UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

THAINNAR SALES DE OLIVEIRA

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ESPECTROSCÓPICAS DA MOLÉCULA TIMOL EM FASE GASOSA E SOLVENTE

Manaus - AM
2020

THAINNAR SALES DE OLIVEIRA

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ESPECTROSCÓPICAS DA MOLÉCULA TIMOL EM FASE GASOSA E SOLVENTE

Dissertação apresentado para o Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como quesito necessário para a obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri

Manaus - AM

Março, 2020

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

O48t

Oliveira, Thainnar Sales
Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas da molécula timol em fase gasosa e solvente. / Thainnar Sales Oliveira, Puspitapallab Chaudhuri Chaudhuri. 2020
101 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Puspitapallab Chaudhuri
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Timol. 2. dft. 3. td-dft. 4. Zindo. 5. Espectro UV-Vis. I. Chaudhuri, Puspitapallab Chaudhuri. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Universidade Federal do Amazonas	Programa de Pós-Graduação em Física
	ATA DA 87ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM FÍSICA DO PPG-FIS/UFAM

MESTRANDO:	Thainnar Sales de Oliveira
DATA:	31/03/2020
HORÁRIO:	*10:00h*
LOCAL:	*Sala 03, Bloco de Estatística*
TÍTULO:	**"Estudo teórico e experimental das propriedades eletrônicas e espectroscópicas da molécula Timol em fase gasosa e solvente"**

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri	Presidente	- DF/UFAM
Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches	Membro	- DF/UFAM
Prof. Dr. Arnaldo Machado da Silva	Membro	- UNINORTE

Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, para o *Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado* sob o título ***"Estudo teórico das propriedades eletrônicas e espectroscópicas da molécula Timol em fase gasosa e solvente"*** da candidata **Thainnar Sales de Oliveira**. A sessão foi aberta pelo Presidente da Banca Examinadora – **Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri**. Após a explanação da candidata, o presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta, tendo como resultado:

(X) **APROVADO**

( ) **APROVADO COM RESTRIÇÕES** (SESSÃO SUSPENSA) – as exigências que constam na folha de modificações devem ser atendidas em prazo fixado pela banca (não superior a 60 dias).

( ) **NÃO APROVADO**

Encerrada a sessão, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão e, para constar, eu **Puspitapallab Chaudhuri,** lavrei a presente ata, que assino com os membros da Banca Examinadora. Manaus, 31 de março de 2020.

Puspitapallab Chaudhuri ARNALDO MACHADO DA SILVA

Programa de Pós-Graduação em Física

Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri

Presidente

Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches

Membro

Prof. Dr. Arnaldo Machado da Silva

Membro

Profa. Dra. Angsula Ghosh

Coordenadora do PPG-FIS

Av. Gen. Rodrigo Otávio, 3.000 • Coroado • Minicampus Universitário • Bloco N, Sala N-04 • CEP 69077-000 • Manaus, AM, Brasil

☎ Tel. / Fax (0xx92) 644-1510 E-mail: ppgfis@fisica.fua.br http://www.fisica.fua.br

Agradecimentos

- Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, saúde e por colocar em minha trajetória oportunidades singulares de aprendizado.

- Aos meus pais, Terezinha Sales de Amorim e Gilberto Aparecido de Oliveira (*in memoriam*), que sempre me ensinaram o caminho certo a seguir. Obrigada por trabalharem tanto para que eu pudesse estudar.

- Ao professor e amigo, Walter Esteves de Castro Jr., meu primeiro professor de Física da graduação, que mesmo não fazendo parte da Pós, sempre acompanhou toda a minha caminhada no curso de Física. Obrigada por cada conselho e pelas palavras de incentivo. Sempre lhe admirarei pelo Ser Humano que ès.

- Ao meu orientador, Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri que desempenhou papel importantíssimo em mais essa etapa da minha carreira acadêmica, por ter me dado a oportunidade de trabalhar na área de Física Teórica Computacional, agradeço pela paciência , por cada ensinamento e encorajamento. Obrigada por tudo!

- Ao Prof. Dr. Haroldo de Almeida Guerreiro por cada palavra de incentivo e encorajamento.

- Aos amigos do mestrado que tive o prazer em conviver: Aércio Filipe; Nahuel Arenillas; Roberta Lorena; Ozéias Picanço; Leandro Biase; Jorge Passos; Luã Catique; Thalisson Torres pelas valiosas discussões, amizade, companheirismo e momentos de descontração.

- Aos amigos do doutorado: Cláudio Natálio (vulgo ”velhinho”); Henrique Pecinatto; Edieliton Oliveira; Lilian Oliveira; Cleverton Dias; Cássio Maciel e Salomão Costa.

- Ao Joziano Miranda por toda ajuda e paciência com os gráficos no Gnuplot.

- Ao Douglas Gonçalves pela ajuda com alguns resultados no Gaussian.
- Ao Adriano Carolino pela ajuda incondicional com a formatação do texto da Dissertação no Latex.
- À prof. Drª Angsula Ghosh, coordenadora do PPGFIS. Obrigada pela ajuda incondicional.
- Aos professores da Pós Graduação: Mircea Galiceanu, Edgar A. Sanches, Fidel Guerreiro, Hidembergue Frota, por todo o aprendizado nesses dois anos no mestrado.
- Agradeço ao Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional (LMSC-UFAM).
- Agradeço ao apoio computacional (Hardwares e Softwares) do grupo do Prof. Dr. Sylvio Canuto do Instituto de Física da USP, com respeito ao uso do programa Gaussian 09.
- Agradeço ao Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL), por ter colaborado com as medidas de UV-vis.
- À Fapeam, pelo auxílio financeiro.

Resumo

A molécula C10H14O pertencente à família dos terpenos. O monoterpeno aromático timol é o principal constituinte de vários óleos essenciais extraídos de plantas aromáticas. Atualmente, encontra-se entre os constituintes de óleos essenciais mais estudados, sobretudo devido ao amplo espectro de ação, como anti-inflamatório, antioxidante, antibacteriano, antifúngico, anticarcinogênico é o mais potente dos fenóis, sendo encontrado abundantemente no óleo essencial de *Lippia sidoides Cham. (Verbanaceae)*, o "alecrim-pimenta", um exemplar típico do Nordeste brasileiro.

Neste trabalho, fizemos uma caraterização detalhada da molécula timol analisando as propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas, tanto em fase gasosa quanto em solução, tendo metanol como solvente, utilizando cálculos quânticos baseado em Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Foram usados dois modelos químico quânticos para realizar os cálculos: B3LYP/6-31++G(d,p) e B3LYP/aug-cc-pVDZ. A presença do solvente foi tratado com o método campo de reação autoconsistente (SCRF) usando, em particular, o Modelo Contínuo Polarizável (PCM). Para o estudo dos espectros UV-Vis utilizamos dois métodos teóricos: Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) e o método semiempírico ZINDO. Para complementar nosso estudo, realizamos em parceria com o Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL) da UFAM para medidas experimentais do espectro UV-Vis do timol em metanol. Entre os dois métodos, o resultado do ZINDO é comparativamente melhor do que TDDFT.

Palavras-chave: Timol, DFT, TD-DFT, ZINDO, Espectro IR, UV-Vis, SCRF/PCM, Efeito Solvente.

Abstract

Thymol belongs to the terpene family. This aromatic monoterpenoid molecule is the main constituent of several essential oils extracted from aromatic plants. Thymol is reported to have strong anti-inflammatory, anti-oxidant, antibacterial, antifungal, anticarcinogenic activities. Due to its broad spectrum of action, currently, it is among the most studied essential oil constituents. Thymol is the most potent of the phenols, abundantly found in the essential oil of *Lippia menosides Cham. (Verbanaceae)*, the "rosemary-pepper", a typical specimen of the Northeast Brazil. In this work, performed a detailed characterization of the thymol molecule by analyzing its structural, electronic and spectroscopic properties, both in gas and in solution, with methanol as solvent, using quantum chemical calculations based on Density Functional Theory (DFT). Two quantum chemical models were used to perform the calculations: B3LYP / 6-31 ++ G (d, p) and B3LYP / aug-cc-pVDZ. The presence of the solvent was treated with the Self-consistent reaction field method (SCRF) using, in particular, the Continuous Polarizable Model (PCM). For the study of UV-Vis spectra we used two theoretical methods: Time Dependent Density Theory (TD-DFT) and the semi-empirical method ZINDO. To complement our study, we collaborated with Nanostructured Polymers Laboratory (NANOPOL) of UFAM for experimental measurements of the UV-Vis spectrum of thymol in methanol. Between the two methods, the ZINDO result is comparatively better than TDDFT.
Key-words: Thymol, DFT, TD-DFT, ZINDO, Espectro IR, UV-Vis, SCRF/PCM, Solvent Effect.

Lista de Figuras

1.1 Geometria otimizada do timol. 20

2.1 Orbitais moleculares do H_2. A combinação de dois orbitais atômicos 1s do hidrogênio conduz à formação de dois orbitais moleculares com menor energia, OM ligante, está preenchido, e o OM antiligante de maior energia não está preenchido [1]. 28

2.2 Representação do enunciado clássico do princípio de Franck-Condon [2]. . . 50

3.1 Representação do soluto em diferentes modelos: (a) solvente como um meio dielétrico (solvente implícito) com constante dielétrica ε; (b) soluto cercado por moléculas de solvente (modelo explícito) 54

3.2 Discretização da área 57

3.3 Região com diferentes constantes dielétricas 58

4.1 Estrutura do Timol obtida do CCDC. 60

4.2 Estrutura otimizada do timol com o método B3LYP/6-31++G(d,p). 60

4.3 Varredura da superfície de energia potencial em fase gasosa calculada ao longo do ângulo diedral C2-C3-C9-H24 para *cis* e *trans* do timol. Cálculo realizado com B3LYP/6-31++G(d,p). 61

4.4 Estruturas otimizadas do Timol nas conformações (a) *cis-A*, (b) *cis-B*, (c) *trans-A* e (d) *trans-B*. Método de cálculo B3LYP/6-31++G(d,p) 62

4.5 Potencial eletrostático molecular do timol nas conformações (a) *cis-A*, (b) *cis-B*, (c) *trans-A* e (d) *trans-B*. 66

4.6 Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO em metanol para as estruturas (a), (b) *Cis-a* e em (c), (d) *Trans - A* com o modelo B3LYP/6-31++G(d,p). 70

4.7 Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO em fase gasosa para as estruturas (a), (b) *Cis-a* e em (c), (d) *Trans - A* com o modelo B3LYP/6-31++G(d,p). 71

4.8 Espectro FTIR experimental do timol. 72

4.9 Espectro UV-Vis experimental do timol em metanol. 73

4.10 Espectro infravermelho do timol em fase gasosa nas conformações: (a) *Cis-A* / *Trans -A* com a base B1. 74

4.11 Espectro IR do timol nas conformações *Cis -A* e *Trans -A* em metanol com o modelo B3LYP/6-31++G(d,p). 80

4.12 Espectro UV-Vis do timol com o método semiempírico Zindo em metanol Timol para as estruturas *Cis - A* e *Trans - A*. 81

4.13 Espectros UV-Vis do timol para as conformações *Cis-A* e *Trans-A* (a) Fase gasosa e (b) Em metanol com o modelo B3LYP/6-31++G(d,p). 84

Sumário

1 Introdução **20**

2 Metodologia **25**

2.1 Equação de Schrödinger 25

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer 26

2.3 Teoria do Orbital Molecular 27

2.4 Princípio da Exclusão de Pauli 28

2.5 O formalismo de Hartree-Fock 29

2.6 Equações de Hartree-Fock-Roothaan 35

2.7 Energia de correlação eletrônica 38

2.8 Abordagem Semiempírica 39

2.9 Conjunto de bases 41

2.10 Teoria do Funcional da Densidade (DFT) 42

2.10.1 Teoremas de Hohemberg e Kohn 43

2.10.2 Equações de Kohn-Sham 46

2.10.3 Funcional Híbrido B3LYP 48

2.10.4 Teoria do Funcional Dependente do Tempo - TDDFT 48

2.11 Convolução do espectro UV-Vis 50

2.12 Método Computacional 51

3 Tratamento do Efeito de Solvente **53**

3.1 Modelos Contínuos 53

3.2 Modelo Contínuo Polarizável 56

4 Resultados e Discussões **59**

4.1 Caracterização estrutural: 59

4.1.1 Otimização da geometria em fase gasosa 59

4.1.2 Mapas de Potencial Eletrostático 64

4.1.3 Fase Solvatada 67

4.1.4 Caracterização Eletrônica 67

4.2 Caracterização Espectroscópica 72

4.2.1 Parte Experimental 72

4.2.2 Parte teórica 73

5 Conclusões e Perspectivas **85**

REFERÊNCIAS **86**

Apêndices A **93**

Apêndices B **94**

Apêndices C **95**

Apêndices D **100**

Apêndices E **101**

Apêndices F **102**

Lista de Tabelas

4.1 Valores otimizados de comprimentos das ligações do Timol calculados por DFT com modelos M1:B3LYP/6-31++G(d,p) e M2: B3LYP/aug-cc-pVDZ junto com os medidos por difração de raio-X 63

4.2 Valores otimizados dos ângulos interatômicos do Timol determinada através da DFT com o M1: B3LYP/6-31++G(d,p) e M2:B3LYP/aug-cc-pVDZ. 64

4.3 Valores de energia calculadas para a estrutura *Cis-A* e *Cis-B* do timol em metanol (PCM) e em fase gasosa (isolada) usando o funcional B3LYP, em que M1=6-31++G(d,p) e M2=aug-cc-pVDZ 68

4.4 Comparação dos modos vibracionais do espectro infravermelho do timol nas conformações *Cis -A* e *Trans - A* determinada por difração de raios-X [3] e cálculos de DFT com o funcional M1 = B3LYP/6-31++G(d,p) e M2 = B3LYP/aug-cc-pVDZ e seus modos vibracionais: (ν = alongamento, ν_s = alongamento simétrico, ν_s = alongamento assimétrico, δ= flexão, β= flexão fora do plano, ρ = balanço, τ = torção, ω = abano). Em que : ν,ρ,δ com os subescritos *sist*, referem-se aos modos vibracionais do grupo isopropil do timol. 75

4.5 Energias de excitação UV-Vis (ΔE), comprimento de onda λ e as forças do oscilador (f) e os principais orbitais envolvidos nas transições para o timol calculadas pelos métodos ZINDO e TDDFT em metanol para as estruturas *Cis - A* e *Trans - A* do timol. Em que: H significa HOMO e L significa LUMO. 82

4.6 Energias de excitação UV-Vis E(eV), comprimento de onda λ e as forças do oscilador (f) e os principais orbitais envolvidos nas transições para o timol calculadas pelo método TDDFT na fase gasosa para as estruturas *Cis - A* e *Trans - A* do timol. 83

5.1 Geometria molecular dos comprimentos das ligações do Timol determinada por difração de raios-X [3] e cálculos de DFT com o funcional M1 = B3LYP/6-31++G(d,p) e M2= B3LYP/aug-cc-pVDZ. 94

5.2 Valores otimizados de comprimentos das ligações do Timol em metanol calculados por DFT com modelos M1:B3LYP/6-31++G(d,p) e M2: B3LYP/aug-cc-pVDZ junto com os medidos por difração de raio-X. 95

5.3 Valores otimizados de comprimentos das ligações do Timol em metanol calculados por DFT com modelos M1:B3LYP/6-31++G(d,p) e M2: B3LYP/aug-cc-pVDZ junto com os medidos por difração de raio-X 96

5.4 Comparação dos modos vibracionais do espectro infravermelho do timol nas conformações *Cis - B* e *Trans - B* e experimental determinada por difração de raios-X [3] e cálculos de DFT com o funcional B1 = B3LYP/6-31++G(d,p) e B2 = B3LYP/aug-cc-pVDZ e seus modos vibracionais: (ν = alongamento, ν_s = alongamento simétrico, ν_s = alongamento assimétrico, δ= flexão, β= flexão fora do plano, ρ = balanço, τ = torção, ω = abano). . 97

5.5 Valores otimizados dos ângulos de ligação do Timol determinada através da DFT com o funcional B3LYP e os conjuntos de base M1 = 6-31++G(d,p) e M2 = aug-cc-pVDZ. 101

5.6 Valores de energia calculadas para a estrutura *Trans-A* e *Trans-B* do timol em metanol (PCM) e em fase gasosa (isolada) usando o funcional B3LYP, em que M1=6-31++G(d,p) e M2=aug-cc-pVDZ 102

5.7 Energias de excitação UV-Vis E(eV), comprimento de onda λ e as forças do oscilador (f) e os principais orbitais envolvidos nas transições para o timol calculadas pelo método TDDFT em metanol para as estruturas *Cis - B* e *Trans - B* do timol. 103

5.8 Energias de excitação UV-Vis E (eV), comprimento de onda λ e as forças do oscilador (f) e os principais orbitais envolvidos nas transições para o timol calculadas pelo método ZINDO na fase gasosa para as estruturas *Cis - B* e *Trans - B* do timol. 104

Lista de Abreviaturas

B3LYP – Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Par

CI – Configuration Interaction

CNDO - Complet Neglect of differential Overlap

DFT - Density Functional Theory

DRX - Difração de Raios X

EPA - Environmental Protection Agency

FTIR - Fourier-transform infrared spectroscopy

GGA - Generalized Gradient Approximation

GTO - Gaussian-type orbitals

HF - Hartree-Fock

HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital

INDO - Intermediate Neglect of Differential Overlap

LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals

LSDA - Local Spin Density Approximation

LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MEP - Molecular Electrostatic Potential

PCM - Polarizable Continuum Model

RHF - Restricted Hartree-Fock

SCF - Self-Consistent Field

SCRF - Self-Consistent Reaction Field

STO – Slater-type Orbital

TD-DFT – Time-dependent Density Functional Theory

UV-Vis – Ultraviolet-Visible

ZINDO - Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap

Capítulo 1

Introdução

Timol também conhecido como (2-isopropil-5-metilfenol, IUPAC) figura 1.1 é natural monoterpenóide fenol derivado de cimeno , $C_{10}H_{14}$O, massa molar 150,22 g.mol^{-1}, sólido cristalino com temperatura de fusão de 51° C e temperatura de ebulição de 232° C, é isomérica com o carvacrol, encontrado no óleo de tomilho, e extraido a partir de *Thymus vulgaris* (tomilho comum), Ajwain e vários outros tipos de plantas como substância cristalina branca, de agradável odor aromático e fortes propriedades anti-sépticas. O timol também fornece o sabor característico e forte do tomilho da erva culinária, também produzido a partir de T. vulgaris. O timol foi descoberto por Gaspar Neumann, em 1719 e sintetizado em 1842 por von M. Lallemand. Alain Perrin Thozet e M. Perrin publicaram a primeira estrutura cristalográfica do timol, em 1980.

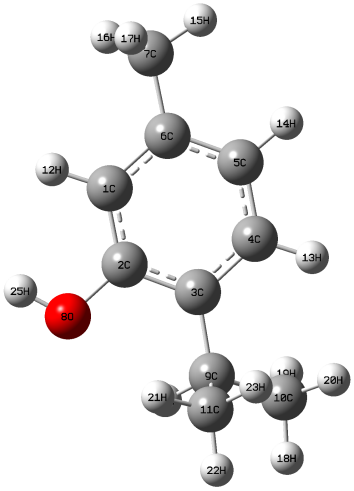


Figura 1.1 - Geometria otimizada do timol.

Na molécula do timol salienta-se: anel aromático trissubstituído com relação 1,2,4, e

presença de hidroxila fenólica, além dos radicais metila e isopropila. Por ser um fenol, um ácido orgânico fraco, é solúvel em soluções aquosas alcalinas devido à desprotonação do fenol e à formação do fenolato correspondente.

O timol é apenas ligeiramente solúvel em água a pH neutro, mas é extremamente solúvel em álcoois e outros solventes orgânicos, também é solúvel em soluções aquosas fortemente alcalinas devido à desprotonação do fenol. O timol possui um índice de refração de 1,5208 [4] e um expoente de dissociação experimental (pKa) de 10,59 ± 0,10 [5]. O timol absorve radiação UV máxima de 274 nm [6].

Regiões sem fontes naturais de timol obtêm o composto por síntese total. O timol é produzido a partir de *m*-cresol e propeno na fase gasosa [7]:

$$C_7H_8O + C_3H_6 \rightleftharpoons C_{10}H_{14}O$$

O timol apresenta-se também na forma de cristais, geralmente isolado de plantas medicinais, como *Thymus vulgaris e Oroganum vulgare*. Tem um odor aromático agradável e é ligeiramente solúvel em água a pH ambiente.

O Timol possui propriedades antimicrobianas, antifúngicas e antioxidantes e é um componente importante dos óleos de tomilho. Essas propriedades são atribuídas à presença do grupo hidroxila fenólica em sua estrutura, uma vez que compostos fenólicos são conhecidos por apresentar atividade antioxidante potente por meio da absorção e neutralização de radicais livres que são prejudiciais às biomoléculas.

O uso de timol remonta aos antigos egípcios, em conjunto com seu isômero, carvacrol, para a preservação de múmias. Também é usado como um ingrediente ativo em aromas alimentares, perfumes, cosméticos, enxaguatórios bucais, e vários óleos e pomadas tópicas que foram formulados para massagear as articulações e para tratar fungos nas unhas. De acordo com a EPA (Agência de Proteção Ambiental), não há efeitos adversos conhecidos do uso de timol quando usado em animais e humanos.

No presente trabalho, nosso objetivo é caracterizar a molécula timol através da análise das propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas. Existem inúmeras técnicas tanto teórico quanto experimental, as quais permitem obter informações sobre a estrutura

molecular e ligações químicas das substâncias. Dentre estas podemos citar os métodos espectroscópicos - espectroscopia infravermelho (IV) e espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) - que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. As técnicas espectroscópicas desempenham um papel importante na elucidação das relações estrutura-função das moléculas biológicas, que por sua vez, é importante para compreender as propriedades elementares das moléculas.

A espectroscopia IR tem sido amplamente utilizada para análise de vários compostos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, fornecendo importantes informações sobre os grupos funcionais da amostra, de acordo com sua natureza. Seu princípio fundamental consiste na interação da radiação eletromagnética, principalmente na faixa do infravermelho com as moléculas, resultando em transições de níveis vibracionais de mais baixa energia para níveis vibracionais de mais alta energia. A energia na faixa do infravermelho corresponde a faixa que engloba as frequências vibracionais das ligações. Neste espectro, as transições entre os níveis vibracionais são visualizadas por meio de bandas presentes no espectro de infravermelho, e para que essas possam ser verificadas neste, é necessário ocorrer uma variação da magnitude do momento dipolo da ligação entre os átomos durante as transições entre os níveis vibracionais. Ou seja, a regra de seleção geral para a visualização de uma vibração molecular é a de que o momento de dipolo elétrico da molécula se altere quando os átomos forem deslocados em função dos movimentos vibracionais. A base clássica dessa regra é a geração de um campo eletromagnético oscilante devido a vibração de um dipolo variável [8].

De acordo com o modelo matemático do oscilador harmônico, a frequência de vibração depende da constante de força da ligação e é inversamente proporcional à massa reduzida dos átomos que formam essa ligação. Logo, a vibração da ligação entre átomos mais pesados é menor e a banda de absorção irá aparecer em frequências mais baixas no espectro. A radiação infravermelha envolve comprimentos 4000 a 400 cm^{-1}.

O espectro UV-Vis é de fundamental interesse neste trabalho de dissertação, por ser a chave de identificação dos efeitos do solvatocromismo causado pela interação entre a molécula de interesse (soluto) e o meio solvente (representado por um contínuo ou por um modelo discreto de solvente onde se utiliza grande número de moléculas do mesmo envolvendo a molécula de soluto estudada). O espectro visível corresponde aos comprimentos

de onda que vão de 400 a 800 nm.

A absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula, e por isso, a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis [9] tem ampla aplicação na caracterização de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro de uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha discreta. Esta previsão não se confirma, uma vez que a absorção eletrônica se sobrepõe a subníveis rotacionais e vibracionais; assim, um espectro de UV-Vis tem o aspecto de uma banda.

As principais características de uma banda de absorção correspondem ao valo de comprimento de onda em que ocorre a máxima absorção de energia e sua intensidade. Este comprimento de onda corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. E a intensidade depende, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico.

O estudo em meios líquidos é de suma importância, pois as propriedades eletrônicas e conformacionais de moléculas podem alterar drasticamente, desde da estrutura de mínima energia até a resposta a um campo eletromagnético.

Os primeiros trabalhos que tratam o solvente foram desenvolvidos na década de 30 por Onsager e Kirkwood que, deram base ao que denominamos hoje de modelos contínuos. Na busca de tratar o solvente de forma mais realística, surgiram os modelos discretos. Todavia ainda hoje, mesmo tendo um melhoramento significativo dos recursos computacionais, ainda não é possível tratar o solvente como um todo de forma discreta. Em 1975, surgiu o método de campo de reação auto-consistente (Self-consistent Reaction Field ou SCRF, em inglês) [**?**] onde a parte mais relevante do sistema solvatado, por exemplo, o soluto, é tratado quanticamente e as moléculas de solvente são substituídas pela constante dielétricas do solvente. O SCRF é um modelo bastante simples e fácil de aplicar. Por isso, este método foi amplamente utilizado nos estudos de efeitos de solventes e várias formas diferentes do SCRF foram desenvolvidos ao longo de tempo. Porém, uma grande limitação desta metodologia é de não tratar de forma explícita as interações específicas entre o soluto e solvente, por exemplo, pontes de hidrogênio ou a transferência de carga entre o soluto e solvente. Para contemplar este aspecto, surgiu mais tarde o método híbrido ou a metodologia de QM/MM (Quantum Mechanics/Molecular mechanics) [**?**], [**?**], como é mais conhecida na literatura.

Na caracterização da transição existem dois fatores determinantes. O primeiro é associado ao comprimento de onda λ referente à transição e o segundo é a força de oscilador, que é uma quantidade adimensional e dita a intensidade da transição.

Quando a molécula é inserida em meio solvente a geometria, distribuição de cargas e momento de dipolo sofrem mudanças, o que levam a alteração da energia necessária para que a molécula absorva e seja excitada. Assim, a diferença de energia do estado excitado para o fundamental em solução pode ser maior ou menor do obtido em fase gasosa. Se a diferença de energia em solução é maior é dito que ocorre um deslocamento para o azul e caso contrário um deslocamento para o vermelho.

Motivados pelo que foi discutido acima, pretendemos analisar teoricamente, o efeito do meio solvente nas propriedades eletrônicas estruturais e espectroscópicas da molécula timol na sua conformação *cis* e *trans*. Especificamente, realizamos estudo do espectro de absorção eletrônica ou do desvio solvatocrômico sofrido por essa molécula em metanol.

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo apresentaremos a fundamentação teórica e computacional utilizadas neste trabalho. Inicialmente é formulado o problema eletrônico, sendo construído por meio de algumas aproximações. Em seguida, é apresentado uma solução da equação de Schrödinger eletrônica por meio do formalismo de Hartree-Fock e consequente a formulação das equação de Hartree-Fock-Roothaan. Posteriormente apresentamos os conjuntos de funções de base e o nível de cálculo que são empregados nos cálculos computacionais neste trabalho.

2.1 Equação de Schrödinger

Os cálculos químico-quânticos de sistemas moleculares, necessariamente, começam com a equação de Schorödinger independente do tempo (para estados estacionários):

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \tag{2.1}$$

em que, $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano e E é a energia total do sistema. Para um sistema molecular constituído por M núcleos atômicos e N elétrons o Hamiltoniano não relativístico total, escrito em unidades atômicas (u.a.), é dado por:

$$H = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{N}\sum_{B>A}^{N}\frac{1}{r_{AB}} \tag{2.2}$$

onde, Z_A é o número atômico do núcleo A, M_A é a massa do núcleo A em unidades de massa do elétron, r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j, r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A e r_{AB} é a distância entre os núcleos A e B [10].

Como a equação de Schorödinger não possui solução analítica para sistemas multieletrônicos, é necessário fazer algumas aproximações.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Shorödinger (2.2) não possui solução analítica para sistemas moleculares. Para tornar sua resolução possível é necessário recorrer a aproximações e simplificações. A aproximação de Born-Oppenheimer (BO) é uma divisão do hamiltoniano do sistema, separando o movimento nuclear do movimento eletrônico. O argumento lógico para efetuar essa aproximação é que os elétrons possuem massa muito menor que os núcleos e se adaptam quase que instantaneamente a qualquer disposição nuclear. Desse modo, ao invés de resolver a equação de Shorödinger para todas as partículas simultaneamente, resolvemos primeiramente a parte eletrônica para cada posição fixa dos núcleos e depois lidamos com o movimento nuclear.

Considerando que o núcleo está fixo, somente o movimento dos elétrons terão importância. Com isso, pode-se imaginar que o núcleo praticamente não se move. Fazer esta escolha implica que a parte da energia cinética do núcleo na equação (2.2) é nula, ou seja:

$$\sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 = 0$$

Desta forma, partindo da aproximação de Born-Oppenheimer podemos escrever a equação de Shorödinger de um sistema multieletrônico em termos somente das coordenadas dos elétrons na forma:

$$H_{ele} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}}. \tag{2.3}$$

O sucesso dessa aproximação se deve fortemente ao fato das massas dos elétrons serem bem menores que as massas dos núcleos, permitindo que os elétrons se adaptem a qualquer arranjo dos núcleos, quase instantaneamente. A aproximação de Born-Oppenheimer é válida para casos em que existe um acoplamento significativo entre diferentes estados eletrônicos, ou seja, para estados degenerados.

2.3 Teoria do Orbital Molecular

De acordo com a teoria do orbital molecular (TOM), os orbitais moleculares são formados a partir da combinação linear de orbitais atômicos (CLOA). O número de orbitais moleculares formados será sempre igual ao número de orbitais atômicos envolvidos na sua ligação. Por exemplo, se chamarmos os núcleos de uma molécula de AB, seus orbitais atômicos Ψ_A e Ψ_B, respectivamente, podem se combinar para formarem o orbital molecular Ψ_{AB}, que corresponde à função de onda da molécula [11]. Sendo assim, temos:

$$\Psi_{AB} = N(c_1\Psi_A + c_2\Psi_B) \tag{2.4}$$

onde N é uma constante de normalização e os coeficientes c_1 e c_2 minimizam a energia do sistema descrito função de onda.

As energias dos orbitais moleculares formados serão distintas das dos orbitais atômicos que os formam. Alguns orbitais moleculares possuem energia mais baixa e são chamados orbitais ligantes, pois contribuem para a formação da molécula, exibindo certa densidade eletrônica em torno da ligação entre os núcleos. Já outros orbitais, chamados de orbitais antiligantes têm energia mais alta e não contribuem para a formação da ligação, pois exibem um plano nodal (região de mínima probabilidade de se encontrarem elétrons) entre os núcleos. Existem, ainda, orbitais moleculares que possuem a mesma energia dos orbitais atômicos que os formaram, denominados orbitais não-ligantes [12].

Como um orbital atômico, o orbital molecular possui tamanho, forma e energia específicos. Na molécula de H_2, por exemplo, dois orbitais atômicos $1s$ individualmente se combinam para formar dois orbitais moleculares. Existem duas maneiras para que a combinação de orbitais ocorra - de um modo aditivo e de um modo subtrativo. A combinação aditiva conduz à formação de um orbital molecular que possui menor energia e uma forma que lembra a de um ovo, enquanto a combinação subtrativa conduz à formação de um orbital molecular que possui energia muito maior e apresenta um nó entre os núcleos (Figura 2.1). Observe que a combinação aditiva origina um orbital molecular *único*, em forma de ovo. De maneira semelhante, a combinação subtrativa é um orbital molecular único com a forma de haltere alongado [1].

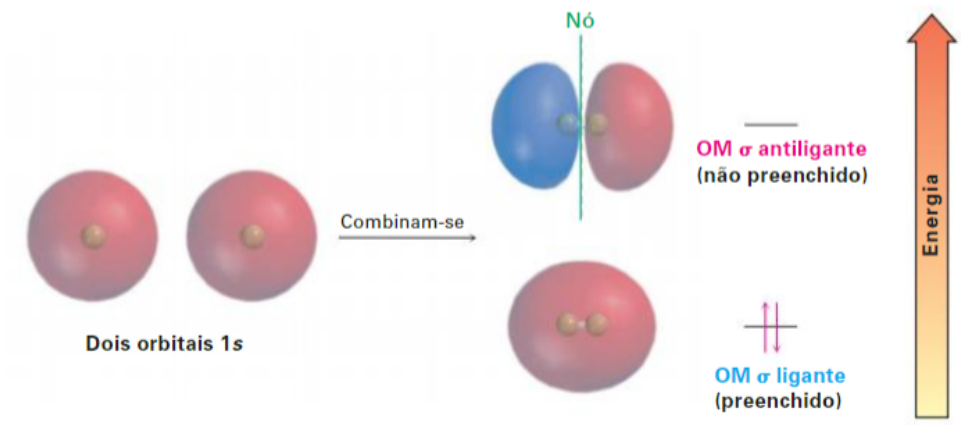


Figura 2.1 - Orbitais moleculares do H_2. A combinação de dois orbitais atômicos 1s do hidrogênio conduz à formação de dois orbitais moleculares com menor energia, OM ligante, está preenchido, e o OM antiligante de maior energia não está preenchido [1].

Através de cálculos computacionais mecânico-quântico é possível mostrar as densidades eletrônicas correspondentes aos orbitais moleculares ligantes e antiligantes, bem como suas respectivas energias.

2.4 Princípio da Exclusão de Pauli

O princípio de Pauli estabelece que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico. Em outras palavras, o que isso quer dizer é que nunca pode haver mais de um férmion (um elétron) ocupando o mesmo estado quântico. Quando tratamos de partículas idênticas, onde não á possível distinguir uma partícula da outra, como é o caso dos elétrons, devemos escrever a função de onda total de forma que essas partículas não assumam o mesmo estado quântico. Como consequência disso, para os férmions a função de onda de muitos corpos deve mudar de sinal quando a posição de duas partículas quaisquer forem trocadas. Por esse motivo, um sistema que é composto por muitos elétrons sempre deve ser descrito por uma autofunção total anti-simétrica. Para um sistema de dois elétrons, a função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(\mathbf{r_1})\phi_2(\mathbf{r_2}) - \phi_2(\mathbf{r_1})\phi_1(\mathbf{r_2})] \tag{2.5}$$

A forma da equação (2.5) não viola o princípio de exclusão de Pauli. Verificando se a equação (2.5) é anti-simétrica em relação à troca de r_1 por r_2,

$$\Psi(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}) = -\Psi(\mathbf{r_2}, \mathbf{r_1}).$$

Reescrevendo a equação (2.5) na forma de um determinante, temos:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{r_1}) & \phi_1(\mathbf{r_2}) \\ \phi_2(\mathbf{r_1}) & \phi_2(\mathbf{r_2}) \end{bmatrix} \tag{2.6}$$

Considerando um sistema contendo N elétrons, a função de onda $\Psi(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2},...,\mathbf{r_N})$ pode ser representada da seguinte maneira:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \tag{2.7}$$

conhecido como determinante de Slater. O fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ vem da condição de normalização $\langle\phi|\phi\rangle = 1$. No determinante de Slater, as linha são rotuladas pelas coordenadas dos elétrons e as colunas pelos spin-orbitais. Mudar as coordenadas de dois elétrons corresponde a trocar duas linhas no determinante de Slater, que muda o sinal do determinante. Portanto, o determinante de Slater respeita o princípio de anti-simetria. Além disso, se dois elétrons têm o mesmo spin-orbital corresponde a termos duas colunas iguais, o que leva ao determinante ser nulo. Logo, não podemos ter mais de um elétron ocupando o mesmo spin-orbital, satisfazendo então, o *princípio de exclusão de Pauli.*

2.5 O formalismo de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock(HF) foi o primeiro a ser desenvolvido para se estudar sistemas multieletrônicos. Para resolver a equação de Schrödinger (2.1) para o estado fundamental de um sistema de n elétrons, o método propõe representar a função de onda anti-simétrica (satisfazendo o princípio de exclusão de Pauli). O determinante de Slater será bastante utilizado, sendo necessário adotarmos uma notação conveniente e que

englobe a constante de normalização:

$$|\Phi\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_N\rangle \tag{2.8}$$

A função de onda eletrônica exata, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, será dada pela combinação linear de determinantes de Slater. A aproximação HF é uma forma para se determinar a função de onda e a energia do estado fundamental através de um único determinante de Slater Ψ_0.

Agora temos uma pergunta pertinente: Quais são os melhores spin-orbitais para se colocar no determinante de Slater ?

Esta resposta é dada pelo princípio variacional[1] que garante que a melhor função de onda eletrônica para o estado fundamental é aquela que minimiza a média do Hamiltoniano eletrônico. Sabemos pelo princípio variacional, que o valor esperado do Hamiltoniano com uma função de onda tentativa será maior ou igual a energia exata:

$$\langle\Psi|\hat{H}_{ele}|\Psi\rangle \geq E_{exata} \tag{2.9}$$

A energia do estado fundamental com a função de onda HF é dada por:

$$E_{HF} = \langle\Psi_0|\hat{H}_{ele}|\Psi_0\rangle \tag{2.10}$$

O Hamiltoniano eletrônico pode ser dividido em um termo de um elétron e outro termo de dois elétrons, ou seja:

$$\hat{H}_{ele} = \sum_{i}^{N} h(i) + \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{2.11}$$

onde, h é chamado de *Hamiltoniano de caroço.* O operador h(i) de um único elétron é

[1] O teorema variacional garante que a energia obtida através de um método variacional é maior ou igual à energia exata (veja, por exemplo, cap. 7 da referência [13])

dado por:

$$h(i) = \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_a}{r_{iA}} \tag{2.12}$$

Usando as regras de Condor-Slater [14] é possível mostrar que a energia do estado fundamental depende dos spin-orbitais da seguinte forma:

$$E_{HF} = \sum_{a}^{N} \langle a|h|a\rangle + \frac{1}{2}\sum_{a}^{N}\sum_{b}^{N} \langle ab||ab\rangle \tag{2.13}$$

onde,

$$\langle a|h|a\rangle = \int \chi_a^*(\mathbf{x_1})h(\mathbf{x_1})\chi_a^*(\mathbf{x_1})d\mathbf{x_1} \tag{2.14}$$

e o segundo termo de (2.13) compreende as integrais de dois elétrons. A notação para tais integrais é:

$$\begin{aligned} \langle ab||ab\rangle &= \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle \\ \langle ab|cd\rangle &= \int\int \chi_a^*(\mathbf{x_1})\chi_b^*(\mathbf{x_2})\frac{1}{r_{12}}\chi_c(\mathbf{x_1})\chi_d(\mathbf{x_2})d\mathbf{x_1}d\mathbf{x_2} \end{aligned} \tag{2.15}$$

Vemos pela equação (2.13), que a energia é um funcional dos spin-orbitais $E_0[\chi]$, então pode-se usar a técnica de multiplicadores de Lagrange para minimizar este funcional com a condição de que os spin-orbitais sejam normalizados:

$$\langle \chi_a|\chi_b\rangle = \delta_{ab} \tag{2.16}$$

O lagrangeano que deve ser minimizado é [10]:

$$L[\chi] = E_{HF}[\chi] + \sum_{a}^{N}\sum_{b}^{N} \varepsilon_{ba}[\langle \chi_a|\chi_b\rangle - \delta_{ab}] \tag{2.17}$$

sendo ε_{ba} o conjunto de multiplicadores de Lagrange.

Realizando uma pequena pertubação dos spin-orbitais δ_χ teremos uma variação do Lagrangeano δL, que deverá ser nula para garantir que L seja um mínimo. Feito isto, é

possível chegar na equação de HF [14]:

$$f(\mathbf{x_1})\chi_a(\mathbf{x_1}) = \sum_b^N \varepsilon_{ba}\chi_b(\mathbf{x_1}) \tag{2.18}$$

onde, f é o operador de Fock definido por:

$$f(\mathbf{x_1}) = h(\mathbf{x_1}) + \sum_b^N [J_a(\mathbf{x_1}) - K_b(\mathbf{x_1})] \tag{2.19}$$

Na expressão do operador de Fock (2.19) aparecem dois operadores J e K denominados Coulomb e troca respectivamente, sendo definimos por:

$$J_b(\mathbf{x_1})\chi_a(\mathbf{x_1}) = \left[\int d\mathbf{x_2}\chi_b^*(\mathbf{x_2})\frac{1}{r_{12}}\chi_b(\mathbf{x_2})\right]\chi_a\mathbf{x_1} \tag{2.20}$$

$$K_b(\mathbf{x_1})\chi_a(\mathbf{x_1}) = \left[\int d\mathbf{x_2}\chi_b^*(\mathbf{x_2})\frac{1}{r_{12}}\chi_a(\mathbf{x_2})\right]\chi_b\mathbf{x_1} \tag{2.21}$$

O termo de Coulomb possui uma interpretação clássica, representando a repulsão eletrostática dos elétrons 1 e 2 ocupando respectivamente os spin-orbitais χ_a e χ_b. Já o termo de troca não tem um análogo clássico e surge devido a função de onda eletrônica ser antissimétrica.

Definindo um novo conjunto de spin-orbitais através de uma transformação unitária, pode-se diagonalizar a matriz ε deixando o operador de Fock inalterado. A equação (2.18) será transformada em uma equação de autovalor chamada de equação de HF canônica [14], [10]:

$$f(\mathbf{x_1})\chi_a^{'}(\mathbf{x_1}) = \varepsilon_a\chi_a^{'}(\mathbf{x_1}) \tag{2.22}$$

sendo, ε_a as energias dos orbitais.

A solução da equação de HF canônica produz um conjunto infinito de spin-orbitais e energias orbitais. Os N spin-orbitais com menores energias são chamados de *spin-orbitais ocupados* com energia orbital ocupada ε_b, sendo estes utilizados na função de onda HF. Os

spin-orbitais restantes são denominados *spin-orbitais virtuais* com energia orbital virtual ε_r. As energias orbitais ocupadas e virtuais podem ser utilizadas para determinar o potencial de ionização e a afinidade eletrônica através do teorema de Koopmans [14].

A ideia de determinante substituído pode ser feita trocando um ou mais spin-orbitais ocupados por spin-orbitais virtuais. Por exemplo, Ψ_a^r indica um determinante simplesmente substituído, onde o spin-orbital ocupado χ_a foi substituído pelo spin-orbital virtual χ_r. Determinantes com substituições de ordem mais altas são feitos de modo análogo.

A energia eletrônica pode ser escrita em termos das energias orbitais [10]:

$$E_{HF} = \sum_a^N \varepsilon_a - \frac{1}{2}\sum_a^N \sum_b^N \langle ab||ab\rangle \tag{2.23}$$

A soma das energias orbitais não é igual a energia eletrônica do estado fundamental, devido a somarmos duas vezes a repulsão elétron-elétron. Sendo assim, na expressão para energia (2.23) devemos levar isto em conta e subtrair por um fator 1/2.

operador de Fock também pode ser escrito da seguinte forma:

$$f(\mathbf{x_1}) = hf(\mathbf{x_1}) + v^{HF}(\mathbf{x_1}) \tag{2.24}$$

onde,

$$v^{HF} = \sum_b^N [J_b(\mathbf{x_1}) - K_b(\mathbf{x_1})] \tag{2.25}$$

O termo v^{HF} representa um potencial médio sentido pelo elétron 1 devido aos outros elétrons. Portanto, a aproximação de HF é uma teoria de campo médio, em que trocamos um problema complicado de repulsão elétron-elétron por outro de um elétron sentido um potencial médio.

Notamos também que v^{HF} depende dos spin-orbitais dos outros elétrons, logo a equação de HF deve ser resolvida de modo interativo. Escolhemos um conjunto de spin-orbitais iniciais para gerar v^{HF}. Com este potencial médio e com os spin-orbitais é possível resolver a equação de HF e encontrar novos spin-orbitais e construir novamente v^{HF}. O

ciclo é feito até uma convergência ser alcançada, sendo este procedimento denominado *Self-Consistent Field (SCF).*

Um ponto importante é como obter uma função inicial que seja razoável de modo global, ou poderemos, por exemplo fornecer uma função que aproxima muito bem a função de onda desejada em um intervalo, mas que seja muito distinta em outros pontos, de modo que a convergência pode ser muito lenta ou pode não ocorrer. Para evitar isso, nós usualmente utilizamos um conjunto de bases para expandir a função de onda, ou seja, cada orbital molecular desconhecido φ_i é escrito como uma combinação linear de orbitais atômicos conhecidos ϕ:

$$\varphi_i = \sum_{\mu}^{\kappa} C_{\mu i}\phi_\mu \tag{2.26}$$

de modo que o problema agora é determinar os coeficientes $C_{\mu i}$, de forma que a soma aproxime a função de onda da melhor maneira possível. Essa aproximação é conhecida como *Combinação Linear de Orbitais Atômicos*(LCAO) e leva ao formalismo de Hartree-Fock-Rootham [15], que é o que utilizamos. Esse conjunto, a princípio é infinito, algo computacionalmente impossível, de modo que os resultados passam a ter uma dependência com o tamanho κ da base utilizada, com a tendência de se tornarem melhores conforme o número de elementos que compõem o conjunto aumente. Afortunadamente, a convergência com esse tamanho não é muito lenta, de modo que os resultados obtidos com esses conjuntos finitos são bem realistas. Outro problema é como descrever matematicamente os orbitais atômicos [16].

Como foi discutido no começo da seção, este procedimento é válido para o estado fundamental. Para a obtenção da energia dos *estados exitados* (que é o nosso objetivo nesse trabalho), uma das alternativas é construir o determinante de Slater considerando que os elétrons estão na presença de um potencial externo dependente do tempo, e o método passa a ser denominado TD-DFT.

2.6 Equações de Hartree-Fock-Roothaan

Neste trabalho consideramos que o sistema molecular é de camada fechada (RHF[2]), ou seja, temos um número par de elétrons e cada orbital molecular está ocupado por dois elétrons: um com spin α e outro com spin β. Desejamos eliminar a parte de spin, assim, podemos multiplicar a esquerda pelas funções de spin e integral em $\mathbf{x_1}$. Utilizando as relações de ortonormalização das funções de spin pode-se mostrar que a equação de HF para os orbitais espaciais é [14]:

$$f(\mathbf{r_1})\psi_i(\mathbf{r_1}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r_1}) \tag{2.27}$$

onde, o novo operador de Fock tem a seguinte forma:

$$f(\mathbf{r_1}) = h(\mathbf{r_1}) + \sum_a^{N/2}[2J_a(\mathbf{r_1}) - K_a(\mathbf{r_1})] \tag{2.28}$$

na qual os operadores de Coulomb e Troca tem a mesma forma funcional que as equações (2.20) e (2.21), trocando-se apenas $\chi(\mathbf{x}) \longrightarrow \psi(\mathbf{r})$

A energia também pode ser escrita em termos dos orbitais espaciais:

$$E_{HF} = 2\sum_a^{N/2}\langle\psi_a|h|\psi_a\rangle + \sum_a^{N/2}\sum_b^{N/2}(2\langle\psi_a\psi_b|\psi_a\psi_b\rangle - \langle\psi_a\psi_b|\psi_b\psi_a\rangle) \tag{2.29}$$

Na aproximação de HF existe apenas correlação de troca com spins paralelos e como estamos considerando que cada orbital molecular pode ser ocupado por dois elétrons, o operador de Coulomb tem quer ser acompanhado por um fator 2 e o operador de troca não é dobrado pois está relacionado com spins anti-paralelos.

A equação (2.27) é resolvida de forma numérica, sendo inviável para sistemas moleculares contendo um número grande de elétrons. Tendo isto em vista, Roothaan propôs expandir os orbitais moleculares em um conhecido conjunto de funções espaciais, denomi-

---

[2] RHF vem do inglês e significa *Restricted Hartree-Fock*

nado *funções de base*. Utilizando um conjunto de k funções base conhecidas ϕ_ν, os orbitais moleculares podem ser escritos como:

$$\psi_i(\mathbf{r_1}) = \sum_{\nu=1}^{k} C_{\nu i}\phi_\nu(\mathbf{r_1}) \tag{2.30}$$

A tentativa natural de conjunto base são os orbitais atômicos, levando à conhecida aproximação LCAO (*Combinação Linear de Orbitais Atômicos*).

Desta forma, podemos reescrever a equação de Hartree-Fock em uma forma matricial. Substituindo a equação (2.30) em (2.27), multiplicando-se à esquerda por ϕ_μ e integrando em $\mathbf{r_1}$, chegamos nas equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR):

$$\sum_\nu F_{\mu\nu}C_{\nu i} = \sum_\nu SC_{\nu i}\varepsilon_i \tag{2.31}$$

que podem ser escritas de uma forma mais simples como produtos de matrizes:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \tag{2.32}$$

onde, $\mathbf{S}$ é a matriz de sobreposição e $\mathbf{F}$ a matriz de Fock, sendo os elementos destas matrizes dadas respectivamente por:

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r_1}\phi_\mu(\mathbf{r_1})\phi_\nu(\mathbf{r_1}) \tag{2.33}$$

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r_1}\phi_\mu(\mathbf{r_1})f(\mathbf{r_1})\phi_\nu(\mathbf{r_1}) \tag{2.34}$$

A partir das equações (2.28), (2.29) e (2.34) é possível escrever a matriz de Fock como [14], [10]:

$$F_{\mu\nu} = H^c_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \tag{2.35}$$

sendo, $H^c_{\mu\nu}$ elementos de matriz da matriz Hamiltoniana de caroço e $G_{\mu\nu}$ a parte que contém as integrais de 2 elétrons:

$$H_{\mu\nu}^{corr} = \int d\mathbf{r_1}\phi_\mu(\mathbf{r_1})h(\mathbf{r_1})\phi_\nu(\mathbf{r_1}) \tag{2.36}$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}\left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)\right] \tag{2.37}$$

onde $P_{\lambda\sigma}$ são os elementos de matriz da matriz densidade $\mathbf{P}$ e $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ é a notação de químico, dados respectivamente por:

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{a}^{N/2} C_{\nu a}^{*} C_{\mu a} \tag{2.38}$$

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int\int \varphi_\mu^*(\mathbf{r_1})\varphi_\nu(\mathbf{r_1})\frac{1}{r_{12}}\varphi_\mu^*(\mathbf{r_2})\varphi_\nu(\mathbf{r_2})d\mathbf{r_1}d\mathbf{r_2} \tag{2.39}$$

A energia pode ser escrita numa forma simples em termos dos traços das matrizes densidade, Fock e caroço [14], [10]:

$$E_{HF} = tr[(\mathbf{H^c} + \mathbf{F})\mathbf{P}] \tag{2.40}$$

A equação de HFR escrita na forma matricial (2.32) não é uma equação de autovalores, então uma maneira de se contornar este problema é ortogonalizar a matriz de overlap $\mathbf{S}$. Desde que $\mathbf{S}$ uma matriz Hermitiana é possível encontrar uma transformação $\mathbf{X}$, de tal forma que $\mathbf{X}^\dagger\mathbf{S}\mathbf{X}$ seja a matriz identidade. Existem diversas formas de se ortogonalizar a matriz S, na qual podemos destacar as ortogonalizações: simétrica, canônica e Gram-Schmidt. A partir das considerações acima podemos escrever a nova equação matricial de HFR como sendo:

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\varepsilon \tag{2.41}$$

sendo,

$$\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger\mathbf{F}\mathbf{X} \quad \text{e} \quad \mathbf{C}' = \mathbf{X}^\dagger\mathbf{C} \tag{2.42}$$

onde ε é uma matriz diagonal que contém as energias dos orbitais. Essa equação matricial é comumente chamada de Hartree-Fock-Roothaan. O que devemos fazer agora é ortogonalizar a matriz **S** de modo que a equação de RHF tenha a forma de uma equação de autovalores matricial canônica que possa ser resolvida com relativa facilidade. Como **S** é hermitiana (igual a sua transposta conjugada), ela pode ser diagonalizada por uma transformação unitária. Essa matriz unitária é usada para obter uma nova matriz de Fock e uma nova matriz de coeficientes e obtemos assim a equação de autovalores. Essa nova equação é resolvida ortogonalizando-se a matriz de Fock resultante.

2.7 Energia de correlação eletrônica

O método de Hartree-Fock se destaca como o primeiro método a fornecer de forma simples, sistemática e robusta, resultados para a energia de sistemas multieletrônicos. HF se resume a um procedimento variacional, que leva a equações de autovalores e que devem ser resolvidas de maneira autoconsistente (SCF: *Self-Consistent Field*), e que são advindas de uma aproximação de campo médio, onde cada elétron se move na presença de um campo médio.

Usando essa aproximação de campo médio, obtem-se cerca de 90-95% do valor da energia total exata não-relativística. Isso, aliado ao fato de que as equações podem ser escritas em forma matricial (método discutido na seção 2.6), possibilitando a implementação em códigos de computador, contribuiu para o sucesso do método.

Apesar de favorecer excelentes valores para a energia total, o método HF possui algumas limitações como:

- Imprecisão associada à expansão em um conjunto de bases finito. Visto que um conjunto de funções base completo deve possuir um número infinito de funções, o que impossibilita o uso desse método em um cálculo exato. Na prática, os conjuntos de funções devem ser finitos e é necessário estabelecer um compromisso entre precisão e custo computacional.

- Outra limitação do método se deve à suposição de que a função de onda que descreve o sistema pode ser representada por um único determinante de Slater. Na verdade uma função de onda antissimétrica geral pode ser escrita em termos de um conjunto

completo de determinantes, porém no método de HF somente um determinante é considerado. Fisicamente falando, cada elétron está sujeito a um potencial efetivo, chamado potencial autoconsistente, que considera suas interações com os outros elétrons através de uma média, mas os detalhes das interações particulares entre cada par de elétrons ficam perdidos.

A energia de correlação é a diferença entre a energia exata (não relativística) e a energia de HF [17]:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \tag{2.43}$$

Apesar de frequentemente pequena em comparação com a energia total do sistema, a energia de correlação eletrônica é essencial para a descrição dos processos eletrônicos e a sua exclusão pode levar a resultados incorretos.

2.8 Abordagem Semiempírica

Os métodos semi-empíricos surgiram da necessidade em reduzir o custo computacional, de cálculos que utilizam as equações de Hartree-Fock, para tratamento de sistema moleculares contendo uma grande quantidade de átomos [10]. Uma vez que o custo computacional em se realizar um cálculo de Hartree-Fock é da ordem de ($\sim M^4$), onde M corresponde ao número de funções-base [18]. Para diminuir esse esforço computacional e tornar sistemas grandes tratáveis, temos que recorrer aos métodos semiempíricos. Apenas o cálculo de absorção UV-Vis nesse trabalho se utiliza dessa abordagem.

Todos os métodos semiempíricos, buscam resolver, de forma autoconsistente, aproximações às equações de Hartree-Fock-Roothaan, utilizando parâmetros obtidos por ajuste numérico, ou baseado em dados experimentais. Esses métodos consideram apenas os elétrons de valência, os demais são considerado através do efeito de redução da carga nuclear efetiva que provocam. Esses métodos utilizam um conjunto de base mínima para representar os elétrons de valência, onde geralmente essa base é formado por funções do tipo Slater.

Uma aproximação comum entre os métodos semiempíricos é a aproximação ZDO (Zero Diferential Overlap) [19] Essa aproximação considera nulo todos os produtos entre

dois orbitais atômicos diferentes, o que simplifica bastante as equações de Hartree-Fock-Roothaan, implicando que a matriz de *overlap* $\hat{\mathbf{S}}$ (matriz descrita na equação (2.32)), se torne uma matriz identidade. E como vantagem, a equação de autovalores de Hartree-Fock-Roothaan pode ser simplificada e resolvida a partir de uma diagonalização da matriz de Fock.

A grande limitação dos métodos semi-empíricos estava ligado ao fato desses métodos serem restritos ao tratamento de sistemas com moléculas planas considerando apenas os elétrons π [20]. Para superar essas limitações, Pople e colaboradores publicaram uma série de trabalhos, onde desenvolveram propostas como, os métodos CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) e INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*).

Dentre as três aproximações propostas por Pople, a NDDO é citada na literatura como a melhor das três, devido ao fato dessa aproximação considerar um números maior de integrais a serem calculadas [10], [21]. Nessa aproximação, todas as integrais de repulsão eletrônica, para os orbitais centrados em núcleos diferentes são considerados nulas. Assim, as integrais com os orbitais sobre o mesmo núcleo são consideradas diferente de zero, ou seja,

$$\langle \phi_A \phi_B | \phi_A \phi_B \rangle \tag{2.44}$$

Na aproximação CNDO, considera desprezível todas as integrais de repulsão eletrônica que possuam produtos envolvendo orbitais diferentes, sobrando apenas integrais monoatômicas do tipo Coulomb, $\langle \phi_a \phi_b | \phi_a \phi_b \rangle$. A grande desvantagem dessa aproximação é a não inclusão de integrais de *exchange* de um centro. Como conseqüência, essa aproximação é incapaz de distinguir estados provenientes de uma mesma configuração eletrônica. Esses problemas não aparecem na aproximação NDDO, no entanto essa aproximação exige um cálculo de um número muito grande de integrais de dois centros. A solução para esses problemas veio com a aproximação INDO, onde essa, inclui integrais de *exchange*, tipo $\langle \phi_a \phi_b | \phi_a \phi_b \rangle$, considerando apenas as integrais de um centro.

Depois dos trabalhos de Pople [22], [23], várias propostas de parametrização desses métodos surgiram na literatura. Uma parametrização importante para o nosso trabalho

é a parametrização espectrocópica desenvolvida por Del Bene e Jaffe [24], para o CNDO, que mais tarde, Zerner e colaboradores implementaram essa parametrização no método INDO [23], produziram o programa ZINDO [25].

2.9 Conjunto de bases

Funções de base são conjuntos de funções usados para criar os orbitais moleculares, os quais são expandidos como uma combinação linear de tais funções, com os pesos ou coeficientes de ser determinados. Os orbitais do tipo gaussianos (GTO, do inglês Gaussian-type orbitals) desempenhou um papel importante para tornar os cálculos *ab initio* computacionalmente viáveis, pois é mais fácil de calcular integrais (e sobreposições) com esse tipo de funções [10].

Uma função tipo gaussiana escrita em coordenadas cartesianas é definida como

$$g(x, y, z) = Nx^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \tag{2.45}$$

onde l, m e n são números inteiros, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ e N é uma constante de normalização [10]. Funções tipo gaussianas cartesianas podem ser classificadas de acordo com a convenção:

- $l + m + n = 0 \longrightarrow$ função do tipo s
- $l + m + n = 1 \longrightarrow$ função do tipo p
- $l + m + n = 2 \longrightarrow$ função do tipo d
- $l + m + n = 3 \longrightarrow$ função do tipo f

Na prática, use-se uma combinação linear de funções Gaussianas centradas no mesmo núcleo atômico, chamadas Gaussianas primitivas, para formar uma função Gaussiana contraída (CGTF) para diminuir o número de coeficientes a serem otimizados durante os cálculos de estrutura eletrônica. Dessa forma uma CGTF pode ser expressa como:

$$\chi_i = \sum_j d_{ij} g_j \tag{2.46}$$

com os coeficientes de contração d_{ij} e os parâmetros caracterizando os gaussianas primitivas, g_j, mantidos fixos durante os cálculos.

Os orbitais moleculares, pelo conceito da combinação linear dos orbitais atômicas, portanto, podem ser expressa como

$$\phi_k = \sum_i c_{ik}\chi_i = \sum_i c_{ik}\left(\sum_j d_{ij}g_j\right) \tag{2.47}$$

2.10 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Na DFT, a ideia básica é que todas as quantidades físicas de sistemas de muitos corpos podem ser consideradas como funcionais da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, ao invés de considerar a função de onda total. Dessa maneira, o problema de 3N variáveis é reduzido a um de apenas três variáveis que represente a densidade eletrônica do sistema; conseqëntemente diminuindo o tempo computacional. Em princípio, essa teoria é capaz de fornecer as propriedades do estado fundamental, porém na prática, é necessário introduzir algumas aproximações.

Essas características da DFT a tornam um dos métodos mais utilizados nas últimas décadas na descrição da estrutura eletrônica da matéria. Os cálculos baseados na DFT permitem tratar, realisticamente, problemas como: energia de ligação e de vibração de moléculas e sólidos; determinação do arranjo espacial dos átomos em uma superfície, etc. Em Química Quântica o uso da DFT tem aumentado bastante, tanto para o estudo de estruturas energéticas quanto em áreas mais avançadas, como por exemplo, na descrição de propriedades óticas de moléculas usando sua extenção dependente do tempo (TD-DFT) [26].

A ideia de se utilizar a densidade foi usada inicialmente nos trabalhos de Thomas e Fermi, na década de 20 [27], [28]. Nesse modelo as interações entre os elétrons e entre esses e o núcleo são tratadas classicamente. Já a energia cinética do sistema é obtida considerando-se um gás de elétrons uniforme, com densidade eletrônica constante. Dessa forma, o funcional da energia do sistema pode ser expresso como:

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - Z\int \frac{\rho\mathbf{r}}{r}d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\mathbf{r_1})\rho(\mathbf{r_2})}{r_{12}}d\mathbf{r_1}d\mathbf{r_2} \tag{2.48}$$

na qual, o primeiro termo à direita da equação (2.48) é o funcional da energia cinética, $E_{TF}[\rho]$, o segundo a interação elétron-núcleo e o último é a energia eletrostática clássica de Hartree (interação entre os elétrons).

A densidade e a energia do estado fundamental neste modelo podem ser obtidas minimizando o funcional $E_{TF}[\rho]$ para todas as possíveis densidades $\rho(\mathbf{r})$ (2.48), sujeitas ai vínculo do número total de elétrons:

$$\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) = N. \tag{2.49}$$

Entretanto, essa aproximação não fornece bons resultados para a maioria dos sistemas, pois a aproximação de E_{TF} é muito grosseira em relação à energia cinética real e além disso, os efeitos de troca e correlação não são considerados. Assim, a importância do modelo de Thomas-Fermi não está tanto na sua capacidade de descrever a energia do sistema corretamente, mas sim no fato da energia ser expressa completamente em termos da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Na DFT, os elétrons interagem entre si e com um potencial externo. No caso de moléculas, o potencial externo é a interação com os núcleos. A garantia que a energia pode ser escrita como um funcional da densidade está nos dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [29]. Estes dois teoremas são os pilares do DFT e são enunciados a seguir.

2.10.1 Teoremas de Hohemberg e Kohn

Em 1965 [30], Hohenberg e Kohn (HK), propuseram, através de dois teoremas, a solução do impasse existente no modelo de Thomas-Fermi, conforme enunciados a seguir:

Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

*Dada a densidade eletrônica de um sistema n(**r**), o potencial externo v(**r**) correspondente é determinado univocamente.*

Dessa forma, conhecida a densidade eletrônica, pode-se determinar o potencial correspondente univocamente. Isso é de importância significativa, pois a validade desse último teorema assegura que a densidade eletrônica é suficiente para caracterizar completamente o sistema, porque o Funcional Universal depende apenas do número de elétrons. A prova do teorema, tal qual a proposta por Kohn e Sham, que nessa versão é válida apenas para estados não-degenerados, é escrita a seguir:

Seja n($\mathbf{r}$) um estado não-degenerado de densidade eletrônica de um sistema de N elétrons em um potencial $v_1(\mathbf{r})$, correspondendo a um estado Φ_1 de energia E_1:

$$E_1 = \left\langle \Phi_1 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \right\rangle = \int v_1(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + \left\langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \right\rangle, \tag{2.50}$$

onde $\hat{H}_1$ é o Hamiltoniano referente a v_1, $\hat{T}$ e $\hat{U}$ sendo os operadores de energia cinética e de interação.

Suponha, por absurdo, que existe um segundo potencial $v_2(\mathbf{r})$, que não é equivalente a $v_1(\mathbf{r})$, ou seja, $v_2(\mathbf{r}) \neq v_1(\mathbf{r})$ + constante e $\Phi_2 \neq e^{i\theta}\Phi_1$ (o que significa que Φ_1 e Φ_2 diferem de mais de uma fase). Dessa forma:

$$E_2 = \left\langle \Phi_2 | \hat{H}_2 | \Phi_2 \right\rangle = \int v_2(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + \left\langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \right\rangle. \tag{2.51}$$

Desde que Φ_1 é não-degenerado, o princípio variacional de Rayleigh-Ritz [31] é aplicável:

$$\begin{aligned} E_1 < \left\langle \Phi_2 | \hat{H}_1 | \Phi_2 \right\rangle &= \int v_2(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + \left\langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \right\rangle \\ E_1 &< E_2 + \int [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) dr. \end{aligned} \tag{2.52}$$

Analogamente:

$$E_2 < \left\langle \Phi_1 | \hat{H}_2 | \Phi_1 \right\rangle = \int v_2(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + \left\langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \right\rangle$$
$$E_2 < E_1 + \int [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) dr. \tag{2.53}$$

Somando essas duas últimas equações, chega-se a:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2, \tag{2.54}$$

ou seja, uma contradição, que mostra que a suposição de que para um mesmo n($\mathbf{r}$), existe um segundo potencial $v_2(\mathbf{r})$, (tal que $v_2(\mathbf{r}) \neq v_1(\mathbf{r})$ + constante) é absurda, ou seja, n($\mathbf{r}$) e v($\mathbf{r}$) são determinados univocamente.

Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

Seja um sistema de densidades n($\mathbf{r}$) no estado fundamental e ñ ($\mathbf{r}$) uma aproximação arbitrária de n($\mathbf{r}$), tal que ñ($\mathbf{r}$) ≥ 0 e $\int (\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ = N. Seja E[ñ] a energia correspondente a ñ($\mathbf{r}$) e E[n] a energia correspondente a n($\mathbf{r}$). Então:

$$E[\tilde{n}] \geq E[n] = E_0, \tag{2.55}$$

sendo E_0 a energia do estado fundamental do sistema.

A energia é composta pelo funcional universal F[**n**], que conforme dito anteriormente, depende apenas do número de elétrons, e pelo potencial externo, que corresponde univocamente à densidade. Assim, a energia é um funcional da densidade que atinge um mínimo quando a densidade adotada corresponde a densidade eletrônica real do sistema. Segue a prova do teorema:

Conforme o 1º teorema de HK, pode-se dizer que a densidade n($\mathbf{r}$) está associada a um potencial v($\mathbf{r}$) e a um Hamiltoniano $\hat{H}$, assim como a densidade ñ($\mathbf{r}$) arbitrária está associada a um potencial ṽ($\mathbf{r}$) e um Hamiltoniano H̃. Da mesma forma, a densidade n($\mathbf{r}$) está para a função de onda Φ, assim como ñ($\mathbf{r}$) está associada a Φ. Colocando a densidade arbitrária ñ($\mathbf{r}$) no hamiltoniano normal (H̃):

$$E[\tilde{n}] = \left\langle \tilde{\Phi}|\hat{H}|\tilde{\Phi} \right\rangle = \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})dr + \left\langle \tilde{\Phi}|\hat{T} + \hat{U}|\tilde{\Phi} \right\rangle . \tag{2.56}$$

De acordo com o princípio variacional de Rayleigh-Ritz [31], pode-se afirmar:

$$\begin{aligned} \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})dr + \left\langle \tilde{\Phi}|\hat{T} + \hat{U}|\tilde{\Phi} \right\rangle \geq \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dr + \left\langle \Phi|\hat{T} + \hat{U}|\Phi \right\rangle \\ E[\tilde{n}] \geq E[n] = E_0. \end{aligned} \tag{2.57}$$

De acordo com o segundo teorema de HK, o estado de menor energia corresponde a densidade eletrônica n($\mathbf{r}$), e qualquer aproximação $\tilde{n}(\mathbf{r})$ aplicada ao funcional de energia, provocará um resultado acima do esperado, ou seja $E[\tilde{n}] \geq$ E[n].

No entanto, a prova dada por Hohenberg-Kohn [32] só é válida para estados não-degenerados. Apesar das evidências, existia a dúvida quanto a validade desses teoremas para os estados degenerados. Essa dúvida foi respondida por Capelle e colaboradores [33], que provaram que os teoremas de HK se estendiam para os estados degenerados.

Os teoremas de HK garantem que a densidade eletrônica é suficiente para descrever um sistema, porém não mostram como calcular a energia do sistema. O procedimento que calcula as energia, foi posteriormente descrito por W.Kohn e L.J. Sham [32], sobre o qual discutir-se-á na seção seguinte.

2.10.2 Equações de Kohn-Sham

Os resultados apresentados na seção anterior podem ser considerados como teoremas de existência, ou seja, eles indicam que as propriedades físicas do estado fundamental são funcionais da densidade e que essa densidade minimiza o funcional da energia. Entretanto, os teoremas de Hohenberg-Kohn não fornecem nenhum guia prático de como o funcional relacionado à energia do estado fundamental deve ser construído. Nessa seção, mostraremos como a DFT pode ser redefinida para tornar-se aplicável aos cálculos reais de estrutura eletrônica.

Dado um sistema específico, $v(\mathbf{r})$ conhecido, o problema agora é minimizar a energia

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho] + \int d^3r\rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}), \tag{2.58}$$

em relação à $\rho(\mathbf{r})$, com o vínculo

$$\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) = N, \tag{2.59}$$

isto é, deve-se resolver a equação

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})}\left[E[\rho] - \mu\left(\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) - N\right)\right] = 0, \tag{2.60}$$

na qual μ é o multiplicador de Lagrange associado à equação (2.59).

No entanto, o primeiro problema que se encontra é que a forma exata para o funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ não é conhecida e o que se faz são aproximações para esse termo. Como citado anteriormente, uma primeira aproximação foi a de Thomas-Fermi. Porém, dada a simplicidade do seu funcional da energia cinética, os resultados obtidos com essa abordagem não são satisfatórios. A partir dessas considerações, Kohn e Sham [32] estabeleceram uma proposta mais acurada para tratar o termo de energia cinética. Dessa maneira, o funcional da energia pode ser agora reescrito como:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V[\rho] \\ E[\rho] &= T_s[\phi_i[\rho]] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho] \\ E[\rho] &= -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\langle\phi_i|\nabla_i^2|\phi_i\rangle + \frac{1}{2}\int\int\frac{\rho(\mathbf{r_1})\rho(\mathbf{r_2})}{r_{12}}d\mathbf{r_1}d\mathbf{r_2} + E_{xc}[\rho] + \int v\rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{2.61}$$

na qual E_{xc} é a energia de troca e correlação e V_H é a energia eletrostática clássica ou termo de hartree. O termo de troca e correlação,E_{xc}, contém tanto a diferença entre as energias cinéticas do sistema interagente de muitos corpos e do sistema fictício de partículas independentes.

2.10.3 Funcional Híbrido B3LYP

As aproximações contidas na DFT, especialmente as que utilizam os funcionais híbridos, têm sido utilizadas como uma ferramenta poderosa e muito útil na determinação de diversas propriedades moleculares. A combinação dos cálculos com técnicas espectroscópicas é uma forma de entender as estruturas moleculares e o espectro vibracional de diversos tipos de compostos orgânicos [34].

Alguns funcionais foram desenvolvidos a partir da mecânica quântica e outros a partir da parametrização de funções que melhor reproduzem resultados experimentais. Desse modo, pode-se dizer que há versões *ab initio* e semi-empíricas do modelo DFT. Um dos modelos mais utilizados é o modelo de funcional de troca híbrido de três parâmetros de Becke e do funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (B3LYP), devido à qualidade dos seus resultados, particularmente para moléculas orgânicas [35].

O B3LYP é uma combinação linear de funcionais puro e o termo de troca de HF, utiliza-se três parâmetros de troca, sendo 20% de energia de troca HF, 72% do GGA de Becke e 80% para a aproximação LSDA e dois parâmetros de correlação sendo 81% do funcional LYP [36] e 19% do funcional proposto por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) [37]. Desta forma, podemos escrever o funcional B3LYP como:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c E_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN}, \qquad (2.62)$$

onde os termos ΔE_x^{B88}, corresponde ao gradiente de correção do funcional de *exchange* de Becke de 1988. E_c^{LYP} e E_c^{VWN}, correspondem ao funcional de correlação de Lee-Yang-Parr, Vosko-Wilk-Nusair respectivamente. Os coeficientes $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ e $a_c = 0.81$, são os três parâmetros empíricos sugerido em 1993 por Becke, baseado em análise de propriedades Termodinâmicas obtidas experimentalmente de pequenas moléculas.

2.10.4 Teoria do Funcional Dependente do Tempo - TDDFT

Devido ao grande sucesso da DFT para os cálculos de estrutura eletrônica do estado fundamental e diante da necessidade de compreender as propriedades dos estados excita-

dos, surgiu a ideia de obter os estados excitados utilizando a DFT. Porém, os teoremas de HK são válidos somente para o estado fundamental criando uma dificuldade extra de utilização.

Foi em 1984 que Runge e Gross (RG) [26] estenderam o primeiro teorema de HK para um sistema dependente do tempo, mostrando uma dependência unívoca entre a densidade dependente do tempo $\rho(\mathbf{r}, t)$ e o potencial externo dependente do tempo $v(\mathbf{r}, t)$ através da equação de Schödinger dependente do tempo

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi_i(\mathbf{r}, t) = H(\mathbf{r}, t)\psi_i(\mathbf{r}, t) \tag{2.63}$$

Em um sistema dependente do tempo, o princípio variacional não é válido e para provar tal equivalência RG mostraram que a ação de Dirac é um funcional de $\rho(\mathbf{r}, t)$ cuja solução torna a equação (2.63) estacionária permitindo o cálculo do potencial v^{KS}. Como a solução envolve a equação de Schödinger dependente do tempo este método foi batizado como *Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo* (TD-DFT - Time Dependent Density Functional Theory).

A forma mais utilizada de implementar a TD-DFT é através da *Teoria de Resposta Linear* (LRT - Linear Response Theory) e tem sido utilizada para calcular a energia de absorção, a geometria de estados excitados. A função resposta da densidade χ fornecida pela LRT é dada por:

$$\chi(r, r', \omega) = \lim_{n\to 0^+} \sum_m \left[\frac{\langle 0|\rho(r)|m\rangle\langle m|\rho(r')|0\rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle 0|\rho(r')|m\rangle\langle m|\rho(r)|0\rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right], \tag{2.64}$$

onde os pólos da expressão (2.64) fornecem as energias dos estados de excitação do sistema e os numeradores estão relacionados as correspondentes força do oscilador (para mais detalhes desta teoria, vide [38]).

Os estados excitados obtidos pela TD-DFT seguem o princípio de Franck-Condon (FC) cujo enunciado clássico é o que se segue:

O salto de um elétron durante uma transição molecular ocorre num tempo muito

pequeno comparado com a escala de tempo do movimento nuclear, de modo que, imediatamente após o salto, os núcleos permanecem praticamente nas mesmas posições e nas mesmas velocidades relativas de antes do salto. [2]

Com esse princípio, podemos determinar quais são as transições mais fortes entre níveis vibracionais de uma molécula, conforme representado na figura 2.2.

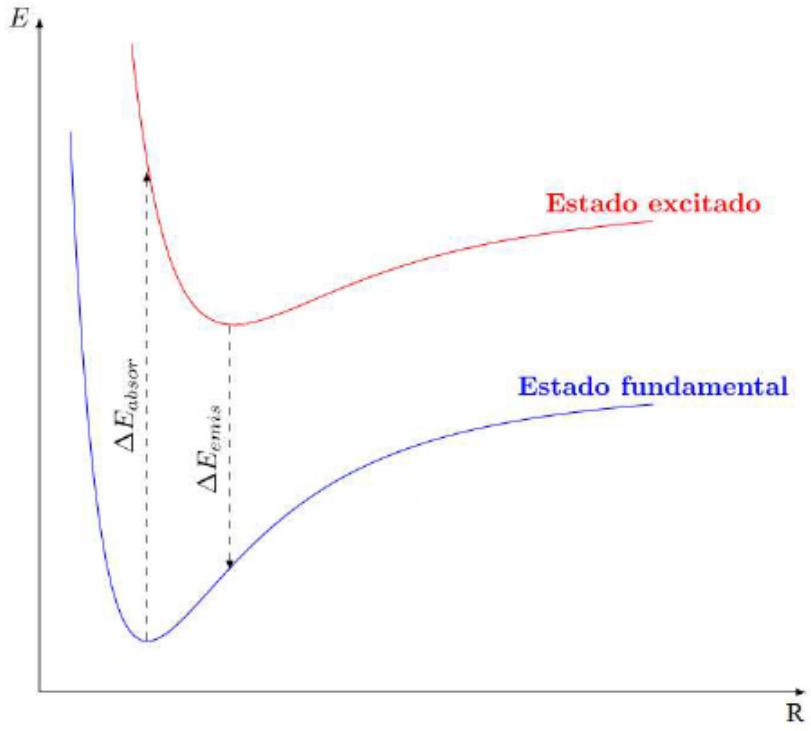


Figura 2.2 - Representação do enunciado clássico do princípio de Franck-Condon [2].

Em resumo, o princípio de Franck-Condon permite prever quais serão as transições eletrônicas permitidas, bem como suas intensidades. No caso da determinação da intensidade, é preciso fazer um tratamento quântico.

2.11 Convolução do espectro UV-Vis

O processo de absorção ou emissão de luz é caracterizado pela transição entre dois estados. A diferença de energia entre os estados (ΔE) está relacionada com a frequência (ν), comprimento de onda (λ) ou número de onda ($\tilde{\nu}$) da radiação absorvida de acordo com a relação:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \tag{2.65}$$

onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz.

A força do oscilador de uma dada transição é uma grandeza adimensional definida como sendo igual a [39]

$$f_i = \frac{8\pi^2 m_e}{3e^2h^2}\tilde{\nu}_i|\mu_i|^2 \tag{2.66}$$

onde μ_i é o momento de dipolo de transição.

Em geral f é um número entre zero e um. Transições proibidas têm força de oscilação próximas de zero, enquanto que bandas intensas mostram valores próximos de um.

2.12 Método Computacional

Otimização total das geometrias sem nenhuma restrições são realizadas para as quatro conformações da molécula de timol em fase gasosa usando o funcional híbrido B3LYP [36] e dois conjuntos de bases diferentes: B1= 6-31++G(d,p) e B2= aug-cc-pVDZ. Essas bases para o timol consistem em 293 e 379 funções do tipo gaussiana contraídas no nível 6-31++G(d,p) e aug-cc-pVDZ, respectivamente. A otimização da geometria é seguida pelo cálculo da frequência nos dois modelos para calcular os modos de vibração harmônica da molécula e também para garantir o mínimo local dos pontos estacionários. Posteriormente, o efeito do solvente na estrutura e nos espectros vibracionais é incluído usando o método de campo de reação autoconsistente com o modelo de continuum polarizado (PCM) de Tomasi [40] tento o metanol como solvente.

Para o presente estudo, foi utilizado o software de referência: Gaussian03 [41] juntamente com Gauss View 5.0 [42]. As otimizações das geometrias, os cálculos das frequências e as energias foram realizadas em nível DFT/B3LYP pelo programa Gaussian 03 [41]. Utilizamos o ZINDO implementado so programa Gaussian 09 [43] para os cálculos dos espectros UV-Vis do timol.

O programa computacional Gaussian 03 [41] foi adquirido pela Universidade Federal do Amazonas e as simulações foram realizadas no Laboratório de Modelagem e Simulação

Computacional (LMSC).

Capítulo 3

Tratamento do Efeito de Solvente

A interação entre moléculas e um meio externo é um problema de grande importância, uma vez que, o meio em que uma molécula está inserida pode influenciar significativamente várias propriedades moleculares, tais como estrutura, reatividade e espectroscopia, dentre outras. Logo, torna-se muito importante que esses efeitos do meio sejam incorporados dentro de modelos teóricos que tentam prever as propriedades de moléculas em fase condensada (ou em solução). Em físico-química um importante efeito do meio é a *solvatação*, em que, a grande maioria dos experimentos químicos sobre as propriedades de uma molécula (o soluto) são feitos em um meio em fase condensada (o solvente).

Existe uma grande quantidade de métodos computacionais que visam entender o comportamento de moléculas em solução. Estes podem basicamente se dividir em dois grupos dependendo de como o solvente é tratado. A abordagem que considera as moléculas de solvente explicitamente dá origem aos modelos discretos. A outra abordagem, considerando o solvente como um meio contínuo, dá origem aos modelos contínuos. Tanto a metodologia discreta quanto a contínua possuem pontos positivos e negativos. A escolha entre se utilizar uma ou outra depende de muitos fatores, tais como o sistema de estudo, a propriedade de interesse, etc. É possível também utilizar métodos híbridos que combinam as duas metodologias.

Na presente pesquisa, utilizamos os métodos contínuos que se baseiam na ideia de campo de reação - O modelo de Campo de Reação Auto-Consistente (SCRF). Faremos uma discussão mais detalhada sobre método contínuo a seguir:

3.1 Modelos Contínuos

Nos últimos anos, tratamentos totalmente quanto-mecânicos da interação soluto-solvente e solvente-solvente, onde moléculas do solvente interagem explicitamente com

o soluto, tem sido introduzido e seu uso vem crescendo rapidamente. Entretanto, isto não elimina a utilidade dos modelos contínuos, cuja maior vantagem é o custo computacional mais baixo. Estes modelos tiveram origem nos trabalhos de Born [44], Kirkwood [45] e Onsager [46]. No modelo contínuo o solvente é tratado como um material dielétrico, caracterizado por parâmetros macroscópicos, principalmente a constante dielétrica ε (veja figura 3.1).

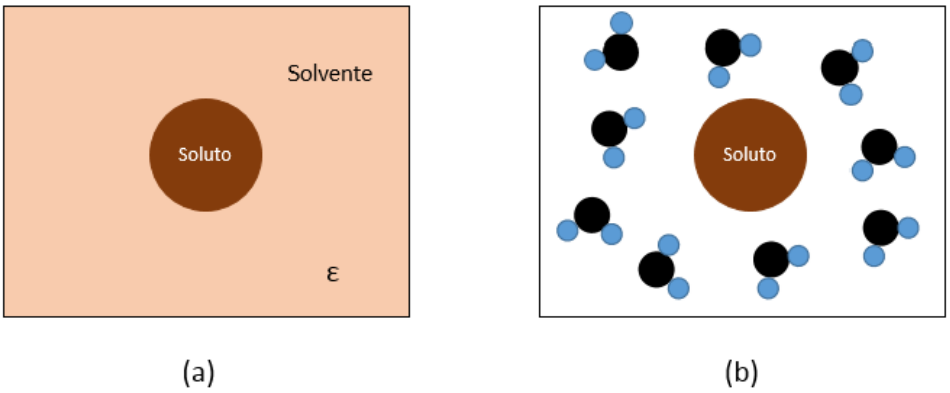


Figura 3.1 - Representação do soluto em diferentes modelos: (a) solvente como um meio dielétrico (solvente implícito) com constante dielétrica ε; (b) soluto cercado por moléculas de solvente (modelo explícito)

A ideia básica destes modelos é tratar o solvente como um material dielétrico contínuo que é caracterizado pelos seus parâmetros macroscópicos, com especial atenção para a constante dielétrica ε. O soluto, que é a molécula de interesse, é descrito em nível quântico e as interações soluto-solvente são entendidas simplesmente como sendo de origem eletrostática, de modo que a descrição do modelo é feita a partir da solução da equação de Poisson [[10] [47] [40]]

$$-\varepsilon\nabla^2(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \tag{3.1}$$

Dentro do solvente de constante dielétrica ϵ, imagina-se uma cavidade ($\varepsilon = 1$) na qual será inserido o soluto. Deste modo, teremos duas regiões distintas onde a equação de Poisson deverá ser resolvida, dentro e fora da cavidade. Reescrevendo a equação (3.1) para as duas regiões descritas, temos

$$-\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \qquad \text{dentro da cavidade} \tag{3.2}$$

e

$$-\varepsilon\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{fora da cavidade} \tag{3.3}$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ representa a distribuição de cargas, ε é a constante dielétrica do solvente e V($\mathbf{r}$) é a soma dos potenciais gerado pela distribuição de cargas com o potencial de reação que surge devido à interação soluto-solvente. Este potencial de reação é oriundo do processo em que as cargas do soluto polarizam o solvente, que por sua vez dá origem a um campo elétrico que atuará no soluto, aumentando o momento de dipolo. Este campo gerado pelo solvente é conhecido como *campo de reação* e é ele que dará origem ao potencial de interação soluto-solvente. Este campo possui dependência direta com o momento de dipolo do soluto, com a constante dielétrica do solvente e com o tamanho e a forma da cavidade [10] [40] que são definidos diferentemente em cada um dos métodos contínuos.

Além das equações (3.2) e (3.3), temos de incluir as condições para a superfície da cavidade C, onde devemos expressar a continuidade do potencial

$$[V] = V_{dentro} - V_{fora} = 0 \quad \text{em C}, \tag{3.4}$$

e a descontinuidade da componente perpendicular do campo elétrico. Esta segunda condição, considerando que a cavidade possui $\varepsilon = 1$ e o meio externo possui uma constante finita e maior que a da cavidade, leva a

$$[V] = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{dentro} - \varepsilon\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{fora} = 0 \quad \text{em C}, \tag{3.5}$$

onde $\mathbf{n}$ é um vetor que aponta para fora da superfície da cavidade e o campo elétrico é representado pelo gradiente do potencial.

As equações de (3.2) a (3.5) constituem a base na elaboração dos métodos contínuos para solução do problema eletrostáticos. Os modelos contínuos se dividem em seis métodos que são agrupados de acordo com suas características comuns: métodos da carga aparente na superfície (ASC), métodos da expansão em multipolos (MPE), métodos que utilizam

a aproximação de Born generalizada (GBA), métodos da carga imagem (IMC), métodos de elementos finitos (FEM) e os métodos da diferença finita (FDM) [40].

O espectro UV-Vis é uma propriedade sensível ao ambiente químico e pode sofrer grandes alterações. O solvatocromismo, por exemplo, é a diferença de energia de absorção de uma molécula em meio e em vácuo. Como grande parte dos resultados experimentais de espectros de absorção são medidos em solução, é interessante uma modelagem teórica deste fenômeno.

3.2 Modelo Contínuo Polarizável

O Modelo Contínuo Polarizável (PCM) encaixa-se dentro dos métodos da carga aparente na superfície [40]. Nos métodos ASC define-se uma distribuição superficial de carga $\sigma(\mathbf{r}')$ difundida sobre a superfície da cavidade. É esta distribuição que dará origem ao potencial elétrico oriundo do campo de reação. Se $\sigma(\mathbf{r}')$ for definida a partir de uma equação eletrostática apropriada, o valor encontrado para o potencial de reação será exato. O potencial é dado por

$$V_\sigma(\mathbf{r}') = \int_s \frac{\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^2r \tag{3.6}$$

onde a integral é calculada sobre toda a superfície da cavidade, representada por s.

Em grande parte das formulações de métodos contínuos considera-se todo o meio dielétrico como fonte do potencial de interação. A grande simplificação trazida pelos métodos ASC é justamente reduzir a fonte do potencial de reação a uma limitada distribuição de cargas na superfície da cavidade. Contudo, o cálculo desta integral nem sempre é simples, de modo que na maioria dos casos utiliza-se um procedimento chamado discretização da integral em um número finito de elementos [[40], [48]]. Neste procedimento, divide-se a superfície da cavidade em pedaços suficientemente pequenos para considerar $\sigma(\mathbf{r}')$ constante (figura 2.1). Deste modo, a integral é transformada em um somatório

$$V_\sigma \approx \sum_i \frac{\sigma(\mathbf{r_i'})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r_i'}|} = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r_i'}|} \tag{3.7}$$

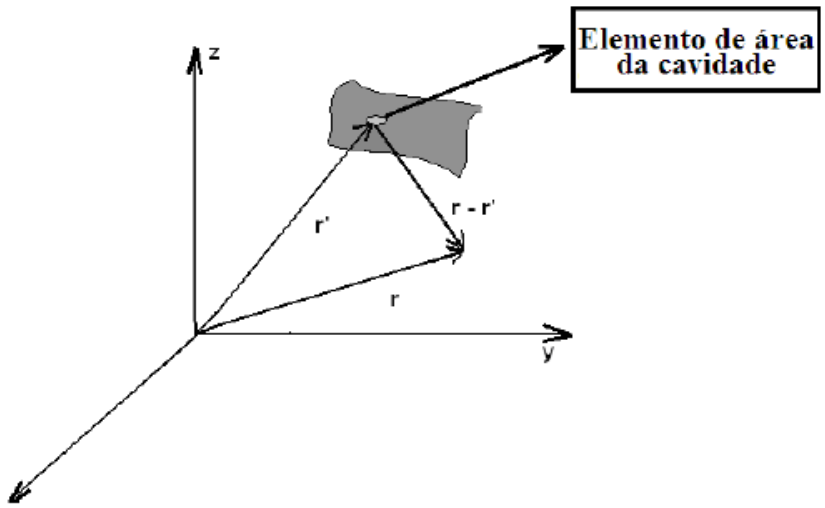


Figura 3.2 - Discretização da área

onde A_i e q_i representam, respectivamente, a área e a carga de cada elemento da superfície da cavidade. O PCM é o mais antigo método ASC. Sua versão original foi implementada por Miertus e colaboradores [49]. Para realizar a modelagem da cavidade no formato da molécula este método utiliza o raio de van der Waals acrescido de 20% e pode ser usado para descrever regiões com uma ou várias cavidades, além de permitir descrever solventes puros (com um único ε) ou um conjunto de regiões com diferentes constantes dielétricas (figura 2.2) A razão disto pode ser facilmente verificada se entendermos que o vetor polarização é dado por

$$\mathbf{P}_i(\mathbf{r}) = -\frac{\varepsilon_i - 1}{4\pi}\nabla V(\mathbf{r}) \tag{3.8}$$

onde ε_i representa a constante dielétrica da região i.

Se imaginarmos a fronteira de duas regiões i e j com diferentes permissividades, a distribuição de cargas nesta fronteira será

$$\sigma_{ij} = -(\mathbf{P}_j - \mathbf{P}_i).\mathbf{n}_{ij} \tag{3.9}$$

que é derivada da definição de densidade de carga de polarização

$$\sigma_{ij} \equiv \mathbf{P}.\mathbf{n} \tag{3.10}$$

onde $\mathbf{n}_{ij}$ é um vetor unitário que aponta do meio i paro o meio j. Neste trabalho, utilizaremos somente solventes puros, caracterizado por uma única constante dielétrica.

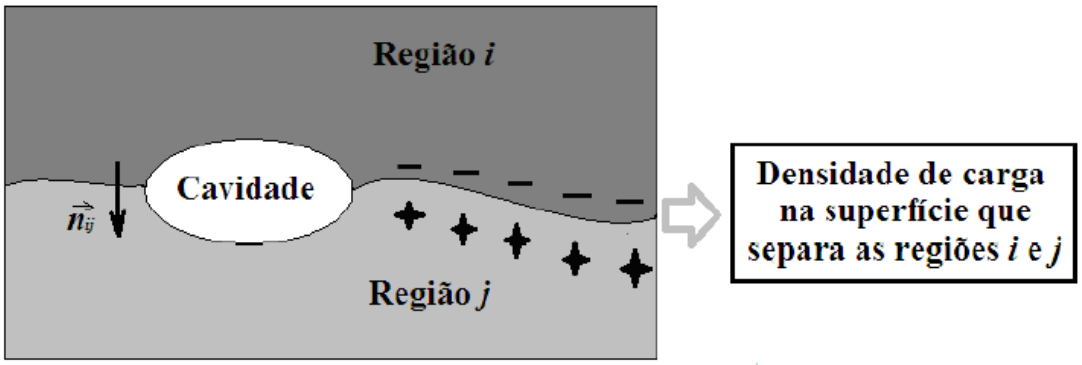


Figura 3.3 - Região com diferentes constantes dielétricas

Agrupando as equações (3.8) e (3.9), obtemos a definição básica do PCM

$$\sigma(s) = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon}\frac{\partial}{\partial n}(V_M + V_\sigma)_{int} \tag{3.11}$$

onde V_M e V_σ representam, respectivamente, o potencial gerado pela distribuição de carga no soluto e o potencial gerado pela polarização do solvente, e o gradiente é tomado na parte interna da superfície.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

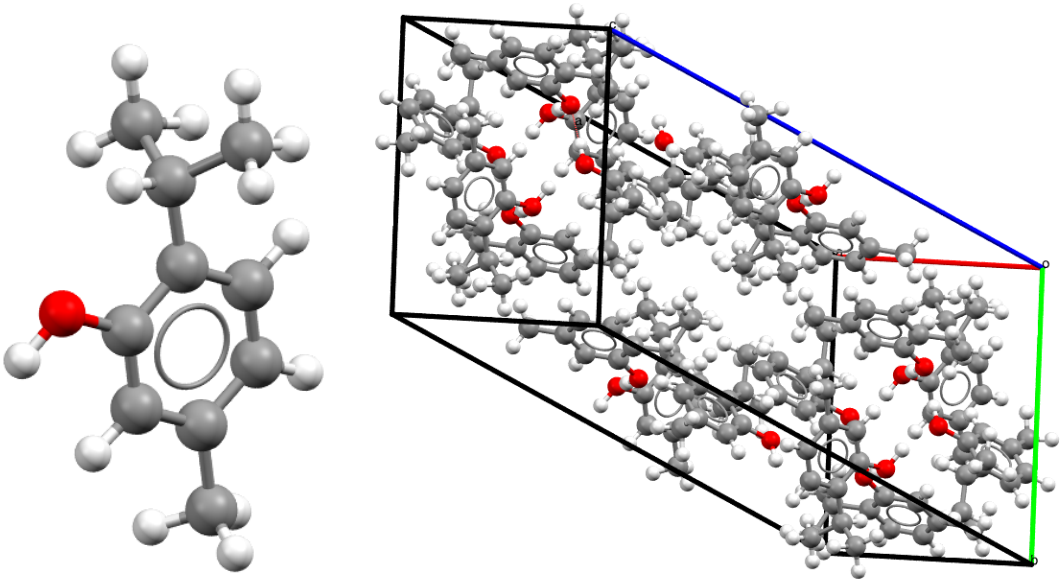
Uma vez introduzidos os métodos teóricos que serão utilizados neste trabalho, apresentaremos e discutiremos neste capítulo os resultados obtidos para a molécula timol (2-isopropil-5-metil-fenol) na sua conformação *cis* e *trans*. Nosso objetivo é, primeiramente, estudar e descrever as propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas da molécula em fase gasosa e em seguida incluir a presença do solvente. As geometrias e propriedades de uma molécula isolada, em boa parte dos casos, são diferentes das mesmas em fase solvatada uma vez que, em meio solvente existem inúmeras interações intermoleculares que podem modificar a estrutura química e molecular do sistema. Descrever esses efeitos dos solventes sobre propriedades moleculares através um modelo teórico é bastante complexo. Neste trabalho, consideramos o solvente metanol e o método implícito de solvatação - SCRF/PCM para estudar efeito solvente no caso de molécula Timol conforme descrito a seguir:

4.1 Caracterização estrutural:

4.1.1 Otimização da geometria em fase gasosa

O primeiro passo no estudo teórico de uma molécula em fase isolada, um dos pontos cruciais é encontrar a geometria de equílibrio, ou seja, encontrar um mínimo na hipersuperfície de energia potencial.

O ponto de partida para o processo da otimização foi a estrutura cristalina do timol obtida no banco de daos Cambridge Crystallography Data Center (CCDC 1.180.630). Os parâmetros da estrutura cristalina são a=b=14.730 Å, c = 23.115 Å, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$ [3].



(a) (b)

Figura 4.1 - Estrutura do Timol obtida do CCDC.

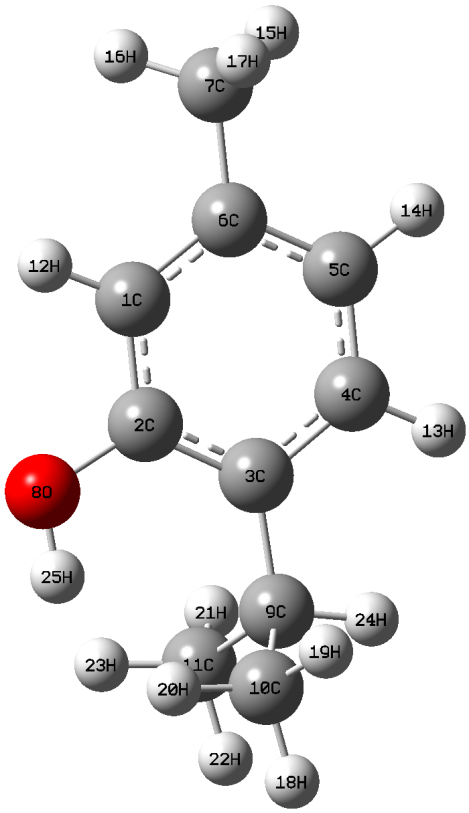


Figura 4.2 - Estrutura otimizada do timol com o método B3LYP/6-31++G(d,p).

Fizemos a otimização da geometria desta estrutura molecular utilizando o método DFT com o funcional híbrido B3LYP e os conjuntos de funções base 6-31++G(d,p) e

aug-cc-pVDZ implementados no software Gaussian03 [41] e a geometria otimizada está mostrada na figura 4.2. Analisando a figura constatamos que, dependendo da orientação do grupo OH ligado ao anel aromático o timol pode ter duas possíveis conformações: *Cis* e *Trans*. Por outro lado, dependendo da orientação da ligação C9-H24 com respeito ao anel aromático , cada conformação pode ter diferentes geometrias de equilíbrio para explorar essa possibilidade, realizamos uma varredura (scan) da superfície de energia potencial da molécula variando o ângulo diedral C2-C3-C9-H24 de 0° até 360°, com passos de 5°, conforme ilustrada na figura 4.3.

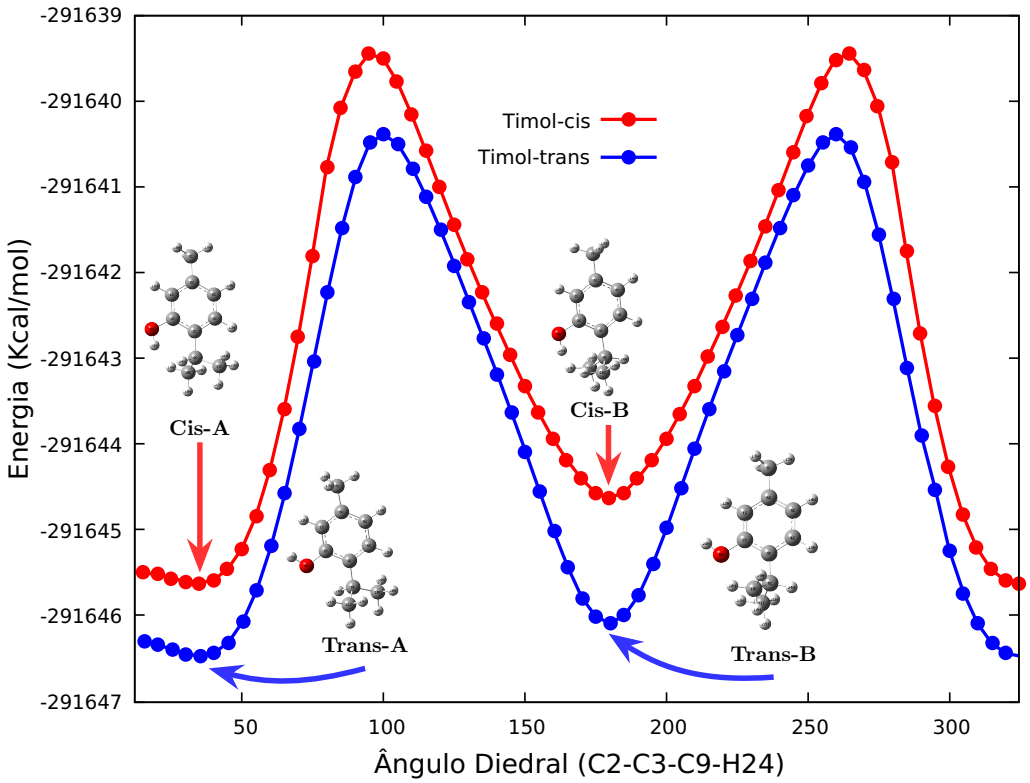


Figura 4.3 - Varredura da superfície de energia potencial em fase gasosa calculada ao longo do ângulo diedral C2-C3-C9-H24 para *cis* e *trans* do timol. Cálculo realizado com B3LYP/6-31++G(d,p).

De acordo com a varredura (scan) da superfície de energia potencial, que está em excelente acordo com a literatura [50], cada conformação da molécula timol (cis e trans) possui duas estruturais da energia mínina , chamamos de cis-A/cis-B e trans-A/trans-B, a Timol-trans-A sendo energeticamente mais estável segido pela estrura Timol-cis-A. O valor de ângulo C2-C3-C9-H24 é 180° para geometria B (cis-B/Trans-B), e 35° para geometria A (cis-A/Trans-A). A partir desta observação, procuramos a geometria de equílibrio das quatro conformações (cis-A/cis-B e trans-A/trans-B) usando o mesmo nível de cálculo, ou

seja, B3LYP/6-31++G(d,p) – Modelo 1 e B3LYP/aug-cc-pVDZ – Modelo II. Na figura 4.4 mostramos as quatro geometria otimizadas.

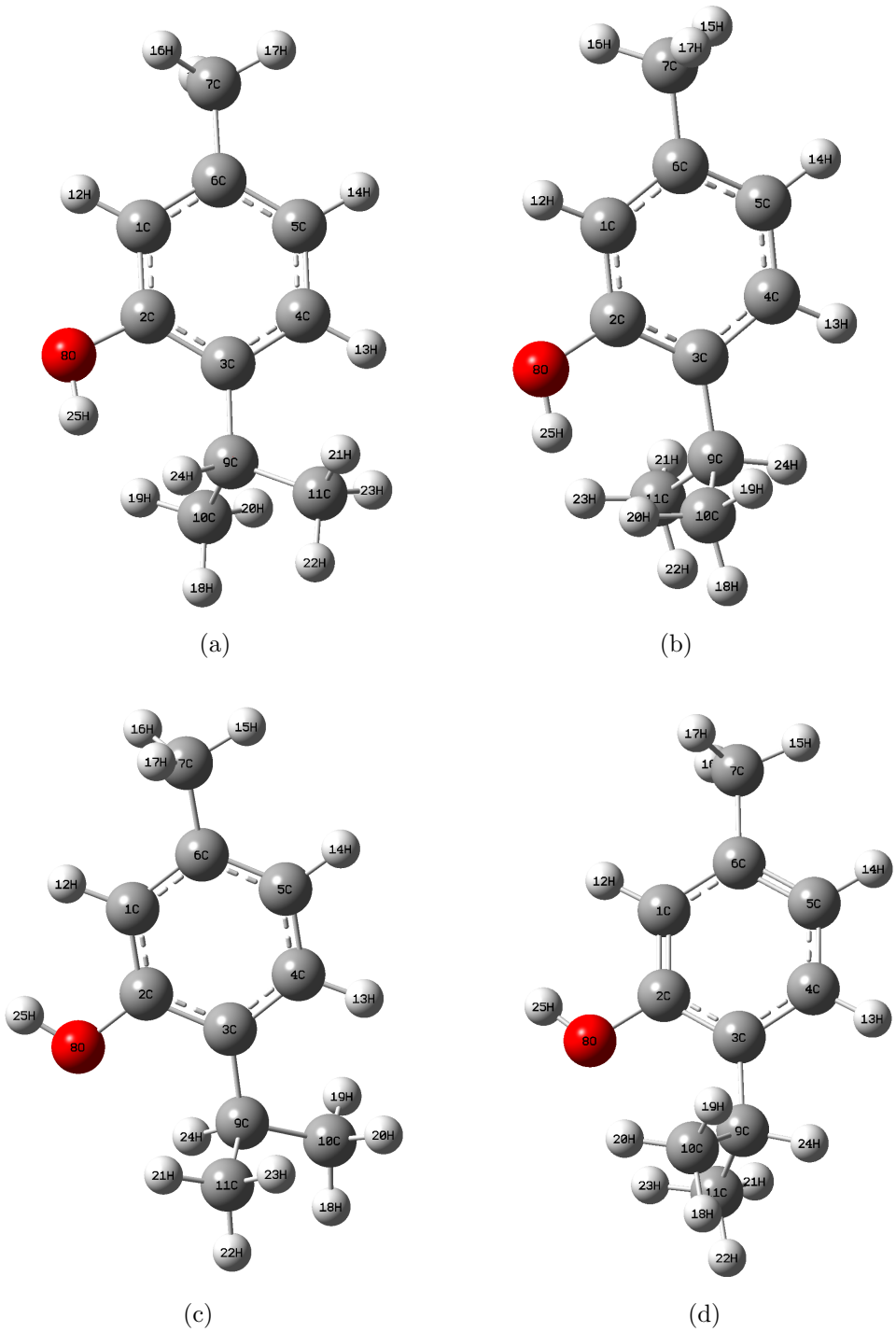


Figura 4.4 - Estruturas otimizadas do Timol nas conformações (a) *cis-A*, (b) *cis-B*, (c) *trans-A* e (d) *trans-B*. Método de cálculo B3LYP/6-31++G(d,p)

Tabela 4.1 - Valores otimizados de comprimentos das ligações do Timol calculados por DFT com modelos M1:B3LYP/6-31++G(d,p) e M2: B3LYP/aug-cc-pVDZ junto com os medidos por difração de raio-X

Ângulo de ligação (Å)	Experimental	Cis - A		Trans - A	
		M1	M2	M1	M2
C1 - C2	1.387	1.397	1.396	1.395	1.396
C1 - C6	1.383	1.397	1.399	1.401	1.402
C1 - H12	1.060	1.086	1.090	1.089	1.093
C2 - C3	1.385	1.409	1.411	1.409	1.409
C2 - O8	1.392	1.375	1.376	1.377	1.378
C3 - C4	1.393	1.402	1.400	1398	1.398
C3 - C9	1.502	1.525	1.524	1.523	1.522
C4 - C5	1.380	1.395	1.398	1.399	1.402
C4 - H13	1.09	1.085	1.089	1.085	1.089
C5 - H14	1.06	1.086	1.090	1.086	1.090
C5 - C6	1.391	1.401	1.400	1.397	1.398
C6 - C7	1.507	1.511	1.510	1.511	1.510
C7 - H15	1.07	1.097	1.100	1.093	1.097
C7 - H16	0.97	1.094	1.100	1.095	1.100
C7 - H17	1.00	1.094	1.097	1.097	1.100
C9 - C10	1.508	1.545	1.533	1.536	1.534
C9 - C11	1.505	1.537	1.535	1.544	1.542
C9 - H24	1.05	1.103	1.106	1.096	1.099
C10 - H18	1.05	1.096	1.099	1.095	1.098
C10 - H19	1.11	1.095	1.098	1.095	1.098
C10 - H20	1.09	1.095	1.099	1.096	1.099
C11 - H21	1.00	1.094	1.097	1.093	1.096
C11 - H22	1.00	1.095	1.098	1.096	1.099
C11 - H23	1.02	1.095	1.098	1.096	1.099
O8 - H25	1.00	0.965	0.964	0.965	0.964

Os parâmetros otimizados da molécula timol constam na tabela 4.1 junto com os valores experimentais [3]. Como visto nas tabelas, enquanto as ligações C-C do anel aromático caem na faixa de 1.383-1.393 $\mathring{A}$, enquanto os resultados calculados variam de 1.397-1.401 $\mathring{A}$ para a conformação *cis-A*. Em geral, os parâmetros de comprimento da ligação calculado teoricamente são maiores comparado com experimento, embora a variações são em torno de apenas 1%. Porém, no caso de ângulos interatômicos observamos uma variação maior entre teoria e experimento. Não observamos efeito significativo de escolha de base nos resultados. Contudo, observamos uma concordância razoável entre resultados teóricos e medidas experimentais.

Tabela 4.2 - Valores otimizados dos ângulos interatômicos do Timol determinada através da DFT com o M1: B3LYP/6-31++G(d,p) e M2:B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Ângulo de ligação (Å)	Experimental	Cis - A		Trans - A	
		M1	M2	M1	M2
C1 - C2 - C3	122.5	121.5	121.5	121.6	121.6
C1 - C2 - O8	120.2	115.6	115.8	121.1	120.6
C2 - C1 - C6	q20.4	121	120.9	121	121
C1 - C2 - H12	118	118	118.1	119.2	119.2
C3 - C2 - O8	117.3	122	122.6	117.1	117.1
C2 - C3 - C4	116.4	116	116.6	116.4	116.6
C2 - C3 - C9	112	120.8	120.7	119.9	120
C6 - C1 - H12	112	120.9	120.9	119.6	119.7
C1 - C6 - C7	120.7	120.6	120.3	120.5	120.4
C1 - C6 - C5	117.8	118	118.1	117.8	117.8
C7 - C6 - C5	121.5	121.2	121.5	121.6	121.7
C6 - C7 - H16	116	11.4	111.2	111.5	111.3
C6 - C7 - H17	104	111.3	111.2	111.2	111.3
C6 - C7 - H15	116	111	111.2	111.1	111.1
C6 - C5 - C4	119	120.5	120.6	120.6	120.6
C6 - C5 - H24	119	119.8	119.8	119.7	119.7
C4 - C5 - H14	119	119.5	119.5	119.5	119.5
C5 - C4 - C3	121.2	122.2	122.1	122.3	122.3
C5 - C4 H13	119	118.5	118.4	118.5	118.4
C3 - C4 - H13	121.5	119.1	119.3	119.1	119.2
C4 - C3 - C9	118	122.5	122.5	123.5	123.4
H16 - C7 - H17	114	108	107.9	107.2	107.1
H16 - C7 - H15	110.8	107.3	107.1	107.8	107.8
H17 - C7 - H15	113.2	107.3	107.9	107.6	107.8
C3 - C9 - C10	106	111.1	111.1	113.7	113.6
C2 - O8 - H25	116	110.2	109.8	109.5	109.1
H24 - C9 - C11	106	105.3	105.5	107	107.1
C9 - C11 - H21	110	115.5	111.4	111.1	111.1
C3 - C9 - C11	111	113.9	113.8	110.7	112.7
C9 - C10 - H20	110	110	109	111.9	111.9
H20 - C10 - H18	107	108.1	108.2	107	107.1
H19 - C10 - H18	109	108.1	108.2	108	107.9
H21 - C11 - H23	108	108.1	108.1	108.2	108.2
H23 - C11 - H22	109	107.1	107.2	108	108.1

4.1.2 Mapas de Potencial Eletrostático

O potencial eletrostático molecular (MEP, do inglês *"molecular electrostatic potential"*) é um gráfico de potencial eletrostático mapeado na superfície de densidade constante de

elétrons. É uma ferramenta útil para estudar a reatividade, uma vez que um eletrófilo que se aproxima será atraído para regiões negativas (a distribuição de elétrons onde o efeito é dominante). Na maioria dos MEP's, enquanto a região máxima negativa que prefere o local para indicação de ataque eletrofílico como cor vermelha, a região positiva máxima que prefere o local para sintomas de ataque nucleofílico como cor azul. A importância do MEP reside no fato de exibir simultaneamente tamanho molecular, forma e regiões de potencial eletrostático positivo, negativo e neutro em termos de classificação de cores e é muito útil na pesquisa de estrutura molecular com sua relação de propriedades físico-químicas 51. A superfície resultante exibe simultaneamente tamanho e forma molecular e valor do potencial eletrostático.

Algo importante a considerar ao analisar um mapa de potencial eletrostático são os princípios da eletronegatividade. Áreas de baixo potencial são carateterizadas por uma abundância em elétrons. Já as áreas de alto potencial são caracterizadas por uma relativa escassez de elétrons. Nos MEP's gerados, regiões onde o potencial eletrostático é positivo, foram coloridas de azul e onde o potencial eletrostático é negativo, foram coloridas de vermelho. Na figura 4.5 temos os mapas de potencial eletrostático para as quatro estruturas do timol em que observa-se a concentração de densidade negativa sobre as áreas onde há oxigênio. Regiões extensas de potencial intermediário, amarelo e verde, se concentram sobre a extensão do cromóforo e sobre toda a superfície das estruturas, onde há a presença de carbonos e hidrogênios, indicando uma menor diferença de eletronegatividade.

Os diferentes valores do potencial eletrostático na superfície são representados por cores diferentes. A ordem crescente de potencial é vermelho $<$ laranja $<$ amarelo $<$ verde $<$ azul. O código de cores destes mapas está na faixa entre -0.122 u.a (vermelho mais profundo)e 0.122 u.a (azul mais profundo) do composto, em que azul indica a atração mais forte e vermelho indica a repulsão mais forte. Regiões de V($\mathbf{r}$) negativo são geralmente associadas ao par solitário de átomos eletronegativos. Analisando a figura 4.5, percebemos que o timol na conformação (b) *Cis - B* demostra um potencial mais negativo comparado com as estruturas (c) *Trans - A* e (d) *Trans - B*.

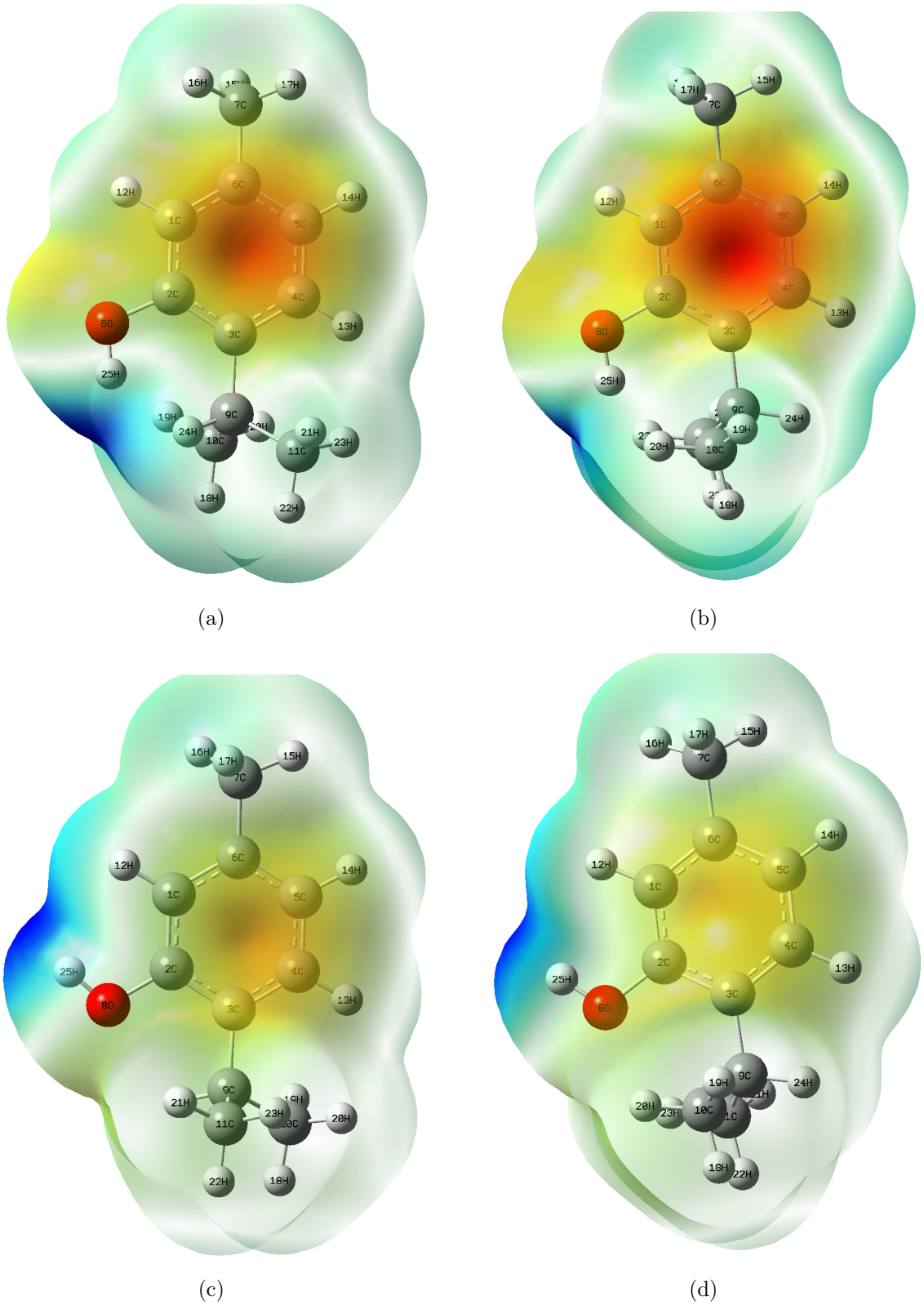


Figura 4.5 - Potencial eletrostático molecular do timol nas conformações (a) *cis-A*, (b) *cis-B*, (c) *trans-A* e (d) *trans-B*.

4.1.3 Fase Solvatada

Foi feita a otimização da geometria de todas as conformações na presença de metanol, uma vez que esta molécula é solúvel nesse solvente por ser um álcool, usando o método de PCM/SCRF. No âmbito deste método, porém, não observamos mudanças apreciáveis na estrutura molecular. Os parâmetros estruturais otimizadas na presença de Metanol para as conformações *Cis - B* e *Trans - B* estão dados no apêndice B.

4.1.4 Caracterização Eletrônica

Na teoria dos orbitais moleculares, os conceitos de HOMO - Orbital molecular de maior energia que está ocupada por elétrons - e LUMO - Orbital molecular de menor energia que não está ocupada por elétrons – são bastante importantes. Em geral, A energia do HOMO está relacionada ao caráter elétron-doador de uma molécula e a energia do LUMO mede o caráter elétron-aceitador. Dessa forma podemos observar que quanto maior a energia do HOMO, maior será a capacidade doadora do composto e quanto menor a energia do LUMO, menor será a resistência para aceitar elétrons em reações químicas. Esses orbitais, são conhecidos comumente como orbitais de fronteira (FMOs), são importante para determinar a maneira como a molécula interage com outras espécies, propriedades elétricas e ópticas, estabilidade cinética, reatividade molecular e descritores de reatividade química, como moleza e dureza [52]. O conceito de dureza (η) está relacionado à reatividade de um composto e é uma propriedade que mede a extensão da reatividade química à qual a adição de uma carga estabiliza o sistema. O potencial químico (μ) fornece um índice de reatividade global e está relacionado à transferência de carga de um sistema de maior potencial químico para um de menor potencial químico. Eletronegatividade (χ) é o poder de atrair elétrons que é igual ao negativo do potencial químico. Todas essas propriedades são definidas da seguinte forma [53], [54]:

$$\eta = \frac{(I - A)}{2}$$

$$\mu = -\frac{(I + A)}{2}$$

Tabela 4.3 - Valores de energia calculadas para a estrutura *Cis-A* e *Cis-B* do timol em metanol (PCM) e em fase gasosa (isolada) usando o funcional B3LYP, em que M1=6-31++G(d,p) e M2=aug-cc-pVDZ

Parâmetros	Cis-A				Trans-A			
	Metanol		Gasosa		Metanol		Gasosa	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2
E_{Total} (Hartree)	-464.77	-464.79	-464.76	-464.78	-464.78	-464.79	-464.76	-464.78
E_{HOMO} (eV)	-6.07	-6.08	-6.03	-6.07	-6.01	-6.04	-6.04	-6.07
E_{LUMO} (eV)	-0.3581	-0.42	-0.42	-0.48	-0.362	-0.450	-0.401	-0.468
$\Delta E_{HOMO-LUMOgap}$ (eV)	-5.71	-5.66	-5.60	-5.58	-5.65	-5.59	-5.64	-5.61
Polarizabilidade (u.a)	163.3	173.5	123.15	128.8	163.9	173.2	123.4	129.1
Momento dipolar (Debye)	2.06	1.99	1.51	1.43	2.09	1.95	1.44	1.33
Dureza (η)	2.85	2.83	2.80	2.79	2.82	2.79	2.82	2.80
Potencial químico (μ)	-3.21	-3.25	-3.22	-3.27	-3.19	-3.24	-3.22	-3.27
Eletronegatividade (χ)	3.21	3.25	3.22	3.27	3.19	3.24	3.22	3.27
Índice de eletrofilicidade (ω)	1.80	1.86	1.85	1.91	1.80	1.88	1.83	1.90

$$\chi = \frac{(I + A)}{2}$$

onde A é a afinidade eletrônica e I é o potencial de ionização da molécula. A energia de ionização e a afinidade eletrônica são obtidas das energias HOMO e LUMO como I = - E_{HOMO} e A = - E_{LUMO}. Em termos de dureza química, uma grande lacuna HOMO-LUMO indica uma molécula dura e está relacionada a moléculas mais estáveis, enquanto uma pequena lacuna indica uma molécula mole e está relacionada a uma molécula mais reativa.

Outro descritor importante é o índice de eletrofilicidade (ω), um índice de reatividade global relacionado à dureza química e ao potencial químico. O índice de eletrofilicidade mede a natureza eletrofílica global de uma molécula e foi proposto por Parr et al. [55] como uma medida de redução de energia devido à transferência de carga. O índice de eletrofilicidade é definido da seguinte forma:

$$\omega = \left(\frac{\mu^2}{2\eta}\right) \tag{4.1}$$

Este parâmetro permite a classificação de moléculas orgânicas como eletrófilos fortes, $\omega > 1.5$ eV, moderados, $0.8 < \omega < 1.5$ eV e marginais, $\omega < 0{,}8$ eV.

A energia do orbital molecular mais alto ocupado está relacionada ao caráter elétron-

doador de uma molécula. Já a energia do orbital molecular mais baixo desocupado mede o caráter elétron-aceptor. Dessa forma podemos observar que quanto maior a energia do HOMO, maior será a capacidade doadora do composto e quanto menor a energia do LUMO, menor será a resistência para aceitar elétrons.

Temos a seguir, na figura 4.7, a representação dos orbitais HOMO e LUMO das quatro estruturas do timol na fase gasosa com a base B1. Aqui, é possível observar que o orbital HOMO está localizado principalmente no grupo hidroxila e na parte inferior do anel aromático, consequentemente, a transição HOMO $\longrightarrow$ LUMO implica uma transferência de densidade de elétrons para H e a parte superior do anel. Já o orbital LUMO de natureza π é deslocalizado sobre toda a ligação C-C. Apesar disso, as diferenças estruturais do timol não interferem significativamente no valor das energias das estruturas da molécula.

A energia de excitação real para a transição HOMO-LUMO pode ser estimada a partir do potencial de ionização da molécula doadora e da afinidade eletrônica da molécula aceitadora e incluindo a interação Coulombiana.

O momento dipolar em uma molécula é outra propriedade eletrônica importante que resulta da distribuição não uniforme de cargas nos vários átomos de uma molécula. Com base nos valores previstos do momento dipolar, podemos dizer que, passando da fase gasosa para a fase solvente, o valor do momento dipolar aumenta. O momento dipolar reflete a distribuição da carga molecular e é dado como um vetor em três dimensões. Portanto, ele pode ser usado como descritor para representar o movimento de carga através da molécula. A direção do vetor momento dipolar em uma molécula depende dos centros de cargas positivas e negativas. Momentos dipolo são estritamente determinados para moléculas neutras. Para sistemas carregados, seu valor depende da escolha da origem e orientação molecular. Como resultado dos nossos cálculos, o momento dipolar mais alto foi observado para a conformação *Cis-B* com a base M1, enquanto o menor foi observado para *Trans-A* com a base M2. O índice de eletrofilicidade acima de 1.5 para cada estrutura revela que a molécula tem um significativo poder de atrair elétrons.

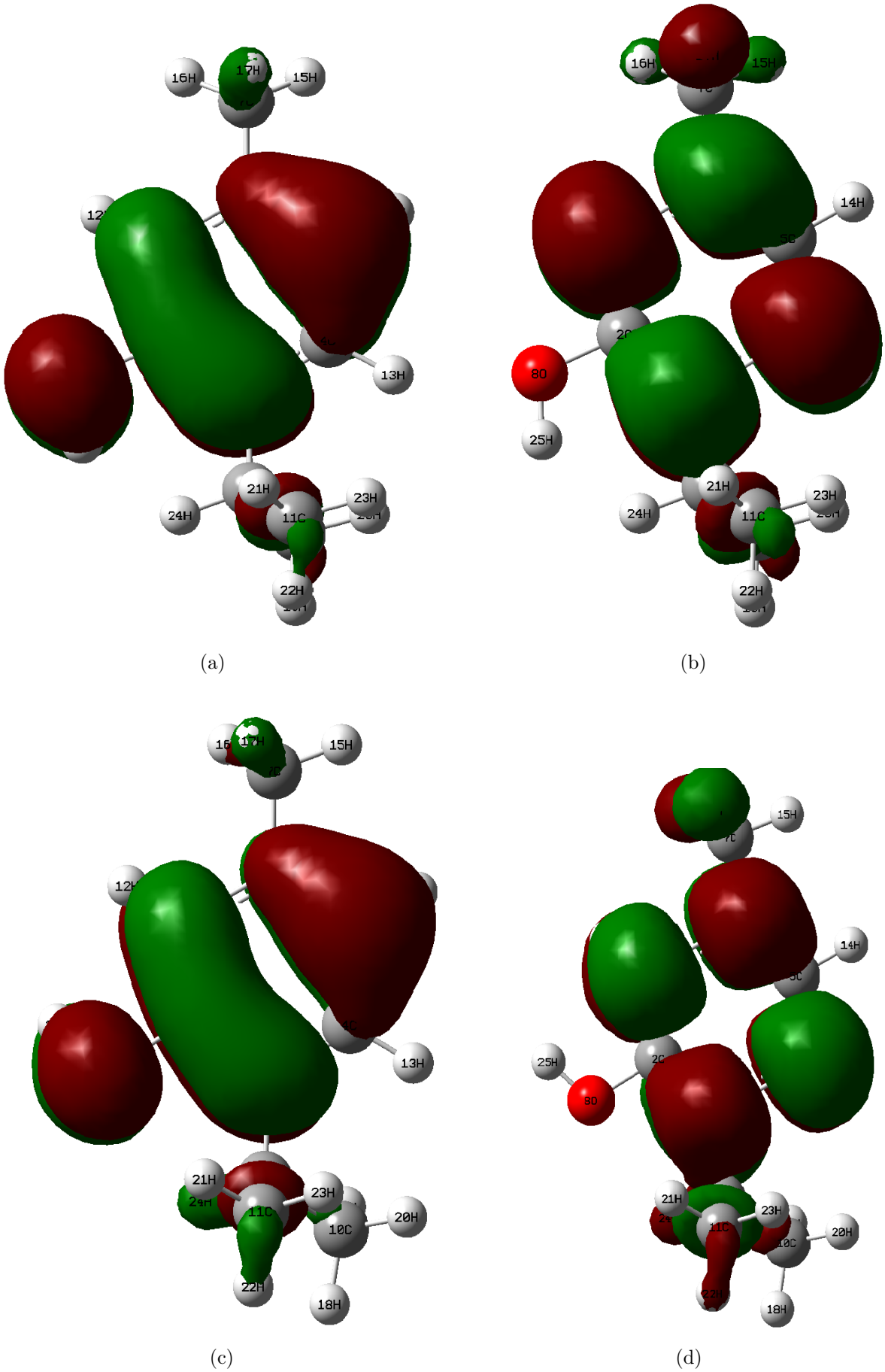


Figura 4.6 - Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO em metanol para as estruturas (a), (b) *Cis-a* e em (c), (d) *Trans - A* com o modelo B3LYP/6-31++G(d,p).

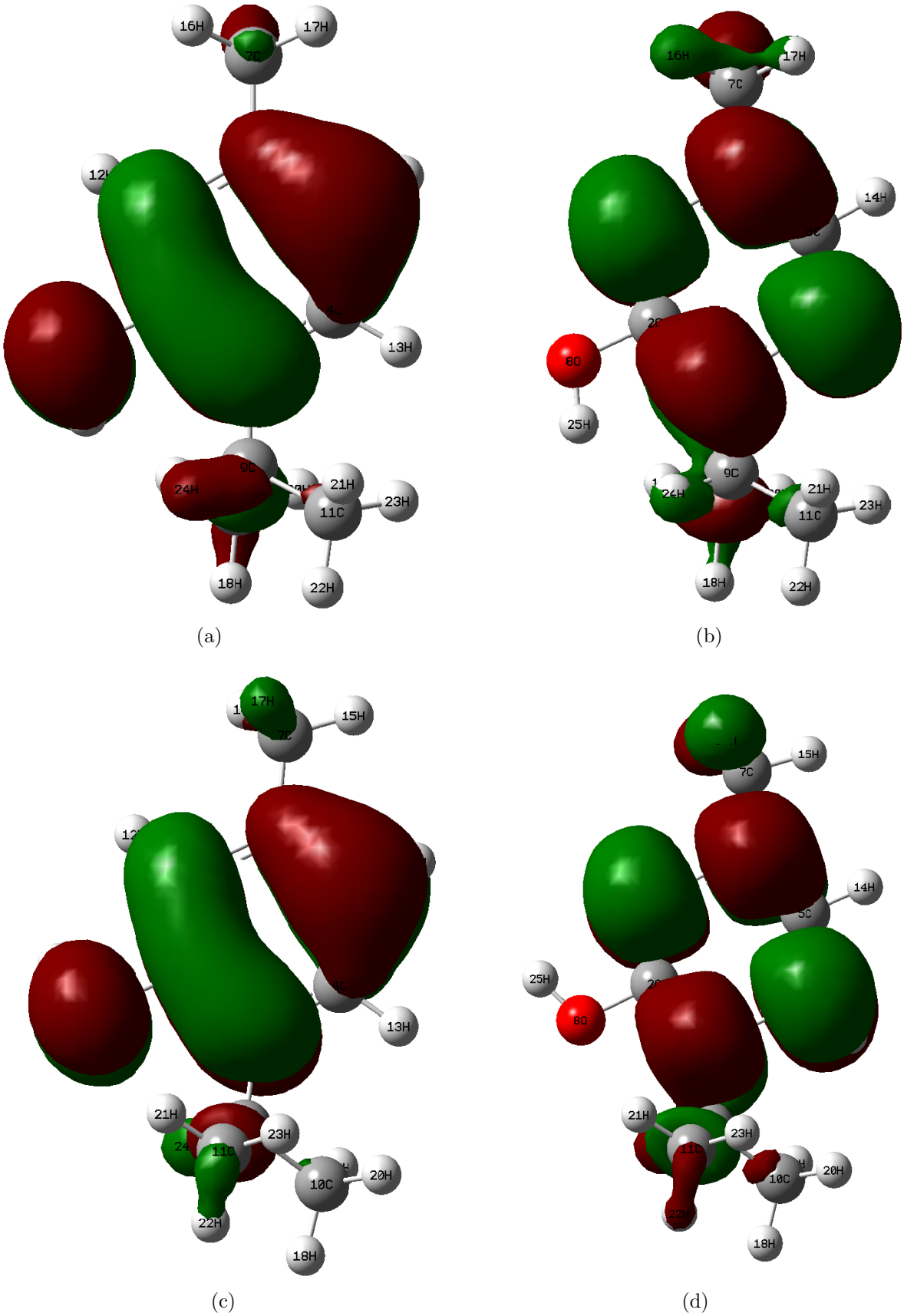


Figura 4.7 - Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO em fase gasosa para as estruturas (a), (b) *Cis-a* e em (c), (d) *Trans - A* com o modelo B3LYP/6-31++G(d,p).

4.2 Caracterização Espectroscópica

4.2.1 Parte Experimental

4.2.1.1 Espectro Infravermelho

Realizamos uma medida experimental do espectro IR do timol em parceria com o laboratório Nanopol-UFAM e laboratório Hub-UEA em Manaus ilustrado na figura 4.8. Comparando nossa medida com o espectro FTIR disponível em literatura recente [56] constatamos uma concordância razoável, exceto um pico na região 2400 cm^{-1}.

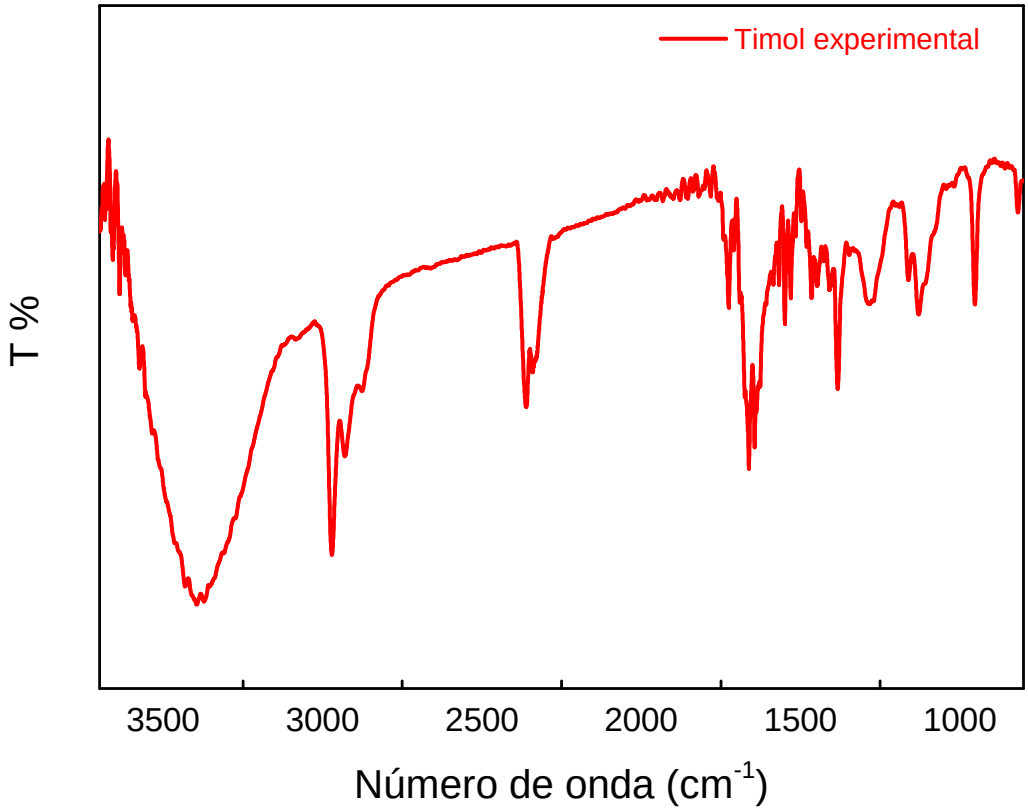


Figura 4.8 - Espectro FTIR experimental do timol.

4.2.1.2 Espectro UV-Vis

Na figura 4.9 apresentamos o espectro eletrônico de absorção experimental do timol em metanol. Uma massa de 0,0106g de timol P.A. foi solubilizada em 10,0mL de metanol P.A. e levado ao Banho Ultrassom Q-335D, com frequência de 40 KHz, por 10 minutos. Obteve-se assim uma solução de 7.06×10^{-5} de Timol a qual foi denominada de solução

mãe. Esta solução foi então diluída em diferentes proporções para a realização das leituras no espectrofotômetro UV-Vis.

As análises de UV-vis foram realizadas em um Espectrofotômetro UV Visível, modelo UV-5100 (Global Trade Technology) do Laboratório Nanopol-UFAM, varrendo de 200 a 400 nm com passo de 1nm. Utilizamos também tubos de ensaios, pipetas automáticas uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10mm foi utilizado para as leituras. O branco consistiu de uma solução de metanol P.A. Na figura 4.9 identificamos 3 bandas de absorção, uma na região de 219 nm,275 nm e outra de 281 nm apresentando assim, uma boa relação com o espectro da literatura encontrado em [56].

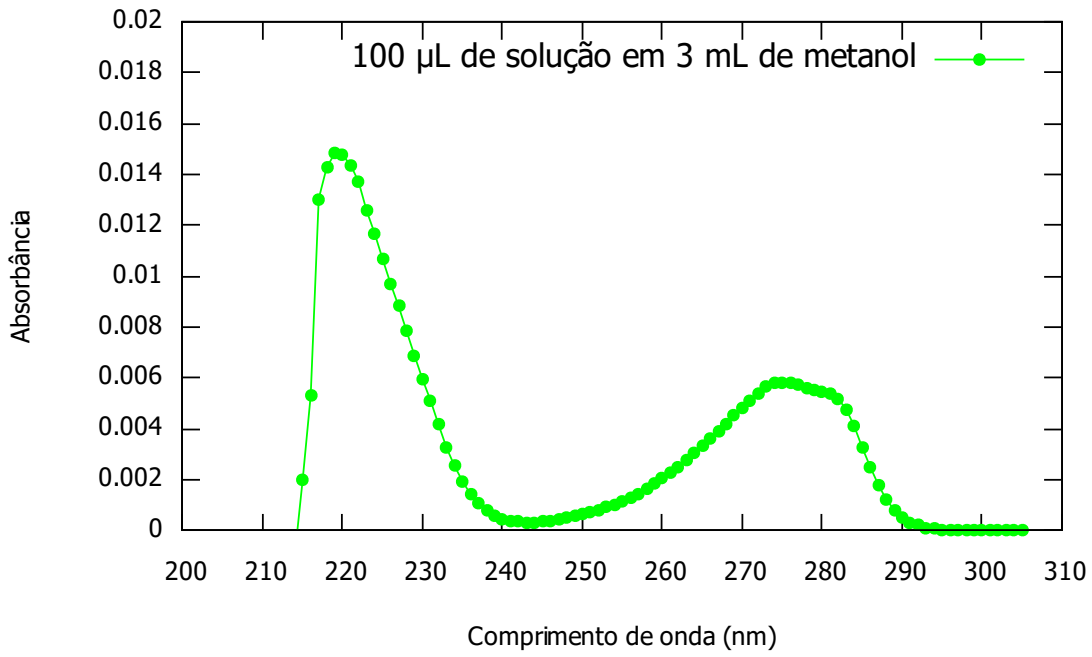


Figura 4.9 - Espectro UV-Vis experimental do timol em metanol.

4.2.2 Parte teórica

4.2.2.1 Espectro Vibracional IR - Fase Gasosa

A molécula timol, com 25 átomos, possui 69 modos vibracionais ativas no IR que, de acordo com os cálculos teóricos, estão distribuídas em duas regiões espectrais distintas de 4000-3250 cm^{-1} e 2250-0 cm^{-1}, respectivamente. Enquanto a primeira região temos 14 modos vibracionais e, na segunda região contém os demais 55 modos vibracionais. As

vibracionais harmônicas em fase gasosa calculadas para o timol com o funcional híbrido B3LYP usando as bases 6-31++G(d,p) e aug-cc-pVDZ, juntamente com as frequências experimentais disponíveis [56] foram relatadas na Tabela 4.4.

De acordo com os nossos cálculos teóricos, usando o modelo B3LYP/ 6-31++G(d,p) o espectro IR na figura 4.10 do timol na fase gasosa nas conformações *Cis-A* e *Trans-A* possuem um aspecto muito similar. Os dois picos observados em 3831 cm^{-1} e 3832 cm^{-1} destacados na figura 4.10, correspondem a um estiramento do grupo OH presente em ambas as conformações da molécula timol.

Concentramos nossa atenção na região espectral de 3000-4000 cm^{-1}. Essa região abrange o modo de estiramento OH, este participa ativamente nas interações entre soluto e solvente. O modo de estiramento O-H é sensível às propriedades dinâmicas e estruturais quando ocorre a ligação de hidrogênio.

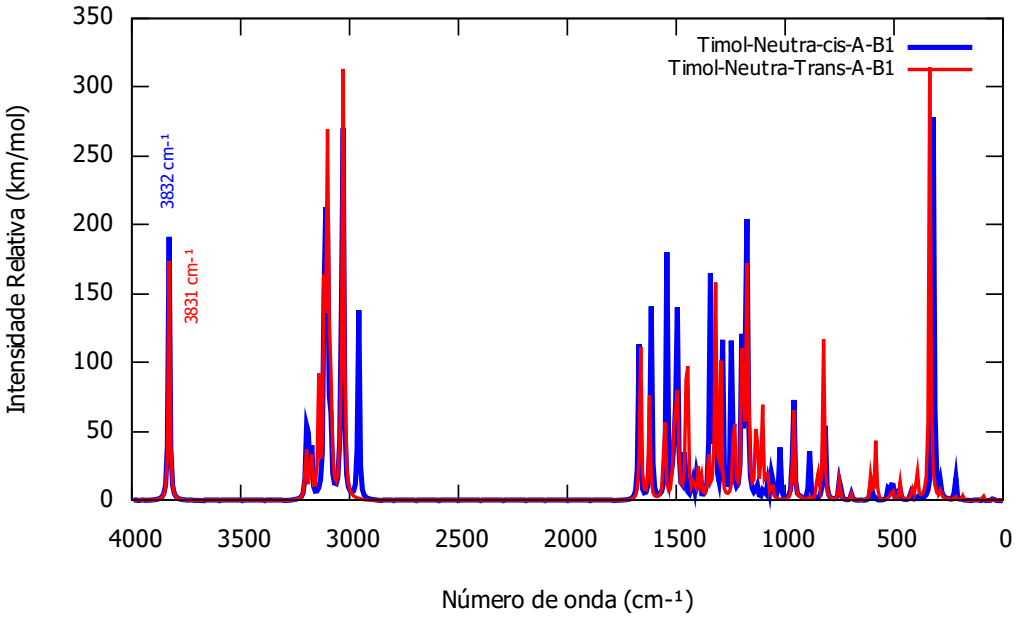


Figura 4.10 - Espectro infravermelho do timol em fase gasosa nas conformações: (a) *Cis- A / Trans -A* com a base B1.

Tabela 4.4 - Comparação dos modos vibracionais do espectro infravermelho do timol nas conformações *Cis -A* e *Trans - A* determinada por difração de raios-X [3] e cálculos de DFT com o funcional M1 = B3LYP/6-31++G(d,p) e M2 = B3LYP/aug-cc-pVDZ e seus modos vibracionais: (ν = alongamento, ν_s = alongamento simétrico, ν_s = alongamento assimétrico, δ= flexão, β= flexão fora do plano, ρ = balanço, τ = torção, ω = abano). Em que : ν,ρ,δ com os subescritos *sist*, referem-se aos modos vibracionais do grupo isopropil do timol.

Modo	Experimental [3]	*Cis A*		*Trans A*		Modo vibracional
		M1	M2	M1	M2	
1	3380	3832	3820	3831	3818	ν OH (plano yz)
2		3201	3196	3202	3197	ν CH
3		3192	3179	3178	3172	ν CH
4		3177	3172	3144	3138	ν_{as} CH_3
5		3177	3113	3119	3115	$\nu_{as} sist$ CH_3
6		3117	3111	3118	3114	$\nu_{as} sist$ CH_3
7		3109	3102	3108	3103	$\nu_{as} sist$ CH_2
8	3007	3106	3100	3101	3096	$\nu_{as} sist$ CH_2
9		3101	3095	3093	3087	$\nu_{as} sist$ CH_2
10		3090	3082	3086	3079	$\nu_{as} sist$ CH_2
11		3041	3034	3047	3045	$\nu_{as} sist$ CH_3
12		3032	3026	3034	3028	$\nu_{as} sist$ CH_3
13		3032	3025	3032	3024	$\nu_{as} sist$ CH_3
14	2923, 2853, 2097	2960	2959	3029	3022	ν CH
15		1671	1669	1665	1663	ν_{anel} + C=C + δCOH + νCH + δOH
16		1616	1615	1624	1622	ν_{anel} + C=C + δCOH + νCH + δOH
17		1543	1537	1554	1549	ν_{anel}
18	1656, 1619	1517	1491	1516	1490	δ_{sist} CH_3
19	1586	1509	1485	1510	1485	ωCH_3 + τCH_3
20	1518	1501	1481	1500	1478	ρ_{sist} CH_3

Tabela 4.4 - Tabela 4.4 Continuação

Modo	Experimental [3]	*Cis - A*		*Trans - A*		Modo vibracional
		M1	M2	M1	M2	
21	1456	1496	1470	1495	1469	ν_{as} CH_3
22	1420	1493	1465	1492	1465	ωCH_3
23		1491	1462	1491	1462	$\nu_{as}CH_3 + \delta CH_3$
24		1461	1452	1451	1442	$\delta CH_2 + \omega OH + \nu_{as}anel$
25	1378	1426	1405	1420	1400	$\omega CH_3 + \rho CH_2$
26		1419	1396	1419	1396	ωCH_3
27		1405	1386	1400	1381	$\omega_{as}CH_3$
28		1394	1380	1385	1373	$\tau CH + \nu_{sim}CH_2$
29		1344	1342	1353	1351	$\tau CH + \nu_{as}anel + \rho OH$
30		1328	1320	1339	1329	$\rho CH + \tau CH + \nu_{as}sistCH_2$
31		1319	1311	1320	1313	$\omega CH + \rho OH + \tau CH$
32	1334	1288	1284	1296	12791	δCH
33		1245	1245	1235	1233	$\tau CH + \omega OH + \nu_{as}anel$
34	1290	1199	1195	1197	1196	$\beta CH + \alpha OH$
35	1268	1181	1173	1189	1182	$\beta CH + \rho CH_3$
36	1228	1174	1168	1173	1168	$\beta CH + \alpha OH$
37		1130	1131	1132	1131	$\nu CH + \alpha OH$
38		1100	1097	1105	1102	$\nu CH + \alpha OH$
39	1153	1079	1074	1083	1076	$\tau CH + \omega CH_3$
40	1118	1060	1047	1059	1047	δCH_2
41	1089	1025	1017	1024	1018	δCH_2
42	1060	969	967	968	966	δCH_3
43		962	963	960	965	ρCH_3
44	1025	956	957	957	956	ωCH
45		931	923	931	922	τ $CH_3 + \rho CH$
46	947	891	891	889	891	ν_{as} C-C $+ \omega CH$
47		886	881	851	860	ρCH
48		819	815	823	818	$\delta CH_2 + \rho CH$
49	857	750	754	751	755	$\nu_{as}anel + \delta CH_2$
50	805	748	748	745	750	$\nu_{as}anel + \rho CH_3$
51	721	695	695	695	695	ω_{sist} CH_3
52		604	607	606	607	ρCH_2
53	594	585	582	583	581	$\rho OH + \nu_{as}anel + \omega CH_3$
54	582	524	522	523	521	$\nu_{anel} + \beta OH + \rho CH_3$
55	506	507	507	507	507	$\nu_{as}anel + \omega CH_3$
56		475	472	473	472	$\nu_{as}anel + \rho CH_3 + \rho OH$
57	470	424	424	418	420	ωCH_3
58		394	396	394	399	$\rho CH_3 + \tau CH_3$
59		319	351	335	375	ρOH
60		317	316	314	315	ωCH_3

Tabela 4.4 - Tabela 4.4 Continuação

Modo	Experimental [3]	*Cis - A*		*Trans - A*		Modo vibracional
		M1	M2	M1	M2	
61		287	289	285	286	ρCH_3
62		276	274	275	272	ωCH_3
63		256	248	251	244	τCH_3
64		223	225	221	223	ρCH_3
65		217	215	216	216	$\rho CH_3 + \omega CH_3$
66		189	188	185	186	$\tau CH_3 + \rho CH_3$
67		89	91	90	92	δCH_3
68		47	59	46	56	τCH_3
69		38	44	44	49	ρCH_3

Vibração O-H

O grupo O-H dá origem a três vibrações, vibrações de alongamento, flexão no plano e flexão fora do plano. O grupo hidroxila na forma associada absorve entre 3500 e 3300 cm^{-1}, o valor da mudança de frequência nos derivados de fenóis depende da força das ligações H e também do tipo de associação. Os modos de alongamento C-H mais fracos geralmente são sobrepostos à banda O-H ampla devido à ponte de hidrogênio intermolecular. A ligação de hidrogênio alerta as frequências das vibrações de alongamento e flexão. As faixas de alongamento O-H movem-se para frequências mais baixas, geralmente com maior intensidade e ampliação de banda nas espécies ligadas ao hidrogênio. A ligação de hidrogênio presente no sistema de anéis de cinco ou seis membros reduziria as faixas de alongamento de O-H para 3200-3500 cm^{-1} [57]. Os modos de alongamento de CH mais fracos geralmente são sobrepostos à banda OH ampla devido à ponte de hidrogênio intermolecular. Pode-se visualizar a presença da banda no espectro observado no timol experimental 4.8 que valida o fato acima. A ausência de alargamento na região de absorção de OH e a existência de picos individuais de CH na figura 4.10 confirma a ausência de ligação de hidrogênio no timol. A vibração O-H de flexão no plano no fenol, em geral, fica na região 1150-1250 cm-1 e não é muito afetada devido à ligação do hidrogênio, diferentemente das frequências de estiramento e deformação fora do plano. A vibração de deformação fora do plano O-H no fenol fica na região 517-710 cm^{-1} para O-H livre. No timol, a banda FT-IR exibida a 3380 cm^{-1} no espectro experimental é atribuída ao modo de alongamento OH e em um valor calculado teoricamente em 3831 cm^{-1} na vibração de

alongamento.

Vibração CH_3

O sistema em estudo possui um grupo CH_3 na substituição do anel aromático. Para as atribuições de frequência do grupo CH_3, pode-se esperar que nove modos fundamentais podem ser associados a este grupo. Três modos de alongamento, três flexões, dois modos de balanço e modo de torção única descrevem o movimento do grupo metil [58]. O alongamento de CH ocorre em frequências mais baixas do que as do anel aromático. O alongamento assimétrico é geralmente em número de onda mais alto que o alongamento simétrico. Normalmente, as bandas simétricas são mais nítidas que as bandas assimétricas. Vibrações grupo metil são geralmente referidos como substituinte doador de elétrons no sistema de anéis aromático, o alongamento antissimétrico C-H de CH_3 está previsto em torno de 2980 cm^{-1} [59]. Portanto, na presente investigação, as bandas observadas em 2960, 3032, 3041 cm^{-1} na conformação *cis* e, 3032, 3034 cm^{-1} para a conformação *trans* foram atribuídas a vibrações de alongamento simétricas de CH_3.

As vibrações simétricas e assimétricas no plano de flexão do grupo metil geralmente aparecem na região 1465 - 1440 cm^{-1} e 1390 - 1370 cm^{-1} respectivamente. As vibrações assimétricas e simétricas calculadas em flexão plana de CH_3 ocorrem na região 1405 - 1419 cm^{-1} e, 1400 - 1420 cm^{-1} para as conformações *cis* e *trans* respectivamente. As vibrações experimentais simétricas e assimétricas em flexão planar de CH_3 foram observadas em 1456–1378 cm^{-1} no espectro FT-IR, respectivamente [60].

Vibração C-H

As vibrações de flexão em plano C-H sensíveis à substituição estão na região de 1000 a 1.300 cm^{-1} [61]. Nos compostos aromáticos, as regiões de estiramento e de dobramento C-H são duas das regiões mais difíceis de interpretar nos espectros infravermelhos. A região de estiramento C-H, que varia de 3300 a 2750 cm^{-1}, é normalmente a mais útil das duas. A molécula investigada é trissubstituída, portanto, três vibrações aromáticas de C-H (C_1H_{12}, C_4H_{13}, C_5H_{14}) foram observadas nos espectros vibracionais. Nesta região, as bandas não são afetadas, sensivelmente pela natureza dos substituintes. "Como não há vibração dominada de átomos altamente eletronegativos na molécula, toda a vibração de alongamento de CH se forma em sua região característica" [56]. Neste estudo, as vibrações C-H são observadas em 3201, 3177 e 3192 cm^{-1} para a conformação *cis* e 3202, 3178 e

3144 cm^{-1} para a conformação *trans* pelo método B3LYP/6-31++G(d,p). Os modos de flexão planar está na região 1543 cm^{-1}, as vibrações de flexão fora do plano são fortemente acopladas e ocorrem na região de 1000 a 750 cm^{-1}. A vibração de flexão planar de C-H aparece como uma faixa de fraca a média no espectro FT-IR experimental 4.8 observada em 1228,1153 e 1118 cm^{-1}. A maioria dessas frequências calculadas encontra correlação com a faixa infravermelha fortemente observada em 1319 e 1320 cm^{-1} do timol para as conformações *cis* e *trans* respectivamente.

Vibração C-C

A banda entre 1430 e 1650 cm^{-1} foi atribuída aos modos de alongamento C - C mencionaram que a presença de substituintes conjugados como C-C causa uma formação pesada de dupletos na região 1625-1575 cm^{-1}. Os seis átomos de carbono do anel sofrem vibrações acopladas, conhecidas como vibração esquelética, e fornecem um máximo de quatro bandas na região 1660-1420 cm^{-1}. Como previsto nas referência anteriores, na molécula timol também existem picos proeminentes em 1456, 1518, 1586 e 1619 cm^{-1} para o espectro FT-IR. A maioria dessas frequências calculadas encontra correlação com a faixa infravermelha fortemente observada do timol em 1461, 1543, 1616 e 1671 cm^{-1} e, em 1491 cm^{-1} para as conformações *cis* e *trans* respectivamente.

Vibração C-O

As contribuições mais importantes para os modos de alongamento de C-O apareceram em 1.671, 1.669 cm^{-1} para *cis-A*, 1.670, 1.668 cm^{-1} para *cis-B* e 1.665, 1.663 cm^{-1} para *trans-A* e 1.674, 1.662 cm^{-1} para *trans-B*. Esses modos podem ser descritos como vibrações acopladas, envolvendo as principais contribuições do alongamento de C-O e vibração do anel aromático [61]. As vibrações fora do plano de C-O têm uma importante contribuição para a elucidação estrutural molecular.

4.2.2.2 Espectro IR - Fase Solvatada

Nesta etapa, utilizamos o Modelo de Polarização Contínuo (PCM) como descrito no capítulo 3 para representar o solvente. No PCM, o meio é tratado de forma homogênea incluindo na equação de Shorödinger a interação elétrons e prótons do soluto com um meio contínuo polarizável. A utilização do PCM pode ser feita apenas nas propriedades

eletrônicas, mantendo a geometria rígida obtida em fase gasosa nos cálculos que otimizam a geometria, permitindo na geometria do soluto devido ao solvente, no nosso caso, utilizamos o metanol.

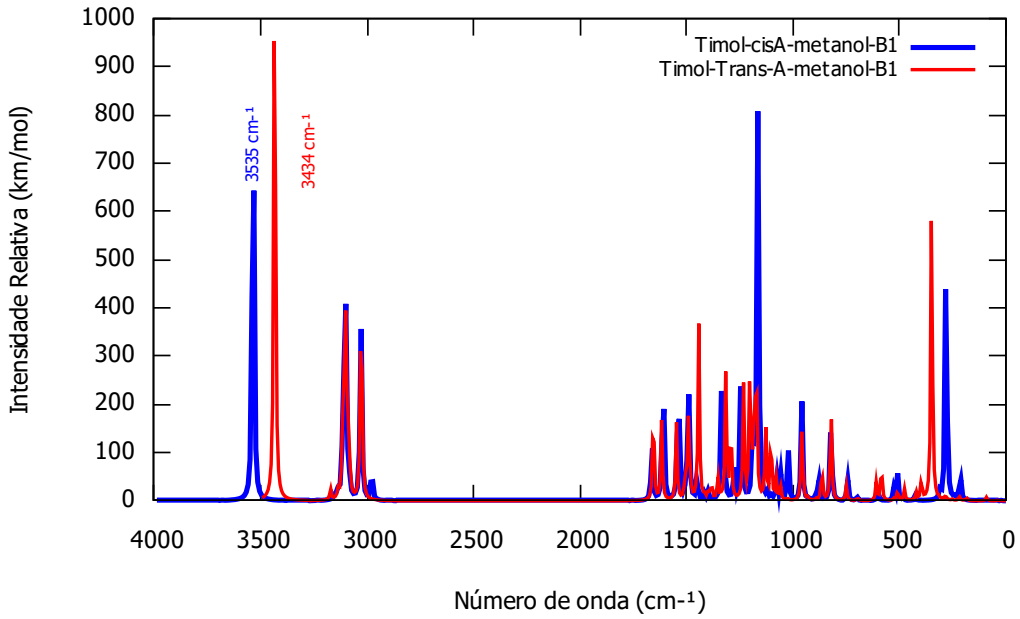


Figura 4.11 - Espectro IR do timol nas conformações *Cis -A* e *Trans -A* em metanol com o modelo B3LYP/6-31++G(d,p).

Comparando a figura 4.10 e a figura 4.11 percebemos que, o pico correspondente ao estiramento OH sofreu um deslocamento para o vermelho "*red shift*". Isso já era de se esperar, pois a molécula ao ser embebida em solvente, ou colocada em um meio qualquer, os diversos níveis eletrônicos dessa molécula interagirão diferentemente com o meio. Para a conformação *Cis - A* o solvatocromismo foi de 297 cm^{-1} e na *Trans - A* foi de 397 cm^{-1}.

4.2.2.3 Espectro de Absorção Eletrônico na Região do UV-Visível

Dando continuidade aos nossos estudos, nesta etapa iremos buscar a relaxação estrutural da geometria através da metodologia TDDFT que vem obtendo relativo sucesso na literatura [62]. Este procedimento também permite a inclusão dos efeitos de solvente através da aproximação PCM pois acrescenta as equações da LRT os termos relativos ao solvente de forma que represente uma relaxação eletrônica e estrutural. Durante a otimização, as geometrias destes estados seguem o gradiente analítico da energia do estado excitado [63]. Desta forma, o solvente encontra-se em um estado mais próximo do equilíbrio com o estado excitado de interesse.

Além disso, realizamos também, o cálculo do espectro UV-Vis com o método semiempírico Zindo. Nesta etapa, obtivemos as propriedades de estado excitado como: energias de excitação de transições verticais, comprimentos de onda para máxima absorbância e forças do oscilador. Todas essas quantidades estão descritas na tabela 4.5.

Quando estamos tratando a excitação em forma de movimento molecular, a probabilidade para a absorção de energia pode ser expressa pela força do oscilador f. Podemos também aplicá-lo quando se trata de transições eletrônicas, no sentido de que essa quantidade representa a "porcentagem" de elétrons que efetivamente aumentam a frequência da sua oscilação (observe a tabela 4.5). A força do oscilador é uma quantidade adimensional que representa a razão entre o coeficiente de absorção observado e o calculado classicamente para um único elétron em um poço de potencial harmônico tridimensional [64].

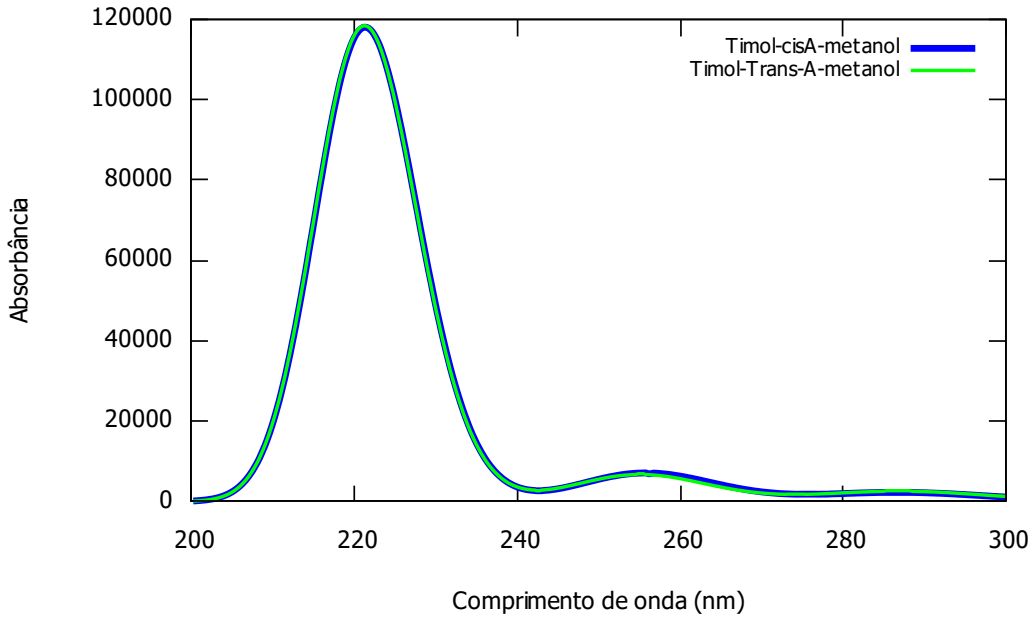


Figura 4.12 - Espectro UV-Vis do timol com o método semiempírico Zindo em metanol Timol para as estruturas *Cis - A* e *Trans - A*.

As principais contribuições das transições envolvendo os orbitais foram designadas com a ajuda do programa GaussSum 3.0 [65]. A análise das energias do orbital molecular revela que a transição correspondente a λ_{max} é devida à excitação de HOMO para LUMO, e também de natureza π- π^*.

Notamos da tabela 4.5 que as transições associadas aos máximos de absorção envolvem principalmente excitações do HOMO para o LUMO quando a moléculas está inserida em

Tabela 4.5 - Energias de excitação UV-Vis (ΔE), comprimento de onda λ e as forças do oscilador (f) e os principais orbitais envolvidos nas transições para o timol calculadas pelos métodos ZINDO e TDDFT em metanol para as estruturas *Cis - A* e *Trans - A* do timol. Em que: H significa HOMO e L significa LUMO.

Cis - A B3LYP/6-31++G(d,p)								
ZINDO					TDDFT			
Estados	E(eV)	λ(nm)	f	Transições	E(eV)	λ(nm)	f	Transições
1	4.32	286.9	0.031	H $\longrightarrow$ L (67%)	4.88	253.6	0.06	H $\longrightarrow$ L (76%)
2	4.85	255.6	0.098	H $\longrightarrow$ L+1 (76%)	5.09	243.5	0	H $\longrightarrow$ L+1 (95%)
3	5.59	221.7	0.960	H-1 $\longrightarrow$ L-1 (63%)	5.42	228.3	0	H-1 $\longrightarrow$ L+3 (79%)
4	5.63	220	0.683	H-1 $\longrightarrow$ L (73%)	5.56	222.9	0.028	H-1 $\longrightarrow$ L+2 (54%)
5	5.93	209	0	H $\longrightarrow$ L+2 (92%)	5.48	226.0	0	H $\longrightarrow$ L+4 (75%)
Trans- A B3LYP/6-31++G(d,p)								
1	4.32	286.9	0.035	H $\longrightarrow$ L (68%)	4.9	252.5	0.06	H $\longrightarrow$ L (68%)
2	4.86	254.8	0.931	H $\longrightarrow$ L+1 (74%)	5.03	246.4	0	H $\longrightarrow$ L+1 (86%)
3	5.60	221.6	0.944	H-1 $\longrightarrow$ L+1 (62%)	5.40	229.5	0.021	H-1 $\longrightarrow$ L+2 (46%)
4	5.63	220.2	0.700	H-1 $\longrightarrow$ L (69%)	5.46	226.9	0.011	H-1 $\longrightarrow$ L+4 (69%)
5	5.96	208	0	H $\longrightarrow$ L+2 (93%)	5.52	224.2	0.03	H-1 $\longrightarrow$ L+1 (81%)

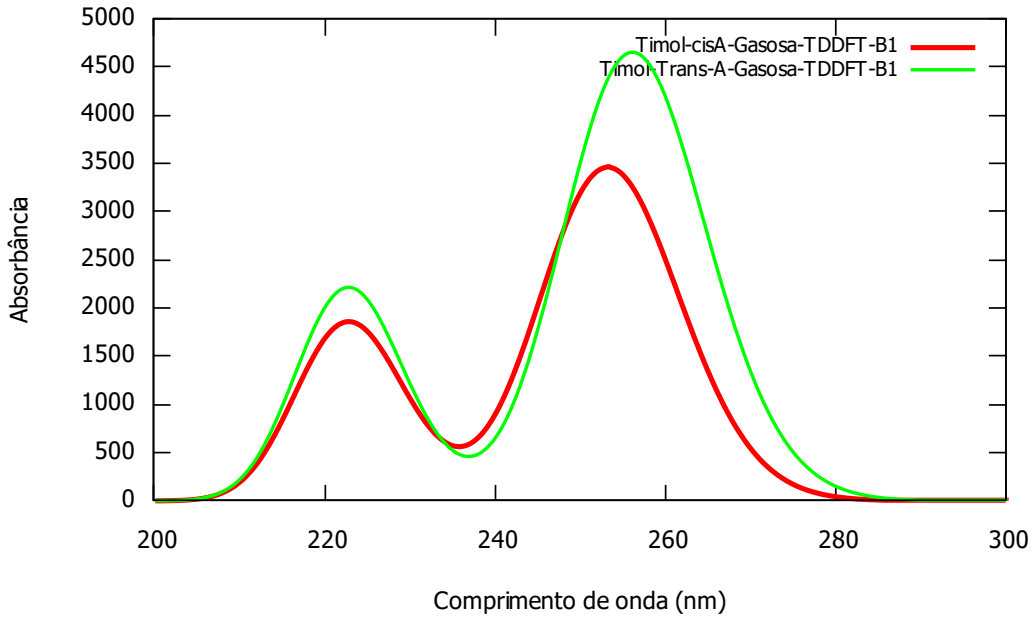
metanol. Na estrutura composta por *cis-A*,o primeiro estado corresponde a transição do HOMO $\longrightarrow$ LUMO tem uma contribuição de 67% com o método ZINDO e 76% corresponde a transição HOMO para o LUMO para o métod TDDFT. Para as estruturas *cis-B* e *Trans -B* as transições eletrônicas detalhas constam no Apêndice F.

Apresentamos na figura e 4.13 os espectros UV-Vis do timol para a conformação *Cis - A* e *Trans - A* em metanol e em fase gasosa com a metodologia TDDFT. Com o método TDDFT, observamos um comportamento muito diferente comparado com o experimento. Comparando ambas as estruturas em fase gasosa e os valores da tabela 4.6, não observamos mudanças significativas nos máximos de absorção.

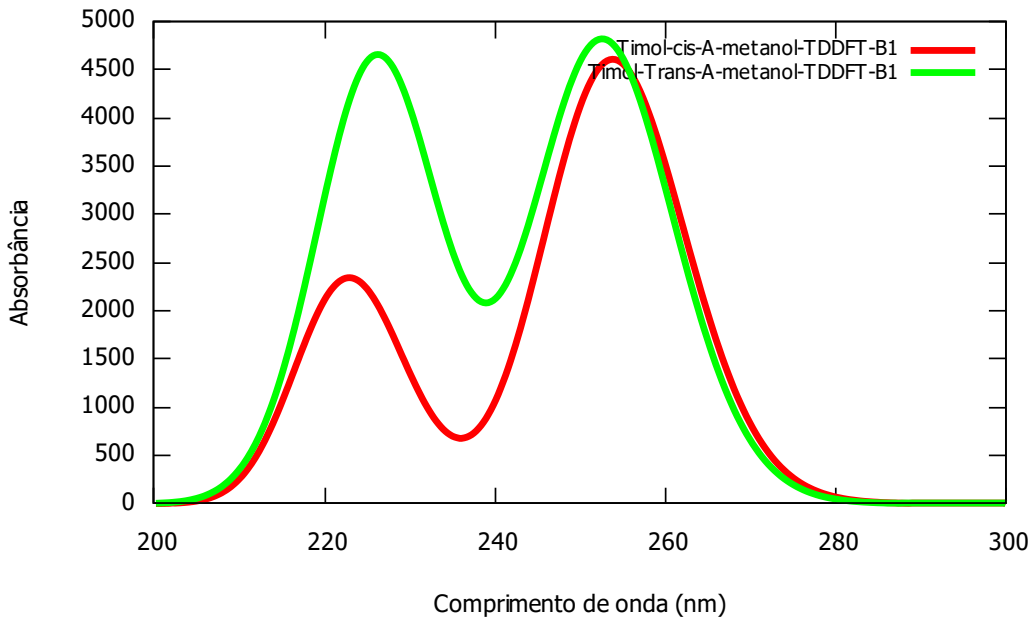
Sendo que os picos máximos de absorção com a TDDFT em metanol estão centrados em torno de 253 nm para *Cis - A* e 252.5 nm para *Trans- A*, porém no experimento, o máximo de absorção está em 281 nm. Este comportamento discrepante é devido que, a DFT tem todos os seus teoremas demonstrados para o estado fundamental, mas na sua extensão para o estado excitado, a TDDFT, não goza da mesma propriedade, além de ser fato conhecido que os funcionais têm problemas para descrever as interações de van de Waals.

Tabela 4.6 - Energias de excitação UV-Vis E(eV), comprimento de onda λ e as forças do oscilador (f) e os principais orbitais envolvidos nas transições para o timol calculadas pelo método TDDFT na fase gasosa para as estruturas *Cis - A* e *Trans - A* do timol.

Cis-A B3LYP/6-31++G(d,p)				
Estados	E(eV)	λ(nm)	f	Transições
1	4.83	256.52	0.001	HOMO $\longrightarrow$ LUMO (94 %)
2	4.89	253.13	0.0468	HOMO $\longrightarrow$ L+1 (75 %)
3	5.23	236.72	0.0001	H-1 $\longrightarrow$ L+2 (97 %)
4	5.45	227.24	0.0014	H-1 $\longrightarrow$ LUMO (54 %)
5	5.48	226.08	0.001	HOMO $\longrightarrow$ L+3 (43 %)
Trans-A B3LYP/6-31++G(d,p)				
Estados	E(eV)	λ(nm)	f	Transições
1	4.84	256.09	0.064	HOMO $\longrightarrow$ LUMO (76 %)
2	4.88	253.95	0.0002	HOMO $\longrightarrow$ L+1 (96 %)
3	5.30	233.79	0.0001	H-1 $\longrightarrow$ L+2 (87 %)
4	5.47	226.54	0.0004	H-1 $\longrightarrow$ L+3 (69%)
5	5.47	226.37	0.0	H-1 $\longrightarrow$ L+1 (68 %)



(a)



(b)

Figura 4.13 - Espectros UV-Vis do timol para as conformações *Cis-A* e *Trans-A* (a) Fase gasosa e (b) Em metanol com o modelo B3LYP/6-31++G(d,p).

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Nosso intuito com este trabalho foi a caracterização estrutural, eletrônica e espectroscópica da molécula timol em fase gasosa e solvatada. Toda a caracterização estrutural que foi realizada com os modelos B3LYP/6-31++G(d,p) e B3LYP/aug-cc-pVDZ está de acordo com os valores experimentais. Na caracterização estrutural o espectro infravermelho do timol para as conformações em fase gasosa *Cis - A* e *Trans-A* não observamos mudanças significativas a respeito na região que envolve o estiramento OH. Por outro lado, o espectro Infravermelho para ambas as conformações do timol em metanol, mostrou um deslocamento para vermelho no estiramento OH, correspondendo a um solvatocromismo de 297 cm^{-1} para a conformação *Cis-A* e 397 cm^{-1} para a conformação *Trans-A*.

Utilizamos o método semiempírico ZINDO e cálculos químico-quântico TDDFT para o cálculo dos espectros de absorção UV-Vis em metanol. Entre os dois métodos de cálculo teórico para excitação eletrônica, o ZINDO resultou melhor do que TDDFT,uma vez que no ZINDO o valor de absorção foi de 286.1 nm, enquanto nas nossas medidas experimentais este valor foi de 281 nm. Por outro lado, com a TDDFT obtivemos o valor de absorção de 253 nm. O comportamento da curva de absorbância na faixa de 200 a 300 nm reproduzido pelo ZINDO também concorda bem com o experimento. Este comportamento discrepante do TDDFT pode ser devido a escolha de modelos que talvez não contemplam as interações de van der Waals.

Nossas perspectivas futuras se abrem, então, para dar continuidade neste estudo usando um modelo mais sofisticado (melhorando o funcional ou a base) e tratar a solvatação com metodologia de solvente explícita, para representar de forma mais realística os efeitos do solvente. Para isso, pretendemos utilizar métodos de Dinâmica Molecular Clássico, assim podemos observar os efeitos da formação de ligação de hidrogênio nas interações soluto-solvente.

Referências Bibliográficas

[1] John McMurry, Consuelo Hidalgo Mondragón, and Virgilio González Pozo. *Química orgánica*, volume 5. Cengage Learning México, DF, 2008.

[2] Gerhard Herzberg. Molecular spectra and molecular structure. vol. 1: Spectra of diatomic molecules. *New York: Van Nostrand Reinhold, 1950, 2nd ed.*, 1950.

[3] A Thozet and M Perrin. Structure of 2-isopropyl-5-methylphenol (thymol). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 36(6):1444–1447, 1980.

[4] Seyed Hassan Hejazian, Seyyed Majid Bagher, Abbas Zare Zadeh, et al. Role of thymol in inhibition of acetylcholine induced contraction of isolated rat's ileum. *Physiology and pharmacology*, 17(2):216–223, 2013.

[5] Damon D Ridley. Strategies for chemical reaction searching in scifinder. *Journal of chemical information and computer sciences*, 40(5):1077–1084, 2000.

[6] George Norwitz, Nicole Nataro, and Peter N Keliher. Study of the steam distillation of phenolic compounds using ultraviolet spectrometry. *Analytical Chemistry*, 58(3):639–641, 1986.

[7] FK Kirchner and Wilhelm Foerst. *Newer methods of preparative organic chemistry*, volume 2. Academic Press, 1963.

[8] Daiana Margarida Freitas Nascimento. Estudo teórico da nisoldipina.

[9] Douglas A Skoog and James J Leary. Principles of instrumental analysis. *Clinical Chemistry-Reference Edition*, 40(8):1612, 1994.

[10] Nelson H Morgon and Kaline Coutinho. *Métodos de química teórica e modelagem molecular.* Editora Livraria da Física, 2007.

[11] John David Lee. *Química inorgânica não tão concisa.* Editora Blucher, 1999.

[12] Régis Casimiro Leal, José Machado Moita Neto, Francisco das Chagas Alves Lima, and Chistiane Mendes Feitosa. The quantum chemistry in the understanding of theories of organic chemistry. *Química Nova*, 33(5):1211–1215, 2010.

[13] David J Griffiths. Introduction to electrodynamics, 2005.

[14] Neil S Ostlund and Attila Szabo. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory.* Dover Publications Inc New edition edn, 1996.

[15] A Szabo and NS Ostlund. Modern theoretical chemistry, 1982.

[16] Carlos Eduardo Bistafa da Silva. *Efeito de solvente no espectro de absorção da 5-fluorouracil. Análise de diferentes procedimentos teóricos.* PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2010.

[17] Rogério Custodio. Uma forma simplificada de deduzir as equações de hartree e hartree-fock. *Quim. Nova*, 38(7):995–1001, 2015.

[18] José David M Vianna. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulaçao computacional.* Livraria da Física, 2004.

[19] Rudolph Pariser and Robert G Parr. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. i. *The Journal of Chemical Physics*, 21(3):466–471, 1953.

[20] Roald Hoffmann. An extended hückel theory. i. hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 39(6):1397–1412, 1963.

[21] Herbert de Castro Georg. *Efeitos do meio em propriedades conformacionais e eletrônicas de moléculas.* PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2006.

[22] JA Pople. 3289; ja pople, dp santry and ga segal. *J. chem. Phys*, 43:129, 1965.

[23] JA Pople, DL Beveridge, and PA Dobosh. Approximate self-consistent molecular-orbital theory. v. intermediate neglect of differential overlap. *The Journal of Chemical Physics*, 47(6):2026–2033, 1967.

[24] Janet Del Bene and H H_ Jaffe. Use of the cndo method in spectroscopy. i. benzene, pyridine, and the diazines. *The Journal of Chemical Physics*, 48(4):1807–1813, 1968.

[25] MC Zerner, JE Ridley, AD Bacon, WD Edwards, JD Head, J McKelvey, JC Culberson, P Knappe, MG Cory, B Weiner, et al. Zindo: A semi-empirical program package. *University of Florida, Gainesville, FL*, 32611, 1999.

[26] Erich Runge and Eberhard KU Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12):997, 1984.

[27] LH Thomas. Proc. camb. phil. soc. 1927.

[28] Enrico Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2):73–79, 1928.

[29] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.

[30] E Fermi. Un methodo satistico par la determinazione di alcune propriet˜ dell'atome [j]. *Rend Accad Naz del Lincei cl Sci fis Mat e Nat, 1927, 23 (6)*, pages 602–607, 1927.

[31] W Ritz. Über eine neue methode zur lösung gewisser randwertaufgaben. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1908:236–248, 1908.

[32] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.

[33] Klaus Capelle, Carsten A Ullrich, and Giovanni Vignale. Degenerate ground states and nonunique potentials: Breakdown and restoration of density functionals. *Physical Review A*, 76(1):012508, 2007.

[34] M Govindarajan, M Karabacak, A Suvitha, and S Periandy. Ft-ir, ft-raman, ab initio, hf and dft studies, nbo, homo–lumo and electronic structure calculations on 4-chloro-3-nitrotoluene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 89:137–148, 2012.

[35] Carlos Mauricio R Sant et al. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. *Revista Virtual de Química*, 1(1):49–57, 2009.

[36] C Lee, W Yang, and RG Parr. Phys. re v. 1988. *B37*, 785:789, 1988.

[37] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8):1200–1211, 1980.

[38] Miguel AL Marques and Eberhard KU Gross. Time-dependent density functional theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55:427–455, 2004.

[39] Peter W Atkins and Ronald S Friedman. *Molecular quantum mechanics*. Oxford university press, 2011.

[40] J Tomasi. Theochem 1999, 464, 211;(b) j. tomasi, b. mennucci, r. cammi. *Chem. Rev*, 105:2999, 2005.

[41] Michael J Frisch and Alice B Nielsen. *Gaussian 03 Programmer's Reference*. Gaussian, 2003.

[42] Roy Dennington, Todd Keith, John Millam, et al. Gaussview, version 5. *Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS*, 2009.

[43] A Frisch. gaussian 09w reference. *Wallingford, USA, 25p*, 2009.

[44] M Born. Volumes and heats of hydration of ions. *Z. Phys*, 1(1):45–48, 1920.

[45] John G Kirkwood. Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to zwitterions. *The Journal of Chemical Physics*, 2(7):351–361, 1934.

[46] Lars Onsager. Electric moments of molecules in liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 58(8):1486–1493, 1936.

[47] Jacopo Tomasi and Maurizio Persico. Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent. *Chemical Reviews*, 94(7):2027–2094, 1994.

[48] Roberto Cammi, Maurizio Cossi, Benedetta Mennucci, and Jacopo Tomasi. Analytical hartree–fock calculation of the dynamical polarizabilities α, β, and γ of molecules in solution. *The Journal of chemical physics*, 105(23):10556–10564, 1996.

[49] S Miertuš, E Scrocco, and J Tomasi. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. a direct utilizaion of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics*, 55(1):117–129, 1981.

[50] David Schmitz, V Alvin Shubert, BM Giuliano, and Melanie Schnell. The broadband microwave spectra of the monoterpenoids thymol and carvacrol: Conformational landscape and internal dynamics. *The Journal of chemical physics*, 141(3):034304, 2014.

[51] Jane S Murray and Kalidas Sen. *Molecular electrostatic potentials: concepts and applications*, volume 3. Elsevier, 1996.

[52] Usha Rani, M Karabacak, O Tanrıverdi, M Kurt, and N Sundaraganesan. The spectroscopic (ftir, ft-raman, nmr and uv), first-order hyperpolarizability and homo–lumo analysis of methylboronic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 92:67–77, 2012.

[53] Robert G Parr and Ralph G Pearson. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105(26):7512–7516, 1983.

[54] Robert G Parr and Weitao Yang. Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 46(1):701–728, 1995.

[55] Robert G Parr, László v Szentpály, and Shubin Liu. Electrophilicity index. *Journal of the American Chemical Society*, 121(9):1922–1924, 1999.

[56] P Rajkumar, S Selvaraj, R Suganya, D Velmurugan, S Gunasekaran, and S Kumaresan. Vibrational and electronic spectral analysis of thymol an isomer of carvacrol isolated from trachyspermum ammi seed: A combined experimental and theoretical study. *Chemical Data Collections*, 15:10–31, 2018.

[57] V Krishnakumar, M Kumar, N Prabavathi, and R Mathammal. Molecular structure, spectroscopic studies (ftir, ft-raman and nmr) and homo–lumo analysis of 6-chloro-o-cresol and 4-chloro-3-methyl phenol by density functional theoretical study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97:144–154, 2012.

[58] M Arivazhagan et al. Molecular structure, vibrational spectral assignments, homo–lumo, mesp, mulliken analysis and thermodynamic properties of 2, 6-xylenol and 2, 5-dimethyl cyclohexanol based on dft calculation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137:490–502, 2015.

[59] Mehmet Karabacak, Dilek Karagöz, and Mustafa Kurt. Experimental (ft-ir and ft-raman spectra) and theoretical (ab initio hf, dft) study of 2-chloro-5-methylaniline. *Journal of Molecular Structure*, 892(1-3):25–31, 2008.

[60] Neetu Choudhary, Saba Bee, Archana Gupta, and Poonam Tandon. Comparative vibrational spectroscopic studies, homo–lumo and nbo analysis of n-(phenyl)-2, 2-dichloroacetamide, n-(2-chloro phenyl)-2, 2-dichloroacetamide and n-(4-chloro phenyl)-2, 2-dichloroacetamide based on density functional theory. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1016:8–21, 2013.

[61] Robert M Silverstein and G Clayton Bassler. Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11):546, 1962.

[62] Raffaele Borrelli, Silvano Ellena, and Claudia Barolo. Theoretical and experimental determination of the absorption and emission spectra of a prototypical indolenine-based squaraine dye. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(6):2390–2398, 2014.

[63] Giovanni Scalmani, Michael J Frisch, Benedetta Mennucci, Jacopo Tomasi, Roberto Cammi, and Vincenzo Barone. Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional

theory polarizable continuum model. *The Journal of chemical physics*, 124(9):094107, 2006.

[64] Martin Klessinger and Josef Michl. *Excited states and photochemistry of organic molecules*. Wiley-VCH, 1995.

[65] Noel M O'boyle, Adam L Tenderholt, and Karol M Langner. Cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of computational chemistry*, 29(5):839–845, 2008.

Apêndice A: Comprimentos de ligações das conformações *Cis - B* e *Trans - B*

Tabela 5.1 - Geometria molecular dos comprimentos das ligações do Timol determinada por difração de raios-X [3] e cálculos de DFT com o funcional M1 = B3LYP/6-31++G(d,p) e M2= B3LYP/aug-cc-pVDZ.

Comprimento da ligação (Å)	Experimental [3]	*Cis - B*		*Trans - B*	
		M1	M2	M1	M2
$C_1 - C_2$	1.387	1.398	1.397	1.396	1.397
$C_1 - C_6$	1.383	1.396	1.396	1.401	1.402
$C_1 - H_{12}$	1.060	1.086	1.099	1.089	1.093
$C_2 - C_3$	1.385	1.409	1.411	1.409	1.410
$C_2 - O_8$	1.392	1.376	1.378	1.377	1.378
$C_3 - C_4$	1.393	1.403	1.402	1.399	1.400
$C_3 - C_9$	1.512	1.527	1.525	1.523	1.523
$C_4 - C_5$	1.380	1.403	1.396	1.398	1.399
$C_4 - H_{13}$	1.09	1.087	1.091	1.087	1.091
$C_5 - H_{14}$	1.06	1.086	1.090	1.086	1.090
$C_5 - C_6$	1.391	1.402	1.400	1.397	1.398
$C_6 - C_7$	1.507	1.511	1.510	1.511	1.510
$C_7 - H_{15}$	1.07	1.094	1.097	1.093	1.097
$C_7 - H_{16}$	0.97	1.094	1.100	1.095	1.100
$C_7 - H_{17}$	1.00	1.097	1.100	1.097	1.100
$C_9 - C_{10}$	1.508	1.544	1.542	1.542	1.540
$C_9 - C_{11}$	1.505	1.544	1.542	1.542	1.540
$C_9 - H_{24}$	1.05	1.096	1.099	1.098	1.101
$C_{10} - H_{18}$	1.05	1.095	1.099	1.096	1.099
$C_{10} - H_{19}$	1.11	1.094	1.097	1.095	1.099
$C_{10} - H_{20}$	1.09	1.096	1.00	1.093	1.096
$C_{11} - H_{21}$	1.00	1.094	1.097	1.095	1.098
$C_{11} - H_{22}$	1.00	1.095	1.099	1.096	1.099
$C_{11} - H_{23}$	1.02	1.096	1.100	1.093	1.096
$O_8 - H_{25}$	1.00	0.963	0.962	0.966	0.964

Apêndice B: Comprimentos de ligações das conformações *Cis - A / Trans- B* e *Cis - B/ Trans - B* em metanol.

Tabela 5.2 - Valores otimizados de comprimentos das ligações do Timol em metanol calculados por DFT com modelos M1:B3LYP/6-31++G(d,p) e M2: B3LYP/aug-cc-pVDZ junto com os medidos por difração de raio-X.

Comprimento da ligação (Å)	Cis - A		Trans - A	
	M1	M2	M1	M2
$C_1 - C_2$	1.402	1.403	1.398	1.302
$C_1 - C_6$	1.396	1.397	1.398	1.402
$C_1 - H_{12}$	1.089	1.093	1.091	1.095
$C_2 - C_3$	1.407	1.408	1.412	1.409
$C_2 - O_8$	1.376	1.375	1.373	1.375
$C_3 - C_4$	1.405	1.405	1.399	1.402
$C_3 - C_9$	1.524	1.523	1.524	1.523
$C_4 - C_5$	1.394	1.395	1.400	1.398
$C_4 - H_{13}$	1.089	1.092	1.087	1.092
$C_5 - H_{14}$	1.089	1.093	1.089	1.093
$C_5 - C_6$	1.404	1.405	1.399	1.402
$C_6 - C_7$	1.512	1.511	1.512	1.511
$C_7 - H_{15}$	1.094	1.098	1.093	1.097
$C_7 - H_{16}$	1.094	1.098	1.096	1.099
$C_7 - H_{17}$	1.097	1.101	1.097	1.101
$C_9 - C_{10}$	1.542	1.540	1.537	1.540
$C_9 - C_{11}$	1.542	1.540	1.544	1.540
$C_9 - H_{24}$	1.100	1.104	1.097	1.097
$C_{10} - H_{18}$	1.0965	1.099	1.095	1.099
$C_{10} - H_{19}$	1.095	1.098	1.095	1.098
$C_{10} - H_{20}$	1.095	1.099	1.096	1.099
$C_{11} - H_{21}$	1.095	1.098	1.094	1.098
$C_{11} - H_{22}$	1.095	1.099	1.096	1.099
$C_{11} - H_{23}$	1.095	1.099	1.096	1.099
$O_8 - H_{25}$	0.98	0.97	0.98	0.98

Tabela 5.3 - Valores otimizados de comprimentos das ligações do Timol em metanol calculados por DFT com modelos M1:B3LYP/6-31++G(d,p) e M2: B3LYP/aug-cc-pVDZ junto com os medidos por difração de raio-X

Comprimento da ligação (Å)	Cis - B		Trans - B	
	M1	M2	M1	M2
$C_1 - C_2$	1.399	1.398	1.399	1.400
$C_1 - C_6$	1.398	1.400	1.402	1.403
$C_1 - H_{12}$	1.086	1.091	1.091	1.095
$C_2 - C_3$	1.409	1.411	1.412	1.413
$C_2 - O_8$	1.378	1.378	1.372	1.372
$C_3 - C_4$	1.404	1.403	1.400	1.401
$C_3 - C_9$	1.527	1.526	1.524	1.523
$C_4 - C_5$	1.395	1.398	1.399	1.400
$C_4 - H_{13}$	1.087	1.091	1.090	1.094
$C_5 - H_{14}$	1.086	1.090	1.089	1.093
$C_5 - C_6$	1.402	1.401	1.399	1.400
$C_6 - C_7$	1.511	1.510	1.512	1.511
$C_7 - H_{15}$	1.094	1.097	1.093	1.097
$C_7 - H_{16}$	1.094	1.099	1.097	1.100
$C_7 - H_{17}$	1.097	1.099	1.097	1.100
$C_9 - C_{10}$	1.544	1.542	1.542	1.541
$C_9 - C_{11}$	1.544	1.540	1.542	1.541
$C_9 - H_{24}$	1.096	1.099	1.099	1.102
$C_{10} - H_{18}$	1.095	1.098	1.096	1.099
$C_{10} - H_{19}$	1.094	1.097	1.095	1.099
$C_{10} - H_{20}$	1.096	1.100	1.093	1.096
$C_{11} - H_{21}$	1.094	1.097	1.095	1.099
$C_{11} - H_{22}$	1.095	1.098	1.096	1.099
$C_{11} - H_{23}$	1.096	1.100	1.093	1.096
$O_8 - H_{25}$	0.96	0.97	0.98	0.98

Apêndice C: Modos vibracionais do timol para as conformações *Cis - B* e *Trans - B*.

Tabela 5.4 - Comparação dos modos vibracionais do espectro infravermelho do timol nas conformações *Cis - B* e *Trans - B* e experimental determinada por difração de raios-X [3] e cálculos de DFT com o funcional B1 = B3LYP/6-31++G(d,p) e B2 = B3LYP/aug-cc-pVDZ e seus modos vibracionais: (ν = alongamento, ν_s = alongamento simétrico, ν_s = alongamento assimétrico, δ= flexão, β= flexão fora do plano, ρ = balanço, τ = torção, ω = abano).

Modo	Experimental [3]	*Cis - B*		*Trans - B*		Modo vibracional
		M1	M2	M1	M2	
1	3380	3861	3845	3827	3814	ν OH (plano yz)
2		3192	3181	3189	3182	ν CH
3		3186	3178	3170	3164	ν_{as} CH
4		3165	3160	3143	3136	ν CH
5		3118	3113	3131	3124	δ_{as} CH_3
6		3116	3111	3128	3120	δ_{as} CH_3
7		3115	3109	3118	3114	$\nu_{as} sist$ CH_3
8	3007	3096	3090	3100	3096	$\nu_{as} sist$ CH_3
9		3091	3082	3097	3093	$\nu_{as} sist$ CH_2
10		3088	3082	3087	3079	$\nu_{as} sist$ CH_2
11		3039	3037	3039	3034	δCH
12		3032	3026	3034	3028	$\nu_s sist$ CH_3
13		3032	3026	3032	3025	$\nu_s sist$ CH_3
14	2923, 2853	3030	3022	3021	3023	ν_{as} sist CH_3
15	2097	1670	1668	1674	1662	ν_{anel} C=C + δCOH + νCH + ρOH
16	1744, 1725	1614	1612	1622	1619	ν_{anel} + C=C δCOH + νCH + ρCH
17		1540	1534	1552	1546	ν_{as} anel + ρCH + ωOH
18	1656, 1619	1512	1489	1521	1492	ω_{sist} CH_2 + $\nu_s CH_3$
19	1586	1505	1484	1504	1481	ωCH_3 + ρCH_2 + δCH_3
20	1518	1497	1472	1503	1475	ω CH_2 + ρCH_3
21	1456	1496	1471	1498	1472	ω_{as} CH_3
22	1420	1493	1462	1490	1464	$\nu_{as} CH_3$ + δCH_3
23		1486	1457	1489	1463	$\delta_{as} CH_3$

Tabela 5.4 - Tabela 5.4 Continuação

Modo	Experimental [3]	*Cis - B*		*Trans - B*		Modo vibracional
		M1	M2	M1	M2	
24		1462	1452	1453	1444	$\nu_{as}anel + \tau$CH + νCH + ωCH_3 + δOH
25	1378	1429	1408	1419	1398	ω_{as}CH_3
26		1419	1418	1397	1397	ρCH_3
27		1400	1410	1388	1378	τCH + ωCH_3
28		1385	1384	1376	1376	τCH_3 + ωCH + ν_{as} anel + ρCH_2
29		1353	1344	1339	1348	δOH + ν_{as}C=C + ωCH + τCH
30		1339	1343	1333	1333	ρCH + ωCH_2
31		1320	1315	1309	1303	ρCH + τCH + ρOH
32	1334	1276	1271	1290	1285	ρCH + ν_{as}C=C + τCH
33		1235	1242	1242	1243	τCH + ρCH + ωOH
34	1290	1206	1203	1199	1195	ρCH + ωOH
35	1268	1177	1170	1195	1189	ρCH + ν_{as}CH_3
36	1228	1155	1148	1158	1149	ρOH + ρCH + ν_{as}CH_2
37		1132	1141	1137	1143	ρCOH + ρCH + ρ_{as}CH_3
38		1105	1119	1119	1123	ν_{as} anel C=C + ρOH + τCH
39	1153	1065	1057	1069	1061	ν_{as}anel + τCH + ρ_{as}CH_3
40	1118	1059	1048	1059	1048	ρCH_2
41	1089	1025	1018	1024	1019	ρ_{as}CH_3 + ρOH + νC=C
42	1061	968	961	960	964	δ_{as}CH_3
43		960	965	960	956	ν_{as}anel + ν_{as}CH_3 + ωCH_3
44	1025	954	956	955	957	δCH
45		931	922	926	918	τCH + ρ_{as}CH_3
46	947	889	891	892	894	δ_{as}CH_2 + ωCH_3
47		887	881	850	857	ωCH
48		819	814	823	817	ρCH + ρCH_3
49	857	749	751	745	751	ν_{as}anel + δCOH + ωCH_3
50	805	742	741	743	744	ρ_{as}CH + τCH + ωOH + ωCH_3
51	721	697	695	699	696	ρOH + ν_{as}anel C=C + ωCH_3
52		605	607	606	607	ρCH_2 + δCH + τCH
53	594	590	589	588	586	τCH + δCH_2 + ρCH_2
54	582	538	539	539	537	ρCH_3 + δCH + ν_{as}anel βOH
55	506	502	498	496	496	$\nu_s$anel + ρCH_3 + βOH
56		449	447	451	450	ν_{as}anel +ρCH + ρCH_3 +
57	470	419	421	425	425	ωCH_3
58		400	405	404	407	ωCH_3 + ρCH_3
59		307	307	324	358	βOH
60		273	292	307	308	βOH +ρCH_3
61		262	276	277	278	ωCH_3 + ρOH
62		228	228	240	232	ρ_{as}CH_3
63		218	220	232	227	ρ_{as}CH_3
64		205	210	214	213	τCH + ρCH_3
65		175	175	209	198	ν_{anel} + ρCH_3

Tabela 5.4 - Tabela 5.4 Continuação

Modo	Experimental [3]	*Cis - B*		*Trans - B*		Modo vibracional
		M1	M2	M1	M2	
66		166	171	193	190	ρCH_3
67		89	93	97	97	ρCH_3 + ρOH
68		48	54	67	64	τCH_3
69		43	51	24	62	ρCH_3

Apêndice D: Valores otimizados dos ângulos interatômicos das conformações *Cis - B* e *Trans - B*

Tabela 5.5 - Valores otimizados dos ângulos de ligação do Timol determinada através da DFT com o funcional B3LYP e os conjuntos de base M1 = 6-31++G(d,p) e M2 = aug-cc-pVDZ.

		Cis-B		Trans-B	
Ângulo de ligação	Experimental	M1	M2	M1	M2
$C_1 - C_2 - C_3$	122.5	121.5	121.5	121.6	121.6
$C_1 - C_2 - O_8$	120.2	115.6	115.8	121.1	120.6
$C_2 - C_1 - C_6$	120.4	121	120.9	121	121
$C_1 - C_2 - H_{12}$	118	118	118.1	119.2	119.2
$C_3 - C_2 - O_8$	117.3	122	122.6	117.1	117.1
$C_2 - C_3 - C_4$	116.4	116	116.6	116.4	116.4
$C_2 - C_3 - C_9$	112	120.8	120.7	119.9	120
$C_6 - C_1 - H_{12}$	112	120.9	120.9	119.6	119.7
$C_1 - C_6 - C_7$	120.7	120.6	120.3	120.5	120.4
$C_1 - C_6 - C_5$	117.8	118	118.1	117.8	117.8
$C_7 - C_6 - C_5$	121.5	121.2	121.5	121.6	121.7
$C_6 - C_7 - H_{16}$	116	111.4	111.2	111.5	111.3
$C_6 - C_7 - H_{17}$	104	111.3	111.2	111.2	111.3
$C_6 - C_7 - H_{15}$	116	111	111.2	111.1	111.1
$C_6 - C_5 - C_4$	119	120.5	120.6	120.6	120.6
$C_6 - C_5 - H_{24}$	119	119.8	119.8	119.7	119.7
$C_4 - C_5 - H_{14}$	119	119.5	119.5	119.5	119.5
$C_5 - C_4 - C_3$	121.2	122.2	122.1	122.3	122.3
$C_5 - C_4 - H_{13}$	119	118.5	118.4	118.5	118.4
$C_3 - C_4 - H_{13}$	121.5	119.1	119.3	119.1	119.2
$C_4 - C_3 - C_9$	118	122.5	122.5	123.5	123.4
$H_{16} - C_7 - H_{17}$	114	108	107.9	107.2	107.1
$H_{16} - C_7 - H_{15}$	110.8	107.3	107.1	107.8	107.8
$H_{17} - C_7 - H_{15}$	113.2	107.3	107.9	107.6	107.8
$C_3 - C_9 - C_{10}$	106	111.1	111.1	113.7	113.6
$C_2 - O_8 - H_{25}$	116	110.2	109.8	109.5	109.1
$H_{24} - C_9 - C_{11}$	106	105.3	105.5	107	107.1
$C_9 - C_{11} - H_{21}$	110	115.5	111.4	111.1	111.1
$C_3 - C_9 - C_{11}$	111	113.9	113.8	110.7	112.7
$C_9 - C_{10} - H_{20}$	110	110	109.9	111.9	111.9
$H_{20} - C_{10} - H_{18}$	107	108.1	108.2	107	107.1
$H_{19} - C_{10} - H_{18}$	109	108.1	108.2	108	107.9
$H_{21} - C_{11} - H_{23}$	108	108.1	108.1	108.2	108.2
$H_{23} - C_{11} - H_{22}$	109	107.1	107.2	108	108.1

Apêndice E: Energia dos orbitais moleculares do timol para as conformações *Cis-B* e *Trans-B*

Tabela 5.6 - Valores de energia calculadas para a estrutura *Trans-A* e *Trans-B* do timol em metanol (PCM) e em fase gasosa (isolada) usando o funcional B3LYP, em que M1=6-31++G(d,p) e M2=aug-cc-pVDZ

Parâmetros	Cis-B				Trans-B			
	Metanol		Gasosa		Metanol		Gasosa	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2
E_{Total} (Hartree)	-464.70	-464.78	-464.77	-464.78	-464.78	-464.79	-464.76	-464.78
E_{HOMO} (eV)	-6.20	-6.23	-6.03	-6.07	-6.01	-6.04	-6,07	6.11
E_{LUMO} (eV)	-0.41	-0.53	-0.38	-0.41	-0.34	-0.42	-0.39	-0.47
$\Delta E_{HOMO-LUMOgap}$ (eV)	-5.78	-5.69	-5.65	-5.66	-5.668	-5.617	-5.84	-5.631
Polarizabilidade (u.a)	163.4	173.2	123.3	123.9	164.8	174.3	123.7	129.1
Momento dipolar (Debye)	2.09	1.99	1.58	1.49	2.05	1.93	1.54	1.41
Dureza (η)	2.89	2.85	2.82	2.83	2.83	2.80	2.83	2.81
Potencial químico (μ)	-3.30	-3.38	-3.20	-3.24	-3.17	-3.23	-3.23	-3.29
Eletronegatividade (χ)	3.30	3.38	3.20	3.24	3.17	3.23	3.23	3.29
Índice de eletrofilicidade (ω)	1.88	2	1.81	1.85	1.77	1.86	1.84	1.92

Apêndice F: Transições eletrônicas para as conformações *Cis - B* e *Trans - B* do timol com o método TDDFT e ZINDO.

Tabela 5.7 - Energias de excitação UV-Vis E(eV), comprimento de onda λ e as forças do oscilador (f) e os principais orbitais envolvidos nas transições para o timol calculadas pelo método TDDFT em metanol para as estruturas *Cis - B* e *Trans - B* do timol.

Cis-B B3LYP/6-31++G(d,p)				
1	4.95	250.09	0.0496	HOMO $\longrightarrow$ LUMO (77 %)
2	5.20	238.23	0.0	HOMO $\longrightarrow$ L+1 (97 %)
3	5.57	222.52	0.0254	H-1 $\longrightarrow$ L+2 (70 %)
4	5.58	221.87	0.0023	H-1 $\longrightarrow$ L+3 (87 %)
5	5.73	216.11	0.0001	HOMO $\longrightarrow$ L+4 (76 %)
Cis-B B3LYP/aug-cc-pVDZ				
1	4.88	253.87	0.0618	HOMO $\longrightarrow$ LUMO (80 %)
2	5.21	237.87	0.0	HOMO $\longrightarrow$ L+1 (97 %)
3	5.55	223.38	0.0103	H-1 $\longrightarrow$ L+2 (58 %)
4	5.58	222.17	0.001	H-1 $\longrightarrow$ L+3 (88 %)
5	5.7	217.34	0.0001	HOMO $\longrightarrow$ L+4 (77 %)
Trans-B B3LYP/6-31++G(d,p)				
1	4.90	252.76	0.0729	HOMO $\longrightarrow$ LUMO (77 %)
2	5.11	242.18	0.0	HOMO $\longrightarrow$ L+1 (97 %)
3	5.53	224.19	0.0026	H-1 $\longrightarrow$ L+3 (58 %)
4	5.56	222.91	0.0094	HOMO $\longrightarrow$ L+4 (27 %)
5	5.57	222.58	0.0113	HOMO $\longrightarrow$ L+4 (29 %)
Trans-B B3LYP/aug-cc-pVDZ				
1	4.86	255.10	0.0701	HOMO $\longrightarrow$ LUMO (77 %)
2	5.10	242.72	0.0	HOMO $\longrightarrow$ L+1 (97 %)
3	5.49	225.48	0.0018	H-1 $\longrightarrow$ L+3 (65 %)
4	5.51	224.78	0.0184	H-1 $\longrightarrow$ L+2 (60 %)
5	5.53	224.05	0.0007	HOMO $\longrightarrow$ L+4 (63 %)

Tabela 5.8 - Energias de excitação UV-Vis E (eV), comprimento de onda λ e as forças do oscilador (f) e os principais orbitais envolvidos nas transições para o timol calculadas pelo método ZINDO na fase gasosa para as estruturas *Cis - B* e *Trans - B* do timol.

Cis-B				
Estados	E(eV)	λ(nm)	f	Transições
1	4.32	286.40	0.0305	HOMO $\longrightarrow$ LUMO (66 %)
2	4.85	255.25	0.0962	HOMO $\longrightarrow$ L+1 (74 %)
3	5.60	221.60	0.9752	H-1 $\longrightarrow$ L+1 (54 %)
4	5.64	219.99	0.6759	H-1 $\longrightarrow$ LUMO (64 %)
5	5.90	209.96	0.0002	HOMO $\longrightarrow$ L+2 (92 %)
Trans-B				
Estados	E(eV)	λ(nm)	f	Transições
1	4.32	286.63	0.0354	HOMO $\longrightarrow$ LUMO (68 %)
2	4.87	254.58	0.0906	HOMO $\longrightarrow$ L+1 (74 %)
3	5.60	221.53	0.9565	H-1 $\longrightarrow$ L+1 (54 %)
4	5.64	219.99	0.6916	H-1 $\longrightarrow$ L+1 (57 %)
5	5.90	209.96	0.0001	H-1 $\longrightarrow$ L+2 (92 %)