0612 / 114,7989	9,7848 / 180	50,2926 / 0
	cc-pVDZ	124,0529 / 114,8473	9,579 / 180	51,0684 / 0
	cc-pVTZ	124,2261 / 115,4726	9,3599 / 180	52,1478 / 0
B97-D	6-31G (d, p)	123,7264 / 114,6356	11,2217 / 180	47,2135 / 0
	cc-pVDZ	123,6347 / 114,6705	11,0235 / 180	47,9468 / 0
	cc-pVTZ	124,2261 / 115,2905	9,3599 / 180	52,1478 / 0
B3LYP-D	6-31G (d, p)	123,4578 / 114,8401	9,1112 / 180	50,5163 / 0
	cc-pVDZ	123,3897 / 114,8804	8,8696 / 180	51,3407 / 0
	cc-pVTZ	123,5807 / 115,5064	8,6364 / 180	52,2194 / 0
B98	6-31G (d, p)	123,8347 / 114,6254	9,5082 / 180	50,5639 / 0
	cc-pVDZ	123,7792 / 114,6321	9,2816 / 180	51,3718 / 0
	cc-pVTZ	123,8327 / 115,1372	9,1299 / 180	52,3093 / 0

Assim sendo, e através da análise da tabela 4.4.2, pode concluir-se que perante a alteração de funcional não existem diferenças significativas, nem na ordem dos comprimentos de ligação, nem mesmo na ordem dos ângulos de valência ou diedros.

É assim possível concluir-se que o funcional B3LYP-D e a função de base 6-31G (d, p) são efetivamente a melhor escolha para o estudo termodinâmico deste sistema.

4.5 Estudo Sobre o Estado de Transição

Um dos maiores desafios dos estudos de superfícies potenciais de sistemas moleculares prende-se com a dificuldade de determinação de estados de transição reacionais entre dois conformémeros desse mesmo sistema, tal como acontece com a fotoexcitação do sistema em estudo (azobenzeno) [55].

É de salientar que conhecer as coordenadas reacionais intrínsecas (IRC) e o estado de transição de um sistema molecular entre duas conformações encerra informação crucial que pode ser de extrema importância para que se consiga manipular esse mesmo sistema para um determinado fim [55].

Uma vez já discutido o cálculo da superfície de energia potencial de um sistema molecular (capítulo 4.1) resta apenas discutir a forma de calcular o estado de transição.

Em primeiro lugar, deve evidenciar-se que tanto as geometrias dos estados de transição como as geometrias dos estados reacionais iniciais e finais (*trans* e *cis* no sistema em estudo) recebem a denominação de pontos estacionários [55].

De uma forma geral, os pontos estacionários representam na superfície de potencial um ponto onde a superfície é lisa/plana em determinada direção. Do ponto de vista matemático, os pontos estacionários são pontos onde a primeira derivada parcial da energia potencial face a cada parâmetro geométrico (q_1 , q_2 , q_3 , etc.) é igual a zero, tal com indica a equação 4.5.1 [55].

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \frac{\partial E}{\partial q_3} = \dots = 0 \quad (4.5.1)$$

As geometrias *trans* e *cis* indicam por si um mínimo cada uma, tal como indica a figura 2.2.1 (capítulo introdutório). Ao percorrer esse caminho reacional, de uma conformação à outra, existe um ponto mais elevado que corresponde a um máximo local no IRC e, por sua vez, a uma geometria de transição. No entanto, e apesar de representar um máximo no caminho reacional, este ponto representa um mínimo em todas as direções fora das coordenadas reacionais, alcançando graficamente uma forma geométrica que se assemelha a um ponto sela, recebendo assim esta denominação, tal como se pode visualizar na figura 4.5.1 [55].

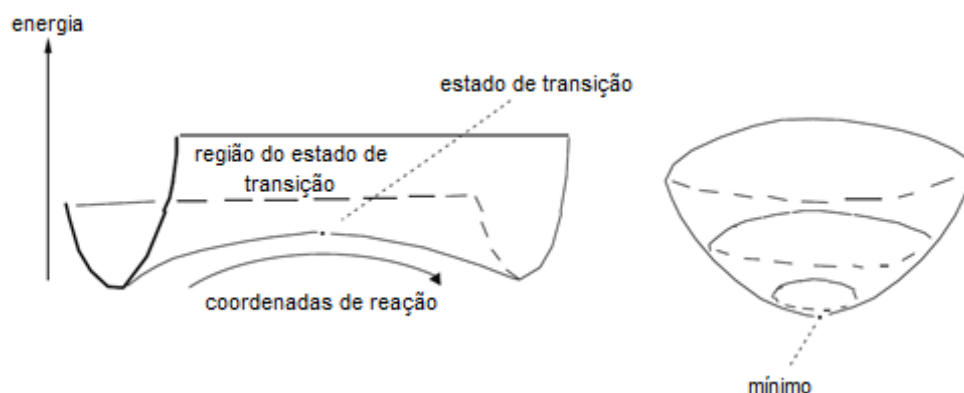


Figura 4.5.1 – Exemplo de um ponto sela de um sistema ao longo de um conjunto de coordenadas de reação e em função de uma escala de energia (esquerda), e exemplo de como este ponto é um mínimo em relação a todas as outras direções espaciais. Adaptado de [55].

Posto isto, para que este se consiga calcular de forma correta, é importante ainda enunciar mais um conceito matemático, o da segunda derivada da energia potencial de um sistema molecular, que se encontra na expressão 4.5.1 [55].

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} \quad (4.5.1)$$

Salienta-se que para um mínimo absoluto a segunda derivada é maior que zero para qualquer valor q , enquanto que para um ponto sela (ou estado de transição) o valor da segunda derivada é maior que zero para um qualquer q e menor que zero para os valores de q do caminho reacional [55].

A segunda derivada da energia é igual ao valor da constante de força K , tal como indica a expressão 4.5.2 [55].

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} = K \quad (4.5.2)$$

Posto isto, importa também salientar que a frequência vibracional é proporcional à raiz quadrada do quociente entre a constante de força e um valor de massa, tal como indica a expressão 4.5.3 [55].

$$\omega \propto \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (4.5.3)$$

Desta forma, os programas de ordem teórica procuram então um ponto sela único para cada sistema através de um valor de frequência vibracional imaginário, pois o ponto sela corresponde a um valor cuja segunda derivada da energia seja menor que zero, o que significa dizer um valor de K menor que zero (e a raiz quadrada de um número negativo – expressão 4.5.3 – corresponde a um número imaginário) [55].

Assim, ajustando inicialmente os parâmetros geométricos para algo perto do que faz sentido que seja este estado de transição, foi possível verificar a presença de apenas uma frequência negativa e calcular as coordenadas otimizadas desse estado, cuja conformação se encontra na figura 4.5.2.

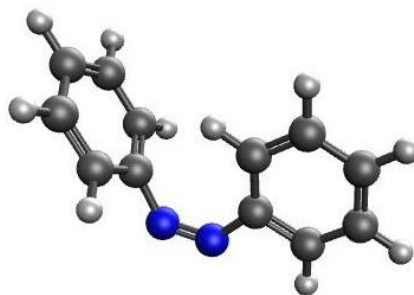


Figura 4.5.2 – Conformação do estado de transição de um sistema de azobenzeno.

De seguida, foram feitas várias otimizações com diferentes funcionais e bases, sendo que os resultados de diferença de entalpia (ΔH), da energia de ativação (E_a) e da energia da reação direta (E'_a) se encontram na tabela 4.5.1.

Tabela 4.5.1 – Valores de ΔH (diferença de energia entre a conformação *cis* e a *trans*), de E_a (diferença de energia entre o estado de transição e a conformação *cis*) e de E'_a (diferença de energia entre o estado de transição e a conformação *trans*) do sistema de azobenzeno, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Funcional	Base	ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	E'_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
B3LYP	6-31G (d, p)	61,851529	9,252262	71,10379
	cc-pVDZ	64,981125	-----	-----
	cc-pVTZ	62,473773	9,147242	71,62102
B97-D	6-31G (d, p)	42,556729	11,37892	53,93565
	cc-pVDZ	45,187480	10,47049	55,65797
	cc-pVTZ	43,722451	-----	-----
B3LYP-D	6-31G (d, p)	51,847445	10,33922	62,16396
	cc-pVDZ	54,964842	-----	-----
	cc-pVTZ	52,410231	10,25258	62,66281
B98	6-31G (d, p)	60,026806	9,367800	69,37359
	cc-pVDZ	62,738948	8,464612	71,20356
	cc-pVTZ	60,793452	-----	-----

Através da análise da tabela, verifica-se que não existe uma variação considerável na energia de ativação (E_a) com os diferentes níveis teóricos, pelo que importa mais evidenciar os valores de ΔH (energia térmica acumulada) ou os valores mais próximos do experimental, que são os dos funcionais de dispersão com duas bases distintas, B97-D/cc-pVDZ e B3LYP-D/6-31G (d, p).

Assim sendo, apresenta-se na figura 4.5.3 um gráfico que avalia as variações de ΔH e E_a .

Variações de Parâmetros Termodinâmicos do Sistema de Azobenzeno

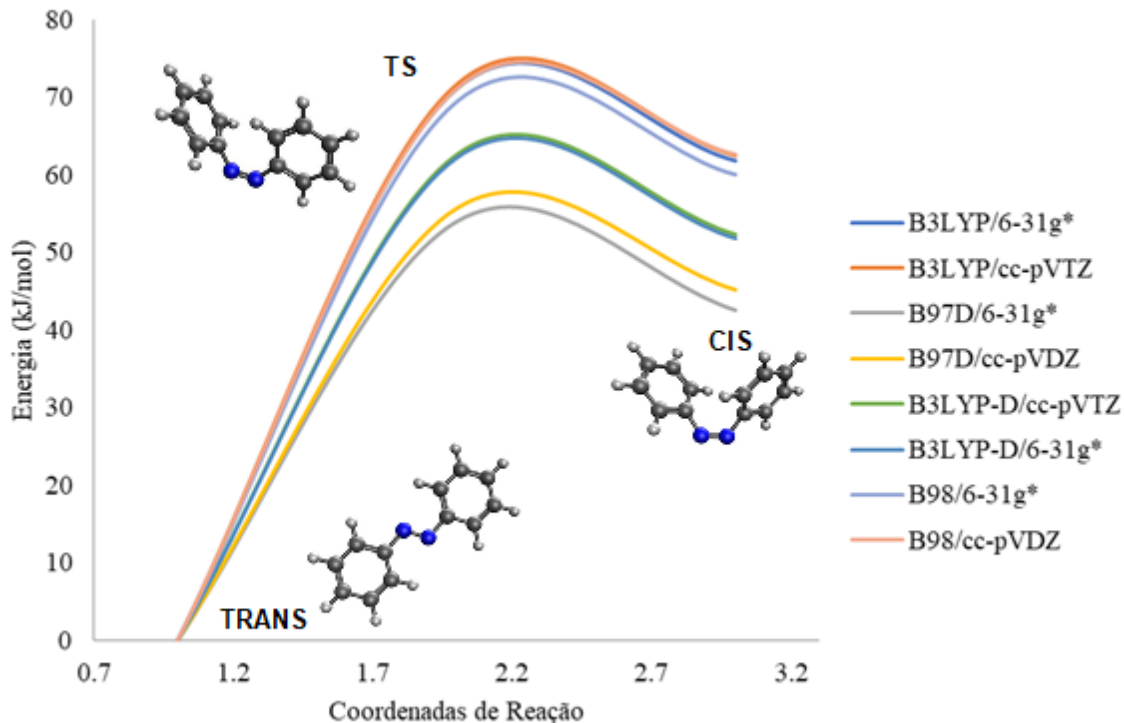


Figura 4.5.3 – Gráficos de ΔH e E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para as conformações *trans*, *cis* e estado de transição.

É ainda de evidenciar que as coordenadas de reação do gráfico 4.5.3 servem apenas para efeitos ilustrativos, e estão neste caso associadas a uma rotação.

Quanto à análise em si, salienta-se que os funcionais com dispersão apresentam os valores de ΔH e de E_a mais baixos.

4.6 Estudo de Efeito de Solvente Através do Modelo Contínuo

A solvatação implícita ou solvatação contínua é um método simples e muito utilizado para calcular ou estimar as energias de interação entre o solvente e um soluto. Esta técnica consiste na representação de um solvente não como moléculas individuais mas como um meio contínuo [56], [57].

Assim sendo, o solvente é visto como um meio contínuo caracterizado por uma constante dielétrica (ϵ), que por sua vez interatua com o soluto que se encontra projetado numa cavidade vazia. No modelo descrito, o campo elétrico do soluto polariza o meio dielétrico que representa o solvente, produzindo assim um campo de reação que vai interagir com o soluto [56], [57].

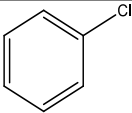
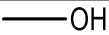
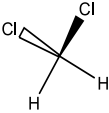
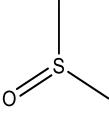
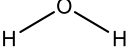
A utilização de uma abordagem simples como o modelo de solvatação contínua ou campo de reação é justificada em líquidos, sendo que se pode aplicar um potencial que permite a variação de energia do

sistema como função de coordenadas inter ou intramoleculares (tais como distâncias ou ângulos), de modo a que se possa aproximar ao comportamento normal da maioria dos solventes, sendo importante referir que este potencial também engloba os efeitos do próprio solvente [56], [57].

Porém, embora a representação de um solvente através do modelo do campo de reação torne os cálculos computacionais mais rápidos e menos exigentes, o método consiste numa aproximação e, como tal, apresenta certas limitações e problemas [56], [57].

Desta forma, fizeram-se alguns testes com diferentes solventes, com vista a determinar se existe alguma influência destes na diferença de entalpia calculada, na geometria das conformações ou ainda nos momentos dipolares das mesmas. Escolheram-se como solventes, a água, o DMSO, o diclorometano, o etanol e o clorobenzeno (cujas estruturas e constantes dielétricas se encontram na tabela 4.6.1), esperando-se que o efeito dos solventes mais polares se fizesse sentir na conformação *cis* uma vez que a conformação *trans* apresenta um valor de momento dipolar igual a 0 graças à sua simetria.

Tabela 4.6.1 – Estruturas químicas dos solventes utilizados juntamente com as suas constantes dielétricas [58]–[60].

Estrutura Química do Solvente	Constante Dielétrica (ϵ)
	2,71
	24,55
	9,08
	47,00
	78,54

Posto isto, os resultados de ΔH , variações de momento dipolar e geometrias do sistema de azobenzeno mediante o uso dos solventes referidos encontram-se na tabela 4.6.2.

Tabela 4.6.2 – Valores de ΔH , ângulos diedros e momentos dipolares de um sistema formado por azobenzeno e cada um dos solventes referidos através do modelo de solvatação contínua, B3LYP-D; 6-31G (d, p).

Solvente	Constante Dielétrica	Conformação	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	Ângulo Diedro	Momento Dipolar
Água	78,54	<i>cis</i>	45,192732	9,3063	4,2155
		<i>trans</i>		180	0,0002
Etanol	24,60	<i>cis</i>	45,481537	9,3004	4,1667
		<i>trans</i>		180	0,0002
Diclorometano	9,08	<i>cis</i>	46,245557	9,2819	4,0488
		<i>trans</i>		180	0,0002
DMSO	47,00	<i>cis</i>	45,284624	9,3046	4,2000
		<i>trans</i>		180	0,0002
Clorobenzeno	5,69	<i>cis</i>	46,62781	9,2697	3,9545
		<i>Trans</i>		180	0,0002

Através da análise da tabela 4.6.2, observa-se que com a utilização de cálculos com base num modelo de solvatação contínua não existe qualquer variação significativa nem na entalpia (sendo que esta não se afasta do valor experimental de $\Delta H = 49,1$ kJ.mol⁻¹ para sistemas de azobenzeno em heptano), nem no momento dipolar ou geometria (ângulo diedro) de nenhuma das conformações, especialmente a *cis*.

Desta forma, pode salientar-se que com os resultados obtidos, o valor de energia do sistema não se encontra dependente do solvente utilizado, tal como descrito no capítulo introdutório desta dissertação.

Apesar de não se evidenciarem alterações energéticas com a presença de um campo elétrico proveniente de um solvente, não quer dizer que não exista efetivamente uma influência maior. Na verdade, é de salientar que o modelo do campo de reação que representa o solvente como um dielétrico (meio contínuo) é um modelo com uma abordagem simples e relativamente bom para descrever polarizabilidades de sistemas químicos, mas não se revela tão eficaz em análises de diferenças energéticas. Assim, é de salientar que um modelo de microsolvatação pode fornecer uma visão distinta do sistema de azobenzeno.

4.7 Valores de Absorção para as Conformações *trans* e *cis* e para o Estado de Transição

Os momentos dipolares de transição (TDM) são de uma importância fundamental em espectroscopia, e determinam a probabilidade de um fóton ou de um campo elétrico externo induzir alterações atômicas ou moleculares. O parâmetro representado por este momento dipolar revela-se importante para cálculos de coeficientes de extinção e tempos de vida de fluorescência. Quanto ao momento dipolar de transição eletrónico (ETDM), este representa um pré-requisito para uma melhor compreensão de propriedades óticas de um sistema, tal como a absorção molecular [61].

De uma forma geral, para qualquer transição que não seja proibida por simetria (onde o momento dipolar de transição é igual a zero) de um dado estado “p” para um estado “q”, o momento dipolar de transição encontra-se descrito nas equações 4.7.1 e 4.7.2 [61].

$$\vec{\mu}_T = \langle \psi_f | \vec{e}_r | \psi_i \rangle \quad (4.7.1)$$

$$\vec{\mu}_T = \int d\tau \psi_f^* \vec{e}_r \psi_i \quad (4.7.2)$$

Nas equações anteriores, ψ_i e ψ_f representam as funções de onda dos estados inicial e final do sistema em estudo, conseguidos através de cálculos de TDDFT [61].

A relação deste parâmetro (μ_T) com variáveis experimentalmente observáveis, tais como a força do oscilador (proporcional à capacidade de absorção do sistema em estudo), é dada pela expressão 4.7.3 [61].

$$f_{pq} = \frac{2}{3} \Delta E |\vec{\mu}_T|^2 \quad (4.7.3)$$

Na equação anterior, a variação de energia (ΔE) representa a energia do estado “q” do sistema menos a energia do estado “p”, tal como a expressão 4.7.4 indica [61].

$$\Delta E = E_q - E_p \quad (4.7.4)$$

Desta forma, é de todo o interesse que se calcule o valor de absorção para cada uma das três conformações do sistema de azobenzeno em estudo (*trans*, estado de transição e *cis*).

Assim, recorrendo à TD-DFT e às expressões enunciadas, calcularam-se os primeiros 20 estados excitados para cada um dos sistemas e traçou-se um gráfico da intensidade de absorção (unidade arbitrária) proporcional à força do oscilador (f) em função da energia (eV) para cada uma das e conformações (*cis*, *trans* e estado de transição). Estes valores encontram-se representados nos gráficos da figura 4.7.1 (e cujos valores de encontram no anexo 3).

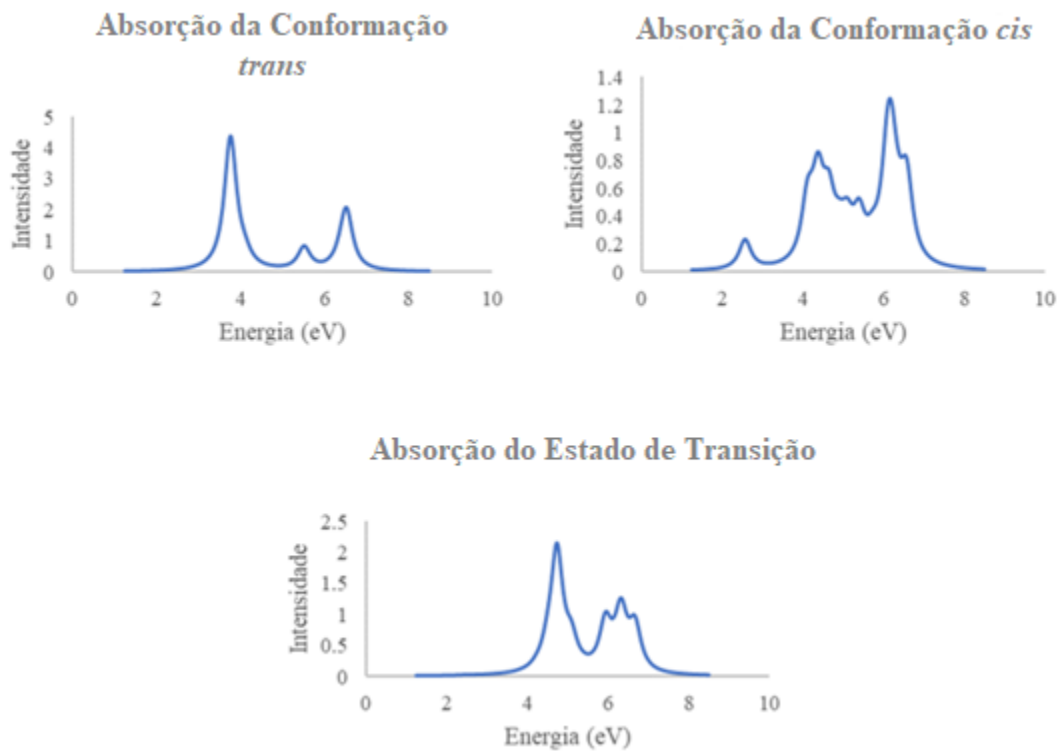


Figura 4.7.1 – Gráficos da intensidade de absorção (u.a.) em função da energia (eV) para os primeiros 20 estados excitados de três conformações de um sistema de azobenzeno (*trans*, estado de transição e *cis*).

Para o conformêro *trans* verifica-se que existe uma forte absorção em cerca de 3,77 eV. Quanto ao estado de transição, este também apresenta um máximo no espectro de absorção a uma energia de 4,74 eV. Já o conformêro *cis* apresenta várias bandas com fortes oscilações, sendo a que a mais intensa ocorre a uma energia de 6,16 eV.

5. Conclusão e Considerações Finais

Com base no trabalho apresentado, é possível verificar que o funcional e a base utilizados inicialmente, B3LYP e 6-31G (d, p), serviram para reconstruir uma superfície de potencial de um sistema de azobenzeno de acordo com a literatura (Crecca *et al*), no seu estado fundamental e também no seu primeiro estado excitado.

Ao analisar as superfícies de potenciais, foi possível identificar uma interseção cónica com o valor máximo em S_0 de 172,42 kJ.mol⁻¹ e um valor mínimo em S_1 de 186,49 kJ.mol⁻¹.

Porém, ao validar os parâmetros termodinâmicos (especificamente a diferença de entalpia entre os conformeros *cis* e *trans*) com o conjunto teórico referido de B3LYP/6-31G (d, p), obteve-se o valor de 61,85 kJ.mol⁻¹, onde se verificou um desvio superior a 10 kJ.mol⁻¹. Desta forma, foi possível apurar que os métodos de cálculo utilizados em DFT (o valor obtido através do conjunto teórico referido) não são precisos quanto ao cálculo de entalpia.

Posto isto, fizeram-se diversos testes com funcionais diferentes e corrigidos com a adição de um fator de dispersão, o B3LYP-D e o B97-D. Os resultados melhoraram para uma diferença inferior a 2 kJ.mol⁻¹, sendo o funcional e a base ideais o B3LYP-D e 6-31G (d, p), com um valor de 51,82 kJ.mol⁻¹.

Foi também possível determinar o estado de transição da molécula de azobenzeno, de onde resultou uma geometria e um valor de energia, realizando-se em seguida otimizações com diferentes funcionais e bases, de onde se verificou que o conjunto de funcional e base com dispersão referido anteriormente, B3LYP-D/6-31G (d, p), além de representar o valor entálpico (ΔH) mais preciso face ao experimental, apresenta também um dos maiores valores de E_a com 10,34 kJ.mol⁻¹. Apesar destes valores de E_a não apresentarem uma diferença significativa, ao variar os funcionais e a base os valores calculados com funcionais que contabilizam correções de dispersão são, efetivamente, os que apresentam os valores de E_a mais elevados. Quanto aos estudos feitos aos efeitos dos solventes através do modelo contínuo, verificou-se que não existem alterações dos parâmetros termodinâmicos com presença de nenhum dos solventes, nem tão pouco existiram alterações dos ângulos diedros e dos momentos dipolares do sistema de azobenzeno. Por sua vez, este facto permite sugerir que o modelo de solvente implícito não representa de forma correta a interação dos solventes com o sistema referido.

Foi também possível identificar-se diferentes bandas de absorção para os diferentes conformeros do sistema (*trans*, TS e *cis*), mais concretamente uma absorção a uma energia de 3,77 eV para o estado *trans*, de 4,74 eV para o TS e de 6,16 eV para o *cis*.

Desta forma, ao avaliar os resultados obtidos, sobretudo os resultados de cálculos de interações com solventes e de entalpia do sistema de azobenzeno, é possível concluir, mesmo que do ponto de vista de perspectivas futuras, que o modelo de solvatação implícita e que o estudo por DFT de estruturas estáticas pode não ser a melhor forma de levar este estudo a melhor porto.

Assim sendo, sugerem-se como pesquisas futuras estudos de dinâmica molecular ou Monte Carlo a este sistema onde não se utilizem apenas conformações estáticas otimizadas deste sistema. Por outro lado, quanto à solvatação, seria interessante que se aplicasse um modelo explícito de modo a verificar possíveis interações locais com um solvente.

6. Bibliografia

- [1] T. J. Kucharski, Y. Tian, S. Akbulatov, R. Boulatov, “Chemical solutions for the closed-cycle storage of solar energy,” *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 11, pp. 4449-4472, 2011.
- [2] A. M. Kolpak, J. C. Grossman, “Azobenzene-functionalized carbon nanotubes as high-energy density solar thermal fuels,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 8, pp. 3156–3162, 2011.
- [3] T. J. Kucharski, N. Ferralis, A. M. Kolpak, J. O. Zheng, D. G. Nocera, and J. C. Grossman, “Templated assembly of photoswitches significantly increases the energy-storage capacity of solar thermal fuels,” *Nature Chemistry*, vol. 6, no. 5, pp. 441–447, 2014.
- [4] A. K. Saydjari, P. Weis, S. Wu, “Spanning the Solar Spectrum: Azopolymer Solar Thermal Fuels for Simultaneous UV and Visible Light Storage,” *Advanced Energy Materials*, pp. 2–5, 2016.
- [5] N. S. Lewis, “Toward Cost-Effective Solar Energy Use”, *Science*, vol. 315, no. 798, pp. 798-801, 2007.
- [6] M. Pagliaro, A. G. Konstandopoulos, R. Criminna, G. Palmisano, “Solar hydrogen: fuel of the near future”, *Energy & Environmental Science*, vol. 3, pp.279-287, 2010.
- [7] A. Lennartson, A. Roffey, K. Moth-Poulsen, “Designing photoswitches for molecular solar thermal energy storage,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 56, no. 12, pp. 1457–1465, 2015.
- [8] M. Cacciarini, A. B. Skov, M. Jevric, A. S. Hansen, J. Elm, H. G. Kjaergaard, K. V. Mikkelsen, M. B. Nielsen, “Towards Solar Energy Storage in the Photochromic Dihydroazulene–Vinylheptafulvene System,” *Chemistry a European Journal*, vol. 21, pp. 7454–7461, 2015.
- [9] A. Vlasceanu, S. L. Broman, A. S. Hansen, A. B. Skov, M. Cacciarini, A. Kadziola, H. G. Kjaergaard, K. V. Mikkelsen, M. B. Nielsen, “Solar Thermal Energy Storage in a Photochromic Macrocyclic,” *Chemistry: A European Journal*, vol. 22, no. 31, pp. 10796–10800, 2016.
- [10] M. Böckmann, N. L. Doltsinis, D. Marx, “Nonadiabatic hybrid quantum and molecular mechanic simulations of azobenzene photoswitching in bulk liquid environment,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 2, pp. 745–754, 2010.
- [11] W. Koch, M. C. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", 2nd ed., Wiley-VCH, Frankfurt, 2001.
- [12] A. C. Pedroza, “TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE Uma Possível Solução para o Problema de Muitos Elétrons da Mecânica Quântica”, *Physicae Organum*, vol. 2, no. 1, 14 pp. 2016.
- [13] N. Umezawa, “Extended screened exchange functional derived from transcorrelated density functional theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 147, no. 10, 7 pp. , 2017.
- [14] F. E. Storm, S. T. Olsen, T. Hansen, L. De Vico, N. E. Jackson, M. A. Ratner, K. V. Mikkelsen,

- “Boron Subphthalocyanine Based Molecular Triad Systems for the Capture of Solar Energy,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 120, pp. 7694-7703, 2016.
- [15] M. H. Hansen, J. Elm, S. T. Olsen, A. N. Gejl, F. E. Storm, B. N. Frandsen, A. B. Skov, M. B. Nielsen, H. G. Kjaergaard, K. V. Mikkelsen, “Theoretical Investigation of Substituent Effects on the Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photoswitch: Increasing the Energy Storage Capacity,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 120, pp. 9782-9793, 2016.
- [16] N. A. Simeth, S. Crespi, M. Fagnoni, B. König, "Tuning the Thermal Isomerization of Phenulazoindeole Photoswitches", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, pp. 2940-2946, 2018.
- [17] G. Jones, S. Chiang, P. T. Xuan, “Energy storage in organic photoisomers”, vol. 10, pp. 1–18, 1979.
- [18] L. Dong, Y. Feng, L. Wang, W. Feng, "Azobenzene-based solar thermal fuels: design, properties, and applications", *Chemical Society Reviews*, 30 pp., 2018.
- [19] M. Jevric, A. U. Peterson, M. Mansø, S. K. Singh, Z. Wang, A. Dreos, C. Sumbly, M. B. Nielsen, K. Börjesson, P. Erhart, K. Moth-Poulsen, "Norbornadiene-based photoswitches with exceptional combination of solar spectrum match and long term energy storage", *Chemistry - A European Journal*, 8 pp.
- [20] Z. Wang, J. Udmark, K. Börjesson, R. Rodrigues, A. Roffey, M. Abrahamsson, M. B. Nielsen, K. Moth-Poulsen, “Evaluating Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photoswitches for Solar Energy Storage Applications,” *ChemSusChem*, vol. 10, pp. 3049–3055, 2017.
- [21] A. Lennartson, A. Lundin, K. Börjesson, V. Gray, K. Moth-Poulsen, “Tuning the photochemical properties of the fulvalene-tetracarbonyl-diruthenium system”, *Dalton Transactions*, vol. 45, pp. 8740–8744, 2016.
- [22] Y. Kanai, V. Srinivasan, S. K. Meier, K. P. C. Vollhardt, J. C. Grossman, “Mechanism of Thermal Reversal of the (Fulvalene) tetracarbonyl-diruthenium Photoisomerization: Toward Molecular Solar-Thermal Energy Storage”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, pp. 8926–8929, 2010.
- [23] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, "Photoisomerization in different classes of azobenzene", *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 1809-1825, 2012.
- [24] Y. Ouyang, Z. Yuan, J. Wang “A recognition-gated azobenzene photoswitch,” *New Journal of Chemistry*, vol. 42, pp. 5660–5663, 2018.
- [25] M. Cacciarini, A. Vlasceanu, M. Jevric, and M. B. Nielsen, “An effective trigger for energy release of vinylheptafulvene-based solar heat batteries,” *Chemical Communications*, vol. 53, p. 5874-5877, 2017.

- [26] A. M. Kolpak, J. C. Grossman, "Hybrid chromophore/template nanostructures: A customizable platform material for solar energy storage and conversion Hybrid chromophore/template nanostructures: A customizable platform", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, 6 pp., 2013.
- [27] J. Calbo, C. E. Weston, A. J. P. White, H. S. Rzepa, J. Contreras-García, M. J. Fuchter, "Tuning Azoheteroarene Photoswitch Performance through Heteroaryl Design", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, pp. 1261-1274, 2017.
- [28] H. Taoda, K. Hayakawa, K. Kawase, H. Yamakita, "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy by Azobenzene", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 20, no. 3, pp. 265–270, 1987.
- [29] R. J. Corruccini, E. C. Gilbert, "The Heat of Combustion of *cis*- and *trans*-Azobenzene", vol. 61, pp. 2925–2927, 1939.
- [30] A. R. Dias, M. E. Minas da Piedade, J. A. Martinho Simões, J. A. Simoni, C. Teixeira, H. P. Diogo, "Enthalpies of formation of *cis*-azobenzene and *trans*-azobenzene" *Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 24, no. 4, pp. 439–447, 1992.
- [31] A. Airinei, D. L. Isac, M. Homocianu, C. Cojocaru, C. Hulubei, "Solvatochromic analysis and DFT computational study of an azomaleimide derivative," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 240, pp. 476–485, 2017.
- [32] K. N. Houk, "Navigating Chemical Compound Space for Materials and Bio Design: Tutorials" (Apresentação Powerpoint), Department of Chemistry and Biochemistry of UCLA, EUA, 2011.
- [33] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter — wave functions and density functionals", *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, no. 5, pp. 1253–1266, 1999.
- [34] H. A. Duarte, "Índices de Reatividade Química a Partir da Teoria do Funcional de Densidade: Formalismo e Perspectivas", *Química Nova*, vol. 24, no. 4, pp. 501-508, 2001.
- [35] W. Kohn, L. J. Sham, "Self-Consistent Equations and Correlation Effects", *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. 1133-1138, 1965.
- [36] P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. 864-871, 1964.
- [37] M. Levy, "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 76, no. 12, pp. 6062-6065, 1979.
- [38] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Physical Review A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988.
- [39] D. C. Langreth, M. J. Mehl, "Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties", *Physical Review B*, vol. 28, no. 4, pp. 1809-1834, 1983.

- [40] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [41] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, "Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation", *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 12, pp. 2544–2547, 1999.
- [42] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 7, pp. 5648-5652, 1993.
- [43] J. Heyd, G. E. Scuseria, "Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional ", *Journal of Chemical Physics*, vol. 121, no. 3, pp. 1187-1192 , 2004.
- [44] S. Grimme, "Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction", *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, pp. 1787-1799, 2006.
- [45] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, C. Mück-Lichtenfeld, "Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures , aggregates , and complexes of (bio) organic molecules", *Organic and Biomolecular Chemistry*, vol. 5, pp. 741–758, 2007.
- [46] S. Grimme, "Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, 16 pp., 2006.
- [47] H. Lissau, R. Frisenda, S. T. Olsen, M. Jevric, C. R. Parker, A. Kadziola, T. Hansen, H. S. J. van der Zant, M. B. Nielsen, J. V. Mikkelsen, "Tracking molecular resonance forms of donor–acceptor push–pull molecules by single-molecule conductance experiments", *Nature Communications*, vol. 6, 8 pp., 2015.
- [48] S. T. Olsen, J. Elm, F. E. Storm, A. N. Gejl, A. S. Hansen, M. H. Hansen, J. R. Nikolajsen, M. B. Nielsen, H. G. Kjaergaard, K. V. Mikkelsen, "Computational Methodology Study of the Optical and Thermochemical Properties of a Molecular Photoswitch", *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 119, pp. 896-904, 2015.
- [49] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, "Density-Functional Method for Very Large Systems with LCAO Basis Sets", *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 65, pp. 453–461, 1997.
- [50] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Physical Review B*, vol. 54, no. 16, 1996.
- [51] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, "A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies", *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 6, pp. 2822-2827, 1999.
- [52] L. Vereecken, J. S. Francisco, "Theoretical studies of atmospheric reaction mechanisms in the

- troposphere", *Chemical Society Review*, vol. 41, no. 19, pp. 6259-6293, 2012.
- [53] M. A. L. Marques, E. K. U. Gross, "Time-dependent Density Functional Theory".
- [54] C. R. Crecca, A. E. Roitberg, "Theoretical Study of the Isomerization Mechanism of Azobenzene and Disubstituted Azobenzene Derivatives", *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, pp. 8188–8203, 2006.
- [55] A. Einstein, "The Concept of the Potential Energy Surface" in "Computational Chemistry", Springer, Boston, MA, 2004.
- [56] Y. Bouteiller, J. Pouilly, G. Grégoire, "Evaluation of polarizable continuum model for the prediction of vibrational frequencies of biomimetic molecules in solution," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 966, pp. 220–224, 2011.
- [57] B. Mennucci, "Polarizable continuum model", *WIREs Computational Molecular Science*, vol. 2, pp. 386–404, 2012.
- [58] M. Koch, M. Saphiannikova, S. Santer, O. Guskova, "Photoisomers of Azobenzene Star with a Flat Core: Theoretical Insights into Multiple States from DFT and MD Perspective," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 121, pp. 8854-8867, 2017.
- [59] Division of Organic Chemistry, American Chemical Society, "Common Organic Solvents: Table of Properties" [Online]. Disponível em: https://www.organicdivision.org/wp-content/uploads/2016/12/organic_solvents.html [Acedido a 27 de março de 2018 às 22h32].
- [60] Sigma-Aldrich, "Physical Properties of Solvents" [Online]. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General_Information/labbasics_pg144.pdf [Acedido a 16 de abril de 2018 às 18h26].
- [61] D. Bhattacharya, N. Vaval, S. Pal., "Electronic transition dipole moments and dipole oscillator strengths within Fock-space multi-reference coupled cluster framework – An efficient and novel approach", Physical Chemistry Division, India.

7. Anexos

Anexo 1 – Tabela dos valores para a construção da superfície de potencial da estado fundamental (S_0) do sistema de azobenzeno. Conjuntos de valores de ângulos de valência (NNC) e diedros (CNNC), em graus, e dos valores de energia potencial, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

NNC	CNNC	$\Delta E = E_i - E_0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
80	0	476,5135471
	20	248,6542746
	40	351,2834605
	60	345,2445008
	80	353,5129307
	100	324,5446756
	120	259,7382173
	140	217,9639188
	160	193,8308012
	180	186,0153038
	200	193,8942884
	220	217,9713516
100	0	282,2839879
	20	146,5114202
	40	160,3566277
	60	190,7512448
	80	237,2460830
	100	217,4022461
	120	146,8073716
	140	91,81317782
	160	51,88616113
	180	37,42856423
	200	49,94449797
	220	88,1118011
114	180	0,0000000
120	0	67,63190595
	20	67,8916123
	40	85,97199426
	60	122,4524519
	80	173,4082784
	100	172,4224408
	120	106,3662719
	140	51,52508169
	160	16,00707635
	180	3,926308346
	200	16,03776316
	220	51,46402049
124.1	9.8	63,53948760
140	0	89,66485648
	20	90,14318802
	40	106,58267333
	60	137,10016634

	80	176,16078455
	100	182,30740800
	120	138,16667237
140	140	99,67678484
	160	75,77444059
	180	70,00953824
	200	75,71688706
	220	99,73724480
	0	89,66485648
	20	90,14318802
	40	106,58267333
	60	137,10016634
	80	176,16078455
160	100	182,30740800
	120	138,16667237
	140	99,67678484
	160	75,77444059
	180	70,00953824
	200	75,71688706
	220	99,73724480
	0	169,3356747
	20	169,0850579
	40	169,2401486
	60	169,3962607
	80	169,5498025
178	100	169,5843803
	120	169,5675981
	140	169,4970825
	160	169,4131401
	180	169,4206595
	200	169,4078050
	220	169,4739650

Anexo 2 – Tabela dos valores para a construção da superfície de potencial do primeiro estado excitado (S_1) do sistema de azobenzeno. Conjuntos de valores de ângulos de valência (NNC) e diedros (CNNC), em graus, e dos valores de energia potencial, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

NNC	CNNC	$\Delta E = E_i - E_0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
80	0	658,9467274
	20	342,8902396
	40	468,1862035
	60	453,3857086
	80	396,7655840
	100	374,7789716
	120	386,2580164
	140	389,7684515
	160	384,8698214
	180	380,6426171
	200	385,1861002
	220	389,7179285
100	0	534,9738584
	20	380,5795086
	40	350,8121646
	60	312,3801960
	80	260,0292321
	100	268,7940998
	120	282,3610243
	140	297,3117940
	160	316,2736779
	180	326,1555375
	200	314,7110958
	220	296,8680448
114	180	248,4498708
120	0	336,0744315
	20	307,3467751
	40	272,7906283
	60	238,8108757
	80	196,8918517
	100	186,4929902
	120	210,3457373
	140	219,4499460
	160	229,1974808
	180	234,1240769
	200	229,1406851
	220	219,2819568
124,1	9,8	313,7591383
140	0	298,2557360
	20	279,4706336
	40	257,1403174
	60	235,4300547
140	80	205,6926766
	100	186,7512613
	120	218,3222957

	140	227,0424384
	160	232,6722777
	180	224,2237932
	200	232,6925718
	220	227,0641413
160	0	269,8880990
	20	272,2442638
	40	265,9104694
	60	255,7256161
	80	243,8971622
	100	238,2504766
	120	248,0450133
	140	254,7306263
	160	259,4507832
	180	259,0099017
	200	259,2593687
220	254,5947646	
178	0	261,6559463
	20	261,9206970
	40	261,8424207
	60	260,8997187
	80	261,2963594
	100	260,2126697
	120	259,9916795
	140	259,8239285
	160	259,7010846
	180	260,1267493
	200	259,9874715
220	259,8105325	

Anexo 3 – Tabela de valores de máximos relativos de intensidade e energia (eV) para os primeiros 20 estados excitados (calculado por TD-DFT) e para as conformações *trans*, estado de transição e *cis* de um sistema de azobenzeno

<i>trans</i>		Estado de Transição		<i>cis</i>	
Intensidade	Energia (eV)	Intensidade	Energia (eV)	Intensidade	Energia (eV)
4,377577	3,77	2,148895	4,74	0,232168	2,57
0,845173	5,53	1,044611	5,97	0,859376	4,38
2,082367	6,53	1,264682	6,33	1,240962	6,16
-----	----	0,994298	6,64	0,836135	6,53