



**UNIVERSIDADE DE ÉVORA**  
**ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

**Mestrado em Química**  
*Especialização em Química Orgânica*

**Dissertação**

**Estudo teórico dos complexos corante natural-mordente  
responsáveis pela cor final de têxteis tingidos**

João Ramiro Alavedra Mendes Robalo

**Orientador:**

Prof. Doutor Alfredo Jorge Palace Carvalho

**Co-Orientador:**

Prof. Doutor João Paulo Cristóvão Almeida Prates Ramalho

8 de Abril de 2011



**Mestrado em Química**  
*Especialização em Química Orgânica*

**Dissertação**

**Estudo teórico dos complexos corante natural-mordente  
responsáveis pela cor final de têxteis tingidos**

João Ramiro Alavedra Mendes Robalo

**Orientador:**

Prof. Doutor Alfredo Jorge Palace Carvalho

**Co-Orientador:**

Prof. Doutor João Paulo Cristóvão Almeida Prates Ramalho



## *Resumo*

Estudo teórico dos complexos corante natural-mordente responsáveis pela cor final de têxteis tingidos

Recentemente, a comunidade científica tem recuperado o interesse pelas propriedades farmacológicas e nutricionais, de entre outras, dos compostos utilizados na manufactura de diversas obras artísticas, particularmente dos Tapetes de Arraiolos.

No presente trabalho, a Apigenina, Luteolina, Canferol e Quercetina, cromóforos amarelos responsáveis por esta cor nos Tapetes de Arraiolos, foram estudados pelo método DFT, com recurso a uma descrição detalhada e inovadora do ambiente físico-químico em torno do cromóforo, tendo em vista a clarificação das alterações no espectro de absorção UV-Vis destes cromóforos consequentes do processo artesanal da mordentagem.

Deste modo, determinou-se a relação entre as propriedades electrónicas e estruturais dos compostos estudados com a cor final por eles exibida; a origem das transições electrónicas aqui calculadas, orientadas tanto por auxocromos como pelo mordente e altamente dependentes da geometria molecular, é pela primeira vez associada a orbitais localizadas na fibra de lã, até agora considerada ausente do fenómeno da cor.



## *Abstract*

Theoretical study of the natural dye-mordant complex responsible for the final colour of dyed textiles

Recently, the scientific community has regained interest for the pharmacological and nutritional properties, among others, of compounds utilized in the manufacture of several artworks, particularly the Arraiolos Tapestries.

In the present work, Apigenin, Luteolin, Kaempferol and Quercetin, yellow chromophores responsible for this colour in the Arraiolos Tapestries, were studied by the DFT method, with the aid of a detailed and innovative depiction of the physical-chemical surroundings of the chromophore, aiming for the clarification of the changes in these chromophores' UV-Vis absorption spectrum derived from the artesanal mordenting process.

Thus has been determined the relation between studied compounds' electronical and structural properties and the final colour they exhibit; the origin of the electronical transitions here calculated, driven by both auxochroms and mordant and highly dependant of molecular geometry, is by the first time associated to orbitals located on the wool fibre, this far considered absent of the phenomenon of colour.



# *Agradecimentos*

Manifesto o meu agradecimento aos meus orientadores, os Professores Alfredo Carvalho e João Paulo Ramalho por auxílio que, posto em prosa, muito alongaria este parágrafo.

Agradeço igualmente aos Professores Teresa Ferreira, Cristina Dias e António Candeias pelo voto de confiança e pela paciência.

Obrigado ainda às entidades eea grants e à Fundação para a Ciência e Tecnologia, pela disponibilização de capitais.

Por fim, agradeço a todos os que me ensinaram fosse o que fosse.



# Índice

Índice.....	i
Tabelas.....	iii
Figuras.....	v
Introdução.....	1
1-1: Corantes Naturais numa Perspectiva Histórico-Social.....	3
1-2: Corantes Naturais – Origens da Cor.....	7
1-3: Processos de Tingimento – os Tapetes de Arraiolos.....	11
1-4: Flavonas e Flavonóis.....	14
1-5: Apigenina, Luteolina, Canferol e Quercetina.....	19
1-5.1: Apigenina.....	20
1-5.2: Luteolina.....	23
1-5.3: Canferol.....	24
1-5.4: Quercetina.....	25
1-6: Fibras Têxteis: a estrutura molecular da lã.....	29
1-7: Objectivos.....	31
Metodologia.....	33
2-1: Hartree-Fock.....	35
2-1.1: Conceitos gerais.....	35
2-1.2: Teoria do Campo Auto-Consistente (Teoria SCF).....	37
2-1.3: Base de funções .....	41
2-1.4: Aproximação do conjunto de Base de funções.....	48
2-1.5: RHF e UHF.....	51
2-1.6: Convergência .....	52
2-1.7: Cargas Parciais.....	53
2-1.8: Cálculo da Matriz de Forças.....	54
2-1.9: Outras considerações.....	58
2-2: Teoria do Funcional da Densidade.....	60
2-2.1: Densidade electrónica.....	60
2-2.2: Buraco de troca-correlação.....	62

2-2.3: Buracos de Fermi e Coulomb.....	63
2-2.4: Teoria do Funcional da Densidade: os primórdios do modelo.....	66
2-2.5: Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	68
2-2.6: A abordagem de Kohn-Sahm: noções gerais.....	73
2-2.7: A abordagem de Kohn-Sahm: orbitais.....	74
2-2.8: Equações de Kohn-Sahm.....	76
2-2.9: A abordagem de Kohn-Sahm: outras considerações.....	79
2-2.10: Funcionais de troca-correlação: a conexão adiabática.....	83
2-2.11: A transposição buracos – funcionais.....	87
2-2.12: Funcionais: aproximação ao gás de electrões uniforme.....	88
2-2.13: Funcionais: aproximação do gradiente generalizado.....	91
2-2.14: Funcionais híbridos: o funcional B3LYP.....	95
2-2.15: DFT: considerações finais.....	99
2-3: TD-DFT.....	100
2-4: PCM.....	104
2-5: Procedimento.....	105
Discussão.....	107
3-1: Cromóforos.....	109
3-1.1: Optimização de Geometria, Cargas e Energias.....	109
3-1.2: Transições Electrónicas –Espectros de Absorção UV-Vis.....	114
3-1.3: Transições Electrónicas – Orbitais.....	119
3-1.4: Auxocromos.....	131
3-2: Complexos Cromóforo-Mordente-Fibra.....	135
3-2.1: Preâmbulo.....	135
3-2.2: Multiplicidade de Spin Electrónico.....	139
3-2.3: Optimizações de Geometria, Cargas e Estabilidade.....	146
3-2.4: Mordente – Comprimentos de ligação, Cargas e BDE.....	162
3-2.5: Transições Electrónicas –Espectros de Absorção UV-Vis.....	166
3-2.6: Transições Electrónicas – Orbitais.....	178
Conclusões.....	201
Bibliografia.....	205
Anexo A: Estruturas dos Cromóforos.....	215
Anexo B: Estruturas dos Complexos CMF.....	217

# *Tabelas*

Tabela 1: Diferentes Corantes e seus Cromóforos.	9
Tabela 2: Estrutura da Flavona e do Flavonol.	14
Tabela 3: Estruturas da Apigenina, Luteolina, Canferol e Quercetina com respectiva numeração das posições e designação dos anéis.	19
Tabela 4: Comprimento de Ligação (Å) nos cromóforos e ângulo diedro (°) entre os anéis B e C.	109
Tabela 5: Cargas Parciais (Löwdin) nos cromóforos.	112
Tabela 6: Dados relativos ao espectro de Absorção UV-Vis dos cromóforos.	117
Tabela 7: Energias Totais dos complexos CMF da Quercetina (Hartree).	139
Tabela 8: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF Q(1,1/3/5)	140
Tabela 9: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF Q(2,1/3/5)	141
Tabela 10: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF Q(3,1/3/5).	142
Tabela 11: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF Q(1,1/3/5).	143
Tabela 12: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF Q(2,1/3/5).	144
Tabela 13: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF Q(3,1/3/5).	145
Tabela 14: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF da Apigenina.	146
Tabela 15: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF da Luteolina.	148
Tabela 16: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF do Canferol.	149
Tabela 17: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF da Quercetina.	151
Tabela 18: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF da Apigenina.	154
Tabela 19: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF da Luteolina.	155

Tabela 20: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF do Canferol.	157
Tabela 21: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF da Quercetina.	159
Tabela 22: Energia Total (Hartree) e <i>gap</i> HOMO-LUMO (eV) dos complexos CMF.	162
Tabela 23: Comprimentos de Ligação (Å), Entalpias de Formação (kJ/mol), BDE (kJ/mol) e Cargas no centro metálico dos complexos CMF.	163

# *Figuras*

Figura 1: Rotas comerciais marítimas e terrestres do período medieval	5
Figura 2: Diagrama representativo da biossíntese de Flavonas e Flavonóis	15
Figura 3: Estrutura adoptada para a representação da fibra de lã.	30
Figura 4: Espectros de Absorção UV-Vis dos cromóforos em vácuo e em Metanol.	114
Figura 5: Orbitais associadas às transições Electrónicas da Apigenina (vácuo).	120
Figura 6: Orbitais associadas às transições Electrónicas da Apigenina (Metanol).	121
Figura 7: Orbitais associadas às transições Electrónicas da Luteolina (vácuo).	122
Figura 8: Orbitais associadas às transições Electrónicas da Luteolina (Metanol).	123
Figura 9: Orbitais associadas às transições Electrónicas do Canferol (vácuo).	124
Figura 10: Orbitais associadas às transições Electrónicas do Canferol (Metanol).	125
Figura 11: Orbitais associadas às transições Electrónicas da Quercetina (vácuo).	126
Figura 12: Orbitais associadas às transições Electrónicas da Quercetina (Metanol).	127
Figura 13: Estruturas dos complexos CMF (1,1/2/3)	137
Figura 14: Estruturas dos complexos CMF (2,1/2/3)	137
Figura 15: Estruturas dos complexos CMF (3,1/2/3)	138
Figura 16: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para a Apigenina e o seu complexo CMF em Metanol.	166
Figura 17: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para a Luteolina e os seus complexos CMF em Metanol.	167
Figura 18: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para o Canferol e os seus complexos CMF em Metanol.	168
Figura 19: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para a Quercetina e os seus complexos CMF em Metanol.	169
Figura 20: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para a Apigenina e o seu complexo CMF em vácuo.	173
Figura 21: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para a Luteolina e os seus complexos CMF em vácuo.	174
Figura 22: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para o Canferol e os seus complexos CMF em vácuo.	175

Figura 23: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para a Quercetina e os seus complexos CMF em vácuo.	176
Figura 24: Transições Electrónicas do complexo A(1,1) (Metanol).	179
Figura 25: Transições Electrónicas do complexo L(1,1) (Metanol).	180
Figura 26: Transições Electrónicas do complexo L(3,1) (Metanol).	181
Figura 27: Transições Electrónicas do complexo C(1,1) (Metanol).	182
Figura 28: Transições Electrónicas do complexo C(2,1) (Metanol).	183
Figura 29: Transições Electrónicas do complexo Q(1,1) (Metanol).	184
Figura 30: Transições Electrónicas do complexo Q(2,1) (Metanol).	185
Figura 31: Transições Electrónicas do complexo Q(3,1) (Metanol).	186
Figura 32: Transições Electrónicas do complexo A(1,1) (vácuo).	190
Figura 33: Transições Electrónicas do complexo L(1,1) (vácuo).	191
Figura 34: Transições Electrónicas do complexo L(3,1) (vácuo).	192
Figura 35: Transições Electrónicas do complexo C(1,1) (vácuo).	193
Figura 36: Transições Electrónicas do complexo C(2,1) (vácuo).	194
Figura 37: Transições Electrónicas do complexo Q(1,1) (vácuo).	195
Figura 38: Transições Electrónicas do complexo Q(2,1) (vácuo).	196
Figura 39: Transições Electrónicas do complexo Q(3,1) (vácuo).	197

# *Introdução*



### **1-1: Corantes Naturais numa Perspectiva Histórico-Social**

O uso de Corantes acompanha passo a passo a evolução da Humanidade nos seus diferentes núcleos civilizacionais. Após a dissolução dos agrupamentos sociais baseados no direito materno, a instauração do comércio, permite aos recém-formados grupos sociais (sedentários e organizados segundo hierarquias baseadas na posse económica) diversificar não só o foco das suas actividades, englobando pela primeira vez a produção de objectos de teor artístico para troca por objectos equivalentes ou produtos alimentares, como também a procura de novas actividades resultantes num alargamento da produção e, em consequência, do comércio. Tal expansão originou uma maior diferenciação económica entre os diferentes núcleos civilizacionais, essencialmente baseada na sua localização geográfica e condizente com os recursos de cada região, a qual permitiu uma discriminação acentuada na sua evolução sócio-económica. Finalmente, tal evolução foi patente, em especial, em três campos: riqueza e condições de vida; exército e outras organizações militares e, finalmente, manifestações artísticas.

As civilizações mais poderosas utilizavam o exército para a defesa do seu património económico; simultaneamente propagandeavam esse património por vias da arte [1-5]. Enquanto que os exércitos batalhavam pela defesa do estado essencialmente nas regiões trans-fronteiriças, a influência da arte exercia-se primordialmente sobre a própria população: foram frequentes, em todas as civilizações, as manifestações de distinção social com recurso a actividades do foro artístico. De acordo com a sua relativa facilidade de execução (face a outras expressões artísticas contemporâneas), as primeiras grandes civilizações ou impérios, independentemente da sua

localização geográfica, recorreram ao emprego da cor para distinguir diferentes classes de cidadãos ou diferentes ocupações de cidadãos de uma mesma classe social. Tome-se como exemplo o sistema de castas na Índia, os trajes quotidianos dos cidadãos do Império Romano, a imensa parafernália litúrgica nas seitas de diferentes crenças ou religiões (com óbvio destaque para a Igreja Católica Apostólica Romana, a mais rica de todas), o trajar uniforme das tribos tuaregue, as pinturas corporais e tatuagens que varrem os povos das ilhas do Pacífico, entre muitos outros. O legado mais óbvio deste período histórico aos tempos modernos encontra-se nos uniformes usados em diferentes profissões, particularmente nas de carácter bélico ou restritivo bem como os resquícios da liturgia presentes em muitas das religiões provenientes das civilizações primitivas [6-8].

A manutenção da actividade tintureira (à qual nos resumiremos neste trabalho) exige uma labuta comercial constante: os corantes, dispersos por praticamente todo o mundo civilizado, à excepção dos corantes amarelos, imensamente dispersos pelo globo, necessitavam de transporte até ao artesão, na maioria das vezes em quantidade suficiente para obrigar à requisição de navios ou caravanas. Acrescendo ao custo dos intermediários a relativa instabilidade das regiões por eles atravessadas, os corantes adquiriram naturalmente custos elevadíssimos, tornando-se assim num dos produtos comerciais mais ambicionados e na força motriz por detrás de muitas civilizações. É com naturalidade que as civilizações com maior facilidade de intercâmbio de produtos se tornem nas maiores potências económicas e igualmente óbvio é o aumento da procura, por parte de tais civilizações, de produtos atípicos e excedentários, como é o caso dos corantes. Assim, juntamente com as civilizações (precedentes e contemporâneas) asiáticas, estabeleceram-se no Mediterrâneo vastas

rotas comerciais, as quais permitiam o transporte mais rápido e seguro de mercadorias, tais como os corantes, através das várias civilizações que circundavam este mar. Por vezes, a relevância duma nação está intimamente ligada aos seus produtos: os Fenícios, povo responsável por inúmeros avanços sociais, económicos e culturais dos povos do Ocidente, obtiveram provavelmente este nome pelo seu comércio do primeiro corante de relevância intercontinental, o púrpura de Tiro (denominação grega, Es sur em semita; cidade situada, na maioria da sua existência, em território Sírio; conquistada graças à sua importância comercial, devida ao fabrico do corante, pelos Egípcios, Gregos, Macedónios, Romanos, etc...), obtido da concha dum molusco (*Murex brandaris*); os gregos apelidaram o povo que vendia o corante de Phoinikes, “cor vermelha” no seu idioma [7-9]. Na Figura 1 estão patentes algumas rotas comerciais deste período.

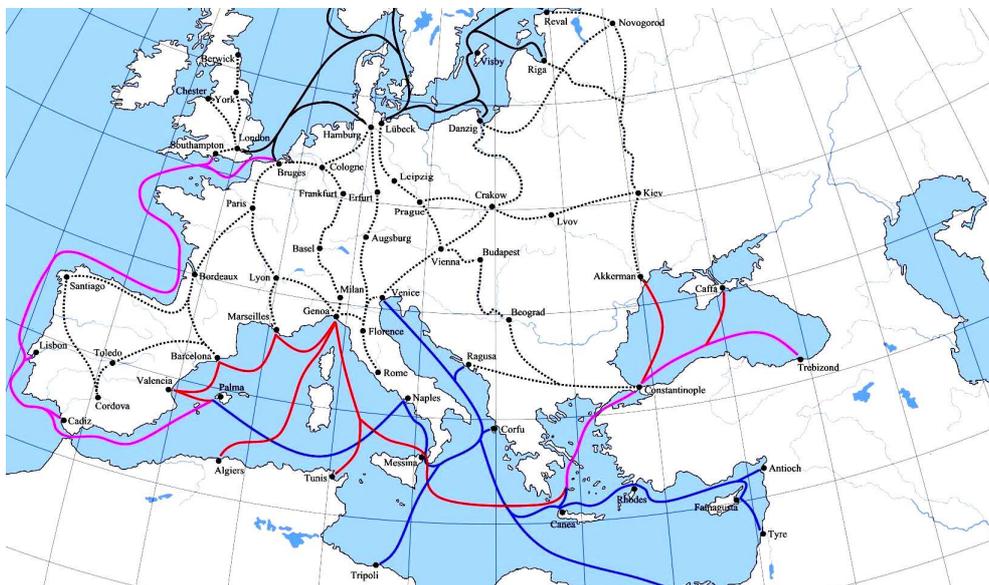


Figura 1: Rotas comerciais marítimas e terrestres do período medieval (diferentes rotas a diferente cor; adaptado de <http://www2.warwick.ac.uk>).

A actividade artística sofreu uma expansão concomitante com o desenvolvimento comercial, sendo um exemplo a arte da tinturaria; diversos períodos históricos no Ocidente são frequentemente relacionados com as suas manifestações de carácter artístico e, inclusivamente, a arte é, muitas vezes, o meio pelo qual a história é hoje conhecida ou um auxiliar na sua transmissão a gerações posteriores: é inegável a importância das pinturas rupestres, da pintura renascentista ou das iluminuras de obras literárias na compreensão das condições sócio-económicas e culturais do período correspondente. É assim que, em apenas dois séculos (XVII e XVIII), se assiste a um desenvolvimento sem precedentes na manufactura dos Tapetes de Arraiolos (nitidamente de tradição Persa e, portanto, secular) associado ao enriquecimento, igualmente sem precedentes, de um dos países Europeus. Encontra-se no respeito votado aos tintureiros e na beleza e variedade dos tapetes produzidos tudo o necessário para classificar o estágio de desenvolvimento atingido, nesse período, por Portugal [8,10].

A fonte mais comum de corantes até meados do século XIX eram plantas de diversas famílias botânicas, as quais foram imensamente cultivadas com vista à comercialização; o advento dos corantes sintéticos (com o exemplo da Alizarina, primitivamente obtida a partir da espécie *Rubia tinctorum* e sintetizada pela primeira vez em 1868) arruinou a cultura de plantas (bem como a captura de animais e a mineração de compostos inorgânicos) como matéria prima para o tingimento de têxteis, substituindo uma actividade possivelmente milenar por outra em inícios de expansão: a indústria dos corantes sintéticos. Assim se virou uma página para a Humanidade e se terminou o capítulo dos corantes naturais [9].

## *1-2: Corantes Naturais – Origens da Cor*

A cor pode ser originada de diversas formas, nomeadamente: devido a fenómenos de óptica física e geométrica; excitações electrónicas em metais, semicondutores e semicondutores dopados, segundo a teoria de bandas; excitações electrónicas simples; efeitos de campo ligando em compostos com metais de transição e, finalmente, cor derivada de excitações entre orbitais moleculares, da qual nos ocuparemos neste estudo [11].

A capacidade de certos minerais, tecidos vegetais ou excreções animais de imprimirem uma cor determinada num material não é, na maioria dos casos, devida ao agente macroscópico utilizado, o corante propriamente dito (animal, vegetal ou mineral, como supracitado). Na realidade, é verificada a distinção de um (ou vários) cromóforos, compostos químicos constituintes do corante que se fixam ao material por interacções físico-químicas, as quais possibilitam a alteração da cor observada no material (é também verificada a existência de auxocromos, grupos funcionais destacados do esqueleto molecular do cromóforo que induzem, geralmente por efeito indutivo ou mesómero, a transferência de carga intramolecular derivada das excitações electrónicas [12,13]). Um cromóforo não é exclusivo de determinado corante: o acesso global a diferentes plantas que originam corantes amarelos é uma prova deste facto, uma vez que a biossíntese dos cromóforos existentes nestes corantes é comum a muitas espécies botânicas. Assim, cromóforos como a Apigenina podem ser encontrados em corantes sem qualquer semelhança ao nível filogenético [14,15].

O acoplar de um cromóforo ao material alvo resulta na alteração da sua cor observável. A incidência de fotões à superfície do material

tingido (note-se a diferença óbvia no conceito de superfície entre uma prancha de madeira, estuque ou lama e as fibrilas de uma fibra têxtil) permite a existência de outros estados excitados que não os do material original, provocada quer pela “introdução” de novos níveis energéticos correspondentes ao cromóforo quando isolado quer pela alteração/associação dos níveis energéticos dum novo composto químico formado pela ligação química entre o cromóforo e o material. Esta variação na quantidade e magnitude dos níveis energéticos permite a ocorrência de excitações foto-induzidas de diferentes comprimentos-de-onda (doravante  $\lambda$ ). Quanto à facilidade com que um electrão do cromóforo é excitado por absorção de um fotão, esta é acentuada para electrões de orbitais  $\pi$ , e mais ainda caso se verifique a existência de deslocalização electrónica (efeito mesómero). Um modo empírico de relacionar a gama de radiação visível absorvida com a gama da mesma radiação reflectida (radiação responsável pela cor, correspondente à “subtracção” das cores absorvidas à cor branca) é o triângulo das cores, baseado na complementaridade entre as diferentes cores tal que, ao ser absorvida por um cromóforo radiação correspondente a determinada cor, a cor reflectida será a complementar da absorvida. Deste modo, caso um cromóforo absorva radiação visível na gama da cor violeta (composta das cores primárias magenta e azul), a radiação visível reflectida corresponderá à cor primária complementar, neste caso o amarelo [11,12]. Uma definição aceite para o intervalo de  $\lambda$  da radiação denominada visível é 360-780nm; no entanto, dada a acuidade do olho Humano, esta gama é geralmente alterada para 380-720nm [11].

Na tabela 1 apresentam-se alguns corantes tipicamente utilizados e os cromóforos que lhes correspondem.

Tabela 1: Diferentes Corantes e seus Cromóforos; tipo de corante - Tina: processo redox; Directo: aplicação directa; Mordente: adição de catiões.

Corante	Tipo de Corante	Localização Geográfica	Cromóforo	Cor
<i>Indigofera tinctoria</i>	Vegetal; Tina	Ásia	Indigotina, Indirubina	Azul
<i>Isatis tinctoria</i>	Vegetal; Tina	Europa, África, Ásia	Indigotina, Indirubina	Azul
<i>Bolinus brandaris</i>	Animal; Directo, Tina	Mediterrâneo	Indigotina; 6,6- -dibromoindigotina	Púrpura
<i>Thais haemastoma</i>	Animal; Directo, Tina	Mediterrâneo	Indigotina; 6,6- -dibromoindigotina	Púrpura
<i>Dactylopius coccus</i>	Animal; Mordente	América do Sul e Central	Ácido Carmínico; Antraquinonas	Vermelho
<i>Porphyrophora polonica</i>	Animal; Mordente	Europa	Ácido Carmínico; Antraquinonas	Vermelho
<i>Rubia tinctorum</i>	Vegetal; Mordente	Ásia, Europa (cultivada)	Alizarina, Antraquinonas	Vermelho, Púrpura, Negro
<i>Carthamus tinctorius</i>	Vegetal; Directo	África, Ásia, Europa	Cartamina	Vermelho, Rosa
<i>Reseda luteola</i>	Vegetal; Mordente	Europa	Apigenina, Luteolina, Canferol	Amarelo
<i>Genista tinctoria</i>	Vegetal; Mordente	Europa, Ásia	Luteolina, Genisteína	Amarelo
<i>Quercus velutina</i>	Vegetal; Mordente	América do Norte	Quercetina, Quercitina, Canferol	Amarelo, Castanho
<i>Allium cepa</i>	Vegetal; Mordente	África, Europa	Quercetina e derivados, Canferol	Amarelo

Salienta-se o facto, conhecido, de que a cor obtida por aplicação de um cromóforo pode não ter qualquer relação com a cor da secção da planta da qual este é retirado, ou até com a cor do cromóforo *in*

*vivo* [16]; de facto, são conhecidas situações em que, dependendo da altitude, incidência solar, etc, a cor de uma planta ou de algumas das suas secções se altera drasticamente (por exemplo, de amarelo para azul), sendo algumas destas alterações reversíveis com o retorno à situação inicial [17].

### **1-3: Processos de Tingimento – os Tapetes de Arraiolos**

Este trabalho dedica-se ao estudo do espectro de absorção UV-Vis de cromóforos amarelos em aplicações têxteis, nomeadamente a Apigenina, Luteolina, Canferol e Quercetina em Tapetes de Arraiolos.

Não será, no entanto, incorrecta a afirmação de que o processo de tingimento associado aos Tapetes de Arraiolos sobreveio de séculos de experimentação em torno de processos alternativos, a qual desembocou nas técnicas que permitiram o tingimento destas obras que, após séculos, atestam a validade destes processos com a exuberância das suas cores.

Um processo de tingimento resulta de diversos factores: o período histórico em que foi desenvolvido, o domínio geográfico em que se realizou e, acima de tudo, a disponibilidade e tipo de corantes utilizados; é impensável, na península Ibérica, o tingimento de têxteis segundo um único processo com Índigo ou Lírio dos Tintureiros. Na sua raiz, um processo assenta no pré-tratamento físico-químico das fibras a utilizar; no caso da lã, esta tem que ser desprovida de sujidade (essencialmente gorduras), esticada e fiada, a que se segue, dependendo do tipo de corante em emprego, um tratamento químico adicional ou o próprio tingimento. Corantes que permitem o tingimento após a fiação denominam-se corantes directos, um dos quais o açafraão (embora se assuma que todos os corantes tenham sido primariamente utilizados desta forma; processos ulteriores foram desenvolvidos após a verificação da fraca durabilidade das cores assim obtidas para a maioria dos corantes); corantes de tina, como o Índigo, presumem um tratamento químico do próprio corante, essencialmente para permitir a sua solubilização em água e consequente incorporação nas fibras de lã (geralmente redução do

corante; a exposição ao ar no final do processo retornaria o corante à sua forma oxidada). Corantes de mordente, os únicos aqui estudados, necessitam da adição de sais metálicos e os processos correspondentes serão discutidos abaixo; os processos de tingimento para estes corantes são, comprovadamente, os que resultam em maior resistência à luz e lavagens, bem como uma maior rentabilidade na fixação da cor e maior gama de cores finais passíveis de serem obtidas [13,18].

Estes processos implicam a adição de sais metálicos (de Cobre, Ferro e Alumínio, principalmente) a uma solução aquosa em que as fibras eram imersas (a adição do corante podia ser efectuada em diferentes estádios do processo, antes, durante ou após a adição dos sais metálicos), sais que actuavam como doadores dos catiões dos respectivos metais, os quais, ao estabelecerem uma ligação química coordenativa com grupos funcionais presentes nas fibras de lã e ainda outra ligação da mesma natureza com o cromóforo, permitiam que este se fixasse à lã não apenas por via de interacções electroestáticas ou até puramente físicas (imagine-se o cromóforo encapsulado em interstícios existentes na estrutura das fibras; este tipo de interacções permite inclusivamente a remoção de cromóforos tóxicos de banhos de tingimento antes do seu despejo em esgotos ou directamente em cursos aquíferos [19]), mas mais efectivamente ainda, através de ligações químicas cuja resistência a factores externos de origem físico-química é demonstrada pelos séculos que nos separam do período em que foram tingidas as lãs de alguns dos tapetes de Arraiolos ainda hoje em exposição. Este processo da fixação da cor, nomeadamente a adição de sais metálicos, chama-se mordentagem, pelo que os catiões metálicos "em ponte" entre fibra e cromóforo são designados por mordente. O mordente aqui estudado é o catião Al(III).

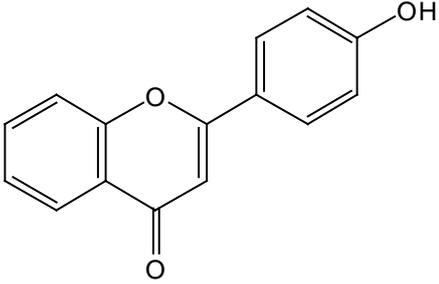
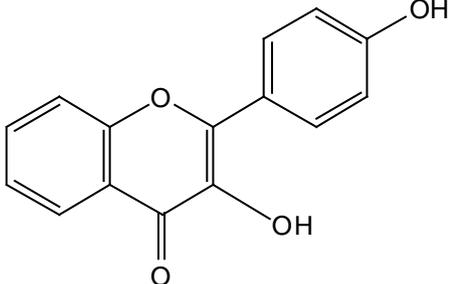
Existem ainda novas formas de tingimento as quais, desenvolvidas com vista principalmente à aplicação a corantes sintéticos modernos, têm como objectivo não só a melhoria do processo em si como também a redução de efluentes tóxicos como cromóforos, corantes e electrólitos. Alguns exemplos serão o tingimento com fluídos supercríticos (maioritariamente CO<sub>2</sub>; processos de tingimento deste género não estão ainda disponíveis para algumas fibras de origem animal) e o tingimento com recurso a sistemas micelares (micela invertida) [20]. Preocupações do mesmo semblante originaram um retorno ao emprego de corantes naturais na indústria, pelo que o seu estudo se reveste de importância não apenas relativamente a objectos de interesse histórico como a novas aplicações de carácter mais ecológico [21].

As lãs dos Tapetes de Arraiolos, cuja tradição de influência Persa não remonta apenas aos motivos neles patentes como também ao processo de tingimento subjacente, foram tingidas por mordentagem; segundo o apontado num estudo prévio, o banho de tingimento consistiria na adição simultânea de mordente e corante às fibras de lã [22].

### 1-4: Flavonas e Flavonóis

A Tabela 2 apresenta as estruturas de ambas as famílias de Flavonóides relevantes para a execução deste trabalho, Flavonas e Flavonóis.

Tabela 2: Estrutura da Flavona e do Flavonol.

	
<p>Flavona</p>	<p>Flavonol</p>

A ocorrência dos diversos constituintes destas famílias em extractos vegetais tem sido vastamente reportada; alvo de igual atenção, a sua função nos organismos que os sintetizam e a utilização das suas propriedades fisico-químicas por parte de ainda outros organismos motivam o interesse da comunidade científica quanto ao seu estudo. O uso de alguns como corantes pelo Homem é apenas uma das muitas “funcionalidades” destes compostos.

Vários esquemas foram apresentados para o mecanismo da biossíntese de Flavonas e Flavonóis, tendo alguns deles sido compilados e agrupados na seguinte figura (Figura 2) [14,17,23,24]:

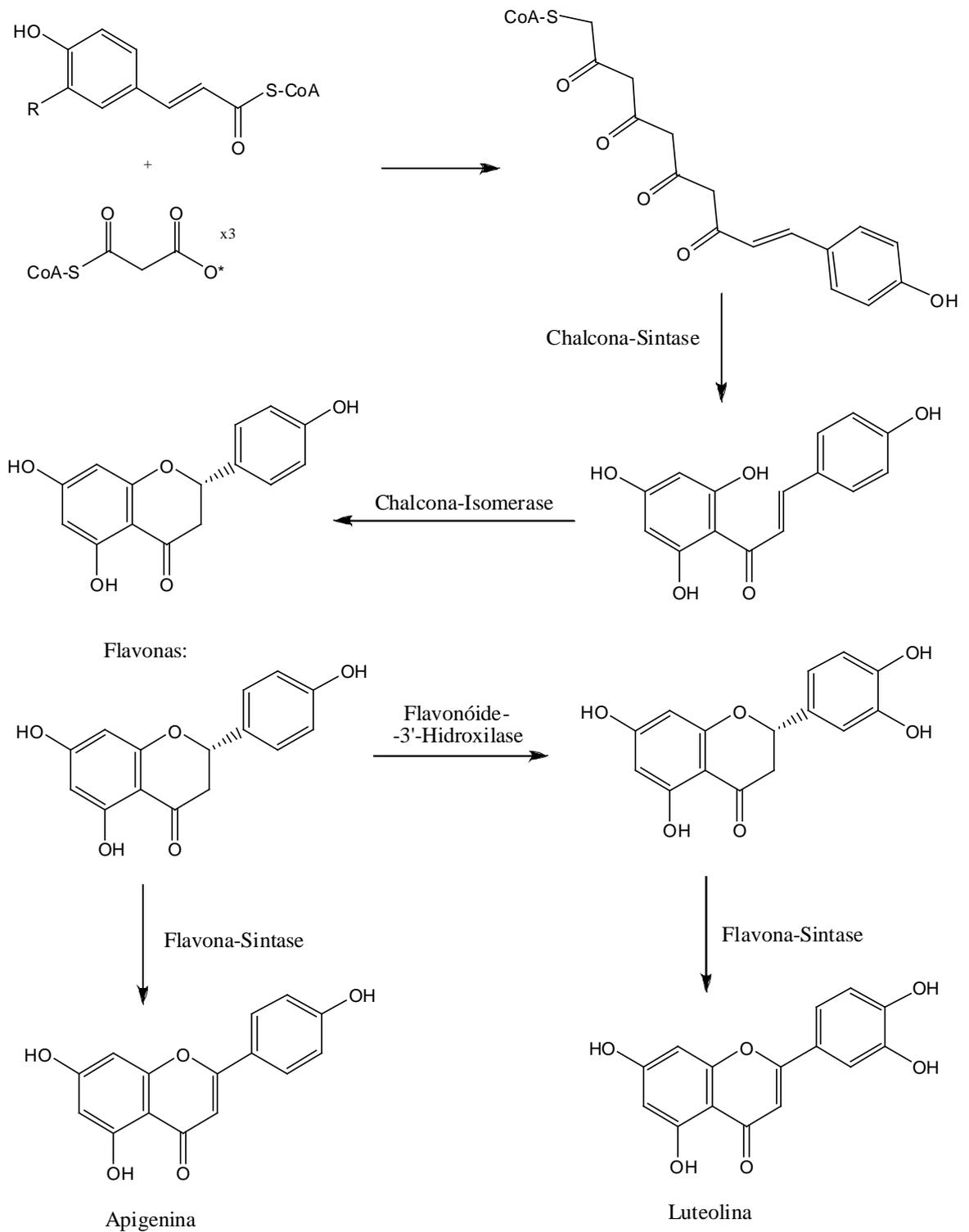


Figura 2: Diagrama representativo da biossíntese de Flavonas e Flavonóis.

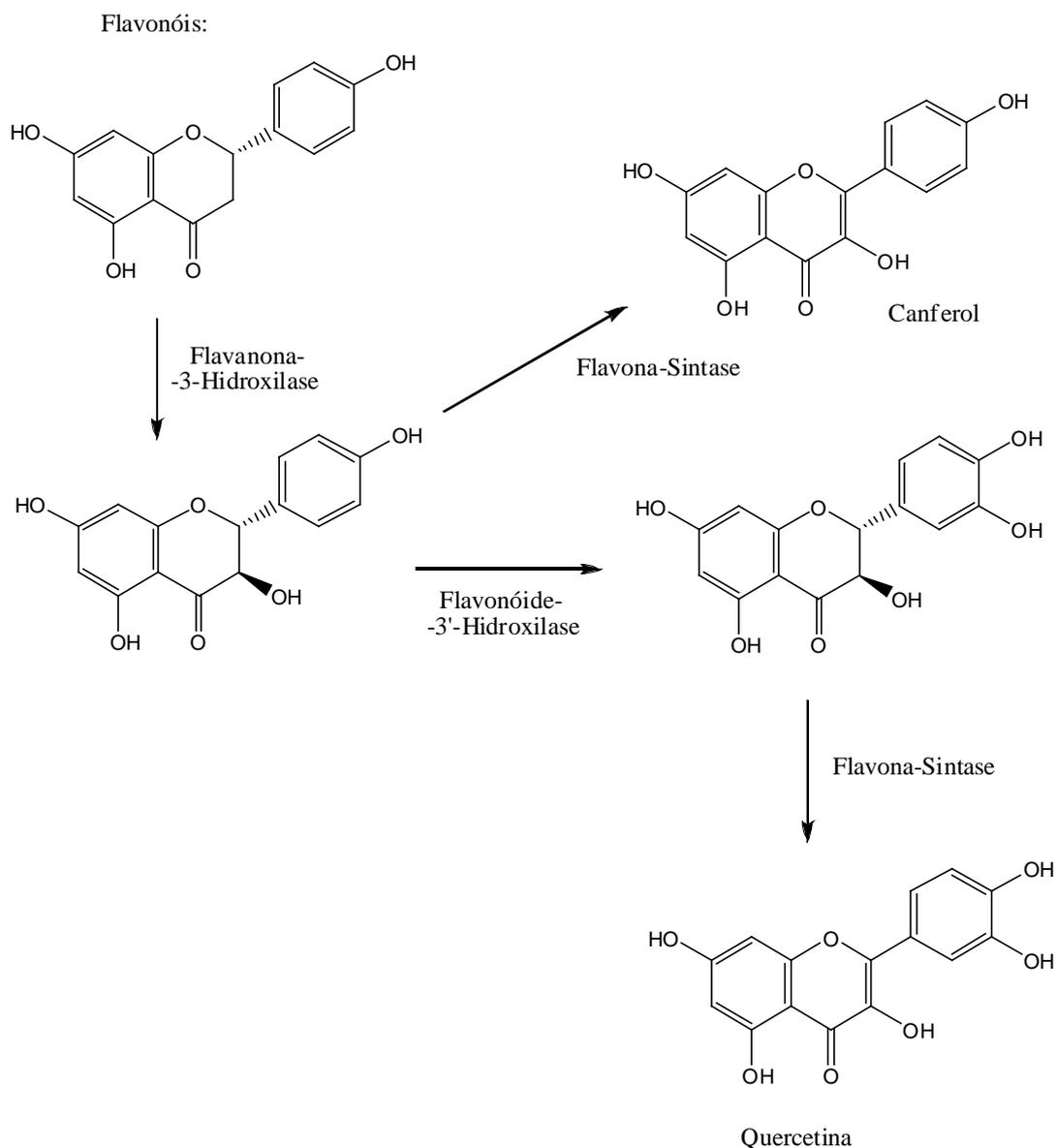


Figura 2: Diagrama representativo da biossíntese de Flavonas e Flavonóis (continuação).

O motivo pelo qual um grande número de organismos sintetizam estas moléculas advém das suas múltiplas aplicações enquanto compostos bio-ativos e da incrível adaptação destas famílias de Flavonóides aos requisitos locais da região geográfica onde se inserem. As C-glicosil-Flavonas (exemplo: 2''-O- $\alpha$ -1-rahmnosyl-6-C-(6-deoxyxylo-hexos-4-ulosyl)-luteolin; nomenclatura inglesa) conferem resistência contra um verme que se alimenta de

seda [23,25]; a Quercetina demonstrou actividade na adesão de leucócitos sanguíneos mononucleares (monocócitos) durante o processo inflamatório da arteriosclerose [23]; nas plantas, embora não tenham qualquer participação directa na fotossíntese, tanto as Flavonas como os Flavonóis funcionam como indicadores Ultravioleta (UV) na atracção ou repulsão de insectos e ainda como filtros UV; na *Crataegus laevigata* e na *Crataegus monogyna*, a 3-galactósido-Quercetina sofre um aumento acentuado na sua biossíntese em resposta a diminuições bruscas na temperatura [14]; glicósidos de Quercetina e Canferol manifestam, na *Schefflera arboricola*, elevada capacidade anti-oxidante ao se associarem a peroxidases na resposta a um excesso na concentração de  $H_2O_2$  no citoplasma (igualmente, em menor escala devido à localização mais interior, nos vacúolos, onde a função principal destes compostos será a da dispersão de radiação UV); em colaboração com antocianinas, diversos flavonóis e flavonas contribuem para a intensificação da cor de pétalas de flores; a Quercetina, Myricetina e Canferol promovem a germinação de pólen, ainda que de forma indirecta, no tabaco, bem como o Canferol pode potenciar o desenvolvimento das sementes da Petúnia como resultado de polinização ou ferimento; algumas Flavonas defendem o organismo contra micróbios patogénicos [14,26-28]... Desde os organismos que os produzem até aos que deles se alimentam, o papel biológico dos Flavonóis e das Flavonas parece infundável; não é portanto estranha a evolução de tantos organismos produtores dos precursores destes compostos nos vários continentes.

Também quanto aos tecidos vegetais onde ocorre a sua biossíntese os Flavonóis e Flavonas apresentam várias possibilidades, ampliadas pelo facto da intervenção de um destes compostos em determinada região duma planta não implicar a sua síntese nesse local;

enquanto várias destas moléculas são sintetizadas *in situ*, como resposta a um qualquer estímulo localizado, outras são produzidas em locais específicos e depois transportadas até onde são necessárias. Verifica-se deste modo que a síntese destes compostos ocorre muitas vezes por toda a planta, da raíz às folhas e sementes; por vezes a síntese é afectada por períodos temporais, atingindo um pico a determinada estação ou fase de maturação da planta [14,17,29, 30].

**1-5: Apigenina, Luteolina, Canferol e Quercetina**

Na Tabela 3 (abaixo) encontram-se esquematizadas as estruturas da Apigenina, Luteolina, Canferol e Quercetina.

Tabela 3: Estruturas da Apigenina, Luteolina, Canferol e Quercetina com respectiva numeração das posições e designação dos anéis.

<p>Apigenina (A)</p>	<p>Luteolina (L)</p>
<p>Canferol (C)</p>	<p>Quercetina (Q)</p>

Embora estes compostos apresentem muitas semelhanças químico-estruturais e seja algo redundante abordá-los em separado, tal separação permite explorar cada um consoante o seu relevo para a comunidade científica. É notória a dissemelhança entre o tipo e a quantidade de publicações acerca da Quercetina comparativamente ao Canferol; similarmente notório é o “paralelismo” existente, por um lado, entre a Apigenina e a Luteolina e, por outro, entre a Quercetina e o Canferol: estes compostos ocorrem por vezes aos pares (num mesmo organismo), não sendo raro encontrar um membro (do par) num extracto onde se tenha identificado o outro. Tal deriva, concerteza, das

vias biossintéticas apontadas para cada um, atribuindo alguma relevância à acção da Flavanona-3'-Hidroxilase.

A sua aplicação enquanto corantes (ou, mais precisamente, cromóforos) manifesta a mesma cooperatividade: em têxteis analisados quanto ao seu teor nestes cromóforos amarelos, é frequente encontrar os pares acima descritos, assim como a sua associação a determinado mordente (por exemplo, o ião  $\text{Al(III)}$ ) produz, dentro de um mesmo par, efeitos semelhantes [17,22,26] na gama de cores, brilho e tons atingida.

Um vasto número de publicações foi também submetido relativamente a derivados destes compostos (além de derivados por substituição no seu esqueleto molecular, pertencentes à mesma família de Flavonóides), com especial incidência nos seus glicósidos e metoxi-derivados. No entanto, por não se coadunarem com os objectivos propostos para o presente trabalho, tais estudos não serão, doravante, mencionados.

### **1-5.1: Apigenina**

As publicações reportantes à Apigenina distribuem-se por diferentes focos de interesse científico: Fitoquímica e Alimentação [27,31-35], Arte [2,3,36] e Bioquímica e Química Medicinal [37-41]. Relativamente à sua geometria e estrutura electrónica foi publicado um estudo [42] efectuado em vácuo e com solvatação C-PCM ao nível de teoria HF/6-31G(d), DFT/B3LYP/6-31+G(d), DFT/B3LYP/6-31G(d,p), DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) (e análogos com o funcional PBE; a terminologia e referências Bibliográficas estão descritas na secção dos métodos teóricos utilizados) e também ao nível de teoria MP2 (com as mesmas bases de funções em vácuo ou com solvatação

C-PCM); o propósito deste estudo prende-se com o cálculo da energia potencial referente à rotação livre do grupo fenol na posição 2 e com propriedades desta molécula na sua forma mono-desprotonada. Quanto à molécula neutra, as estruturas mais estáveis correspondem a um ângulo diedro de 11-34° entre o grupo fenol e o restante esqueleto da molécula (os valores mais reduzidos foram obtidos por DFT; destes, os menores correspondem ao funcional PBE), verificando-se ligeiras diferenças no comprimento das ligações C-OH e da ponte de Hidrogénio intramolecular (O6-H-O4) conforme o método e bases de funções utilizados. Os autores mencionam um artefacto no método DFT: ao iniciar a optimização de geometria com base numa estrutura planar, o cálculo converge para uma geometria planar (identificada como ponto de sela por análise vibracional), enquanto que um valor de ~15° para o ângulo diedro mencionado é obtido numa optimização de geometria a partir duma estrutura sem planaridade. A barreira energética (calculada por DFT/B3LYP) a transpor para abandonar esta geometria é de cerca de 0.16kcal/mol (o valor obtido por MP2 é cerca de 8 vezes maior!), valor nitidamente reduzido que, segundo os autores explica a disparidade em estruturas reportadas para esta molécula. O gap HOMO-LUMO foi calculado em 94,32kcal/mol (4,09eV) e, finalmente, para a molécula neutra, não foram apresentadas diferenças assinaláveis entre os cálculos *in vacuo* ou solvatados, assim como para o uso de diferentes bases de funções (as alterações estruturais resultantes do aumento da base de funções e da inclusão de funções difusas resultaram, para nomear um exemplo, na diminuição do comprimento da ponte de Hidrogénio O6-H-O4, em 0,05Å). As espécies desprotonadas são estabilizadas pelo recurso à solvatação e pela inclusão de funções difusas e, consoante o hidroxilo desprotonado (assinalavelmente no caso do hidroxilo na posição 4'),

são patentes diversas alterações estruturais (notavelmente a planarização da geometria); a forma mais estável corresponde à desprotonação do hidroxilo na posição 4' (DFT). Não se encontram diferenças estruturais preponderantes entre o emprego dos métodos DFT e MP2; no entanto, as barreiras energéticas relativas à rotação do grupo fenol na posição 2 calculadas por MP2 são visivelmente maiores.

Outro estudo foi publicado [43] sobre a acidez, em fase gasosa, deste composto enquanto via para a complexação de metais e para a neutralização de radicais livres. As optimizações de geometria foram realizadas ao nível de teoria HF/6-31G(d), com subsequentes cálculos Single-Point (novamente, ver Metodologia para um esclarecimento na notação) efectuados sob o nível de teoria DFT/B3LYP/6-311+G(2d,2p). Valores da Entalpia de Dissociação de Ligação (doravante: BDE; sigla inglesa) das ligações O-H são: O4'-H = 330,5kcal/mol; O6-H = 357,0kcal/mol e O8-H=338,5kcal/mol, apontando o hidroxilo na posição 4' como o mais ácido, seguido do grupo OH na posição 8. As geometrias obtidas neste estudo não manifestam planaridade entre o anel fenólico em posição 2 e o resto da molécula, tanto para a espécie neutra como para as espécies desprotonadas nas posições 6 e 8, contrariamente à estrutura obtida por desprotonação na posição 4', planar; o motivo apontado para a ausência de planaridade nas moléculas assim descritas é o efeito estéreo-impeditivo associado aos átomos de Hidrogénio nas posições 3 e 2', efeito relegado pelo aumento na deslocalização electrónica do sistema no caso do anião 4', de geometria planar.

### **1-5.2: Luteolina**

Similarmente à Apigenina, o interesse científico manifestado por esta molécula ronda os temas: Fitoquímica/Botânica [27,29,33,34,35], Arte [3,27,36] e Bioquímica/Química Medicinal [31,39,41,44]. O artigo mencionado acima [42] traduz características semelhantes entre a Luteolina e a Apigenina, destacando a equiparidade do valor do ângulo diedro entre o anel fenólico e a restante molécula e os factores que regulam este ângulo. A quantidade de energia necessária para alcançar a rotação livre a partir dum ângulo diedro de  $\pm 15^\circ$  (mínimo energético calculado por DFT) é 0,06kcal/mol. Dada a assimetria do anel catecólico da Luteolina comparativamente ao anel fenólico da Apigenina, no caso da Luteolina podem obter-se dois confórmeros do mínimo energético, verificando-se uma diferença na sua energia relativa de 0,22kcal/mol (DFT); o gap HOMO-LUMO foi computado em 89,94kcal/mol (3,90eV). O anião energeticamente mais estável resulta também da desprotonação do hidroxilo na posição 4' e, salvo as diferenças apontadas, as propriedades de interesse e a tendência demonstrada nos resultados de cada método mantêm-se praticamente inalteradas.

Num outro estudo [43], os autores indicam a BDE (kcal/mol) da ligação O-H para vários grupos hidroxilo da Luteolina: O6-H = 354,8; O8-H = 329,4; O3'-H = 330,9 e O4'-H = 322,3. De novo o grupo hidroxilo mais ácido é o que se encontra na posição 4'; a geometria da Luteolina bem como dos aniões 6 e 8 não é planar, contrariamente à do anião resultante da desprotonação no hidroxilo 4'.

No artigo [45] foi estudado o potencial torsional em torno da ligação C2-C1' da Luteolina ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-31+G(d) (o mesmo autor expôs, noutra estudo sobre Flavonóides

[46,47], que a adição de funções de polarização ou difusas à base de funções 6-31+G(d) leva a um aumento de 5kcal/mol na energia necessária para a abstracção de um protão). A geometria desta molécula é de novo afastada da planaridade, tendo-se encontrado quatro mínimos do potencial torsional, e o ângulo diedro na geometria mais estável foi calculado em 19,5° (justificado com a proposta da existência de repulsão entre os Hidrogénios nas posições 3 e 2'), com 4,3kcal/mol necessárias para alterar a geometria além deste mínimo. Não foi detectada qualquer evidência de transferência de carga entre o anel catecólico e o resto da molécula; por outro lado, os autores sugerem igualmente que o grupo mais ácido será o hidroxilo 4' e que a presença da ligação dupla C2-C3 é relevante na facilidade com que os hidroxilos em posição 3 e 4' são desprotonados. Considera-se que o anel de catecol tem reactividade independente do resto da molécula.

### **1-5.3: Canferol**

É, dos quatro, o cromóforo que foi alvo de menor atenção. Quando, de facto, o foi, tal surgiu em procura das suas propriedades na área da Bioquímica vegetal [27,29, 32, 50], da Enologia [49,50], das propriedades farmacêuticas [31,38,39,41,51] e da Arte [2, 3]. Da sua estrutura conhece-se (estudo efectuado ao nível de teoria HF/6-31G(d)//DFT/B3LYP/6-311+G(2d,2p) [43]) a planaridade, derivada da estabilização ocorrida por interacção electrostática entre o átomo de Hidrogénio em posição 2' ou 6' e o Oxigénio na posição 3, que estabiliza esta conformação; a planaridade verifica-se não só para a espécie neutra como também para todos os aniões obtidos por desprotonação de um grupo hidroxilo. Verificou-se também a existência das pontes de Hidrogénio O6-H-O4 e O3-H-O4. O grupo

mais ácido da molécula é, não surpreendentemente, o hidroxilo em posição 4', com os seguintes valores da BDE (kcal/mol) das ligações O-H: O3-H = 343,3; O6-H = 348,4; O8-H=333,7 e O4'-H = 333,5.

#### **1-5.4: Quercetina**

Contrastando com o Canferol, a Quercetina é a mais estudada dos quatro cromóforos aqui apresentados. Como sucedido com os Flavonóides precedentes, a Quercetina foi amplamente estudada quanto a propriedades electroquímicas [52], bio-activas ou farmacológicas [31,38,39,41,44,51,53,54], quanto à sua localização e função biológica nos tecidos vegetais [26,27,48] e na Enologia [49,50]. Cornard *et al* [55] estudaram a Quercetina espectroscopica (IV e UV-Vis) e teoricamente (AM1 nas optimizações de geometria e HF nos Single Point). Nos seus resultados apontam um valor de  $\pm 27^\circ$  para o ângulo diedro em torno da ligação C2-C1', e assinalam a presença de três pontes de Hidrogénio, a mais forte das quais a ligação O6-H-O4 que forma com o esqueleto da molécula um anel de seis membros. O espectro UV-Vis calculado apresenta dois máximos na absorção com valores de  $\sim 250$  e  $\sim 370$ nm.

Num estudo teórico semi-empírico em torno da Quercetina [56], é relatado um mínimo energético da geometria correspondente a um ângulo diedro de  $153,3^\circ$  (a planaridade do esqueleto molecular da Quercetina, para a qual muito contribui a interacção entre o Oxigénio do grupo 3-OH e os Hidrogénios em posições 2' e 6' e a deslocalização electrónica é descrita em muitos dos restantes artigos relativos a esta molécula), bem como a existência de três pontes de Hidrogénio, além de apelidar a abstracção de um radical de Hidrogénio dos hidroxilos 3 e 4' como “quase isoenergética”. Estes

radicais teriam geometria planar e seriam os responsáveis pela actividade anti-oxidante da Quercetina.

Em [57], a molécula é abordada tendo em vista o cálculo teórico do seu espectro de absorção UV-Vis ao nível QM/MM (DFT/B3LYP/6-31+G(d) aplicado à molécula), com moléculas de solvente (Metanol) explicitamente incluídas no cálculo; o solvente nas esferas de solvatação foi tratado semi-empiricamente, bem como a computação do espectro UV-Vis. Descobriu-se uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  a  $370,3 \pm 2,11\text{nm}$ , em bom acordo com valores experimentais [22,58,59].

Num estudo sobre a especificidade do grupo 3-OH na reactividade dos hidroxilos desta molécula [60], realizado a diferentes níveis de teoria (base de funções mais completa utilizada: 6-311++G(2d,p)), calcularam-se as BDE resultantes da abstracção de um radical de Hidrogénio para estimar a Entalpia da reacção  $\text{ROH} \rightarrow \text{RO}\cdot + \text{H}\cdot$ . O ângulo diedro em torno da ligação C2-C1' foi calculado em  $180^\circ$  de amplitude. Os resultados do cálculo da BDE (valores em kcal/mol) são, em magnitude relativa:  $4' < 3' < 3 < 8 < 6$ . As conclusões do trabalho apontam para o hidroxilo em posição 3 e a ligação dupla C2-C3 como intervenientes cruciais no mecanismo anti-oxidante, por abstracção dum radical de Hidrogénio e deslocalização do electrão desemparelhado através da molécula, mais favorável para este hidroxilo que para os demais.

Leopoldini e colaboradores [61] estudaram a capacidade da Quercetina sequestrar iões de Ferro pelo mecanismo radicalar  $\text{R}\cdot + \text{ArOH} \rightarrow \text{R}^- + \text{ArOH}\cdot^+$ , investigando a propensão para coordenar a um ião metálico dos três diferentes sítios possíveis para essa coordenação; diferentes estequiometrias foram também investigadas.

Segundo outros autores [62], a razão Q : Fe<sup>2+</sup> preferida é 2 : 1 e os locais favoritos para a coordenação envolveriam o Oxigénio na posição 4 e um dos dois Oxigénios adjacentes (posição 3 ou 6) [63]. No trabalho de Leopoldini, as optimizações de geometria foram executadas ao nível de teoria DFT/B3LYP/6-31G(d) para os elementos H, C e O e DFT/B3LYP/LANL2DZ-ECP para o catião e para os Single Point foi usada a base de funções 6-311++G(d,p), ambas com solvatação C-PCM. Calcularam que o local que possibilita maior estabilidade após coordenação (1 : 1) ao metal corresponde à formação de um anel de 6 membros através dos átomos O6 (desprotonado) e O4, com retenção da planaridade da molécula. Hidratando o catião, este prefere a coordenação aos Oxigénios nas posições 3 e 4. Um cálculo TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) mostrou que, no espectro UV-Vis da Quercetina, a banda correspondente à transição HOMO-LUMO se situa a 385nm (em Metanol), com uma banda secundária a 267nm; para o complexo 1 : 1, as bandas principais situam-se a 453nm (HOMO-LUMO) e 387nm.

Antonczak [45] reporta a Quercetina como detentora duma geometria planar, com uma barreira energética reduzida para a rotação em torno de C2-C1' e independência estrutural e reactiva do grupo catecol. Salienta-se a facilidade na desprotonação dos grupos 3-OH e 4'-OH, juntamente com a transferência de carga do anel catecólico para o resto da molécula (0,19 e 0,31 electrões, respectivamente aos hidroxilos mencionados).

Os autores de [43] apresentam as BDE (kcal/mol) calculadas para a Quercetina: O3-H = 342,3; O6-H = 348,7; O8-H = 332,8; O3'-H = 334,2; O4'-H = 325,0; a geometria da molécula, bem como dos seus aniões, foi calculada como sendo planar.

Em [64], estuda-se a coordenação do ião crómio à Quercetina ao nível DFT/B3LYP/6-31+G(d), LANL2DZ. O local preferido para a coordenação foi o compreendido entre as posições 4 e 6; o mesmo estudo foi efectuado para o aquo-complexo, sem diferenças assinaláveis. Foi detectada transferência de carga ião-ligando após a coordenação e os máximos de absorção UV-Vis foram calculados em 378,00nm e 259,00nm (Quercetina) e 436,5 e 368,5nm (Complexo).

Finalmente, na publicação doutro estudo [65], os autores refinam um método DFT para a obtenção de propriedades estruturais e electrónicas de Flavonóides, tendo calculado, para o espectro de absorção UV-Vis, duas bandas a 385nm e 266nm, concordantes com as observadas experimentalmente. O modelo apresentado foi refinado e reutilizado em estudos consequentes, também acerca da Quercetina [66].

**1-6: Fibras Têxteis: a estrutura molecular da lã**

A composição química de uma fibra de lã é altamente variável: encontram-se fibras diferentes em diferentes espécies animais lanudas, em diferentes animais de uma mesma espécie e até na panóplia de fibras produzidas por um mesmo animal num dado intervalo de tempo. Contribuem para esta causa factores como a alimentação dos animais, condições relativas ao bem-estar animal, ao ambiente, à idade e condição fisiológica do mesmo, etc, tornando a composição química de uma única fibra numa questão pouco previsível [67]. Adicionando a quantidade de aminoácidos diferentes que podem compor uma fibra, a variabilidade na quantidade relativa destes aminoácidos e a quantidade de microfibrilas, fibrilas e fibras propriamente ditas existentes num grama de lã [68-70], conclui-se facilmente que não existe nenhum candidato possível a "modelo eficaz" de uma fibra deste tipo; por outras palavras: é de maior importância a plausibilidade de um modelo de fibra do que a sua exactidão, uma vez que um modelo que reproduza exactamente a estrutura química de uma única fibra não é de todo representativo do imenso universo de possíveis modelos à escolha [68,71].

Quanto à estrutura tridimensional a adoptar, as premissas são semelhantes: a ligação do cromóforo aos grupos desprotonados das cadeias laterais dos aminoácidos pode ocorrer a diferentes "profundidades" (relativamente à superfície da fibra) e em diferentes unidades estruturais. Dada a competição, a nível mecânico, do processo de fiação aplicado à fibra e do enrolamento natural das proteínas que compõem a lã, é inútil pretender que a porção do péptido modelado à qual se liga o mordente e o cromóforo manifeste uma geometria linear ou enrolada. Dado o imenso número de

diferentes geometrias passíveis de ser encontradas localmente ao nível molecular, a escolha de uma conformação tridimensional para o modelo da fibra revela-se uma vez mais pouco previsível [69,71].

Por este motivo, para a representação da fibra de lã aqui modelada, escolheu-se uma sequência de três aminoácidos dos mais representativos (em massa) em amostras de fibras lanosas (Figura 3): Leucina, Ácido Glutâmico e Valina. A sequência dos aminoácidos no péptido é a indicada sendo que em substituição da ligação peptídica correspondente à continuação da proteína a partir dos aminoácidos terminais (Leu e Val), à Leucina foi atribuído um ácido carboxílico (-COOH) e à Valina um grupo amina (-NH<sub>2</sub>); a cadeia lateral do Ácido Glutâmico (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH) cumpre a função de “ancorar” o mordente à fibra.

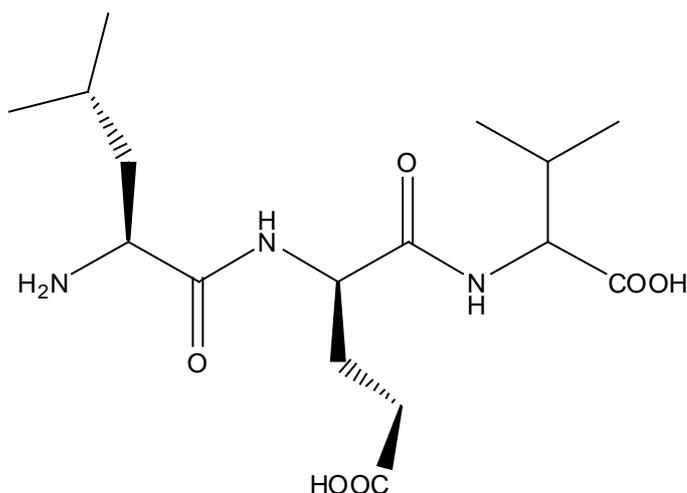


Figura 3: Estrutura adoptada para a representação da fibra de lã.

O modelo da fibra de lã foi retirado da estrutura duma molécula de queratina presente em lã de ovelha, gentilmente cedida pelo Dr. Jure Stojan e descarregada da sua página pessoal [72], na qual se encontrava a sequência Leu-Glu-Val pretendida; a estrutura da queratina foi otimizada por modelação homóloga.

### **1-7: Objectivos**

Os objectivos do presente trabalho são:

- optimização da geometria dos cromóforos Apigenina, Luteolina, Canferol e Quercetina; cálculo dos seus espectros de absorção UV-Vis; identificação dos auxocromos e da sua influência nos espectros;
- optimização da geometria dos quatro cromóforos quando mordentados pelo catião Al(III) a uma fibra de lã (complexos Cromóforo-Mordente-Fibra; doravante complexos CMF); aferição da estabilidade relativa dos complexos assim formados derivada de diferentes multiplicidades de spin; cálculo dos seus espectros de absorção UV-Vis; estudo da influência das orbitais metálicas no espectro de absorção;
- cálculo da força de ligação do mordente à fibra e ao cromóforo; avaliação da estabilidade energética ganha com o processo de mordentagem.



# *Metodologia*



## **2-1: Hartree-Fock**

### **2-1.1: Conceitos gerais**

A descrição da estrutura electrónica dum sistema assenta geralmente em métodos quânticos que visam a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo. Face ao problema que representa a resolução da equação de um sistema com  $N > 2$  partículas, a resolução da equação de Schrödinger beneficia da aproximação de Born-Oppenheimer, em que a posição dos núcleos é parametrizada e a energia do sistema calculada para esta disposição dos núcleos, assumindo que a diferença entre a massa dos núcleos e dos electrões é infinita. Tal metodologia corresponde à separação do movimento dos núcleos e dos electrões, considerando-se que os electrões “orbitam” em torno de núcleos estacionários; o resultado é a obtenção duma Superfície de Energia Potencial (PES na sigla inglesa) a partir da qual se calculam as coordenadas dos núcleos que conferem ao sistema a sua energia mínima. Em cálculos de estrutura electrónica pelo método do campo auto-consistente de Hartree-Fock (HFSCF na sigla inglesa; também referido como, simplesmente, HF ou SCF), o tratamento efectuado para suprimir o problema multi-corpos no que aos electrões respeita é a adopção de modelos de partícula independente, em que o movimento de cada electrão é tido como independente da interacção entre o electrão em caso e os restantes (na realidade, as interacções electrão-electrão são aproximadas, introduzindo no modelo a média do total de interacções, pelo que a correlação electrónica é desprezada) [73].

O modelo de Hartree-Fock assume que cada electrão ocupa uma orbital, sendo que a função de onda total é a combinação linear dessas

orbitais, dispostas num determinante de Slater por forma a cumprir as condições de anti-simetria propostas por Pauli. O método HF permite calcular as orbitais que correspondem ao mínimo energético (com a restrição de estas estarem dispostas segundo um único determinante de Slater) com recurso ao princípio variacional (a energia calculada será sempre superior ou igual à energia do sistema real, pelo que o mínimo energético obtido é o que mais se assemelha ao sistema dentro das condições impostas). O cálculo das orbitais (as orbitais são essencialmente as regiões do espaço onde a probabilidade de encontrar um electrão do sistema corresponde a determinado valor; alternativamente, são as regiões onde a probabilidade de encontrar electrões é mais elevada) ocupadas tem em conta a atracção de cada electrão por parte de todos os núcleos (contribuições negativas à energia) e a repulsão média resultante da interacção com os restantes electrões (contribuição positiva para a energia do sistema); dado que esta repulsão depende da localização dos electrões e, portanto, das suas orbitais, o cálculo das orbitais é forçosamente iterativo. Cada orbital é expandida em termos de um conjunto de base de funções e as equações resultantes escritas como uma matriz de valores próprios; os elementos desta matriz (matriz de Fock) correspondem a integrais de operadores mono e di-electrónicos aplicados às base de funções, multiplicados por elementos da matriz de densidade electrónica. Diagonalizações consecutivas da matriz de Fock resultam nas equações de Hartree-Fock para o sistema, dentro das base de funções escolhidas. A função de onda total obtida é a melhor possível, segundo a descrição das orbitais num único determinante de Slater (o uso de mais que um determinante permite a inclusão da energia de correlação no modelo, assim como o cálculo de estados excitados, etc.); efeitos relativistas são também ignorados, podendo ser

adicionados como correcções ao modelo, uma vez conhecida a resolução da equação de Schrödinger [74].

### **2-1.2: Teoria do Campo Auto-Consistente (Teoria SCF)**

Empregando a aproximação de Born-Oppenheimer, o problema “resume-se” à resolução da equação de Schrödinger electrónica, apenas exequível com exactidão para a molécula de  $H_2^+$  e outros sistemas mono-electrónicos. A energia de uma função de onda normalizada é dada pela expressão:

$$E = \int \Psi^* \mathbf{H}_e \Psi d\tau = \langle \Psi | \mathbf{H}_e | \Psi \rangle.$$

O princípio de Pauli (a função de onda tem que ser anti-simétrica, trocando de sinal ao permutar dois electrões) é obedecido decompondo a função de onda total como o produto de várias funções de onda mono-electrónicas (orbitais), e dispondo-as segundo um determinante de Slater em cujas colunas são escritas as orbitais e nas linhas as coordenadas dos electrões. Em sistemas moleculares cada orbital no determinante é então uma orbital molecular (OM), resultante do produto duma função espacial (a orbital propriamente dita) com uma função de spin  $\alpha$  ou  $\beta$  (devido ao operador Hamiltoniano não-relativista usado neste modelo, os efeitos de spin têm que ser acrescentados ao método), geralmente ortonormalizadas. No modelo HF, aproxima-se a função de onda àquela descrita por apenas um determinante de Slater, implicando a inclusão da interacção electrão-electrão como um efeito de campo médio. Para um sistema com N electrões e N orbitais o determinante de Slater é:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) & \cdots & \varphi_N(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) & \cdots & \varphi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \varphi_2(r_N) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

em que  $\Phi_{SD}$  é a função de onda de determinante único. Uma vez que a função de onda de teste tenha sido escolhida, o princípio variacional permite a derivação das equações de HF através do cálculo e minimização da energia da função de onda. Para tal, é necessária uma expressão que permita obter a energia de uma função de onda expressa em termos de um determinante de Slater; é corrente escrevê-la com base num operador “anti-simetrizante” aplicado ao produto diagonal do determinante e expandi-lo em termos de permutações de electrões; este operador será denotado por  $\mathbf{A}$  e o produto diagonal por  $\Pi$

$$\Phi = \mathbf{A}[\varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)] = \mathbf{A}\Pi$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p=0}^{N-1} (-1)^p \mathbf{P} = \frac{1}{\sqrt{N!}} [1 - \sum_{ij} \mathbf{P}_{ij} + \sum_{ijk} \mathbf{P}_{ijk} - \dots].$$

A expansão de  $\mathbf{A}$  origina um termo identidade e diversos termos de permutação, em que o primeiro permuta todos os pares de electrões existentes, o segundo gera todas as possíveis permutações de três electrões, etc. O Hamiltoniano electrónico pode ser escrito como

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn}$$

e os operadores agrupados segundo o número de electrões em que actuam,

$$\mathbf{H}_e = \sum_i^N \mathbf{h}_i + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{g}_{ij} + \mathbf{V}_{nn}$$

$$\mathbf{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a^{\text{Nnúclec}} \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|}, \quad \mathbf{g}_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

considerando que a repulsão núcleo-núcleo é independente das coordenadas electrónicas, incluindo no operador monoelectrónico  $\mathbf{h}$  os termos correspondentes à energia cinética de cada electrão e à atracção entre este e cada um dos núcleos e no operador  $\mathbf{g}$  o termo relativo à repulsão entre cada par de electrões. A energia pode ser expressa (recorrendo às propriedades  $\mathbf{AH} = \mathbf{HA}$  e  $\mathbf{AA} = \sqrt{N!} \mathbf{A}$ ) por:

$$E = \sum_{\mathbf{P}} (-1)^{\mathbf{P}} \langle \mathbf{\Pi} | \mathbf{H} | \mathbf{P}\mathbf{\Pi} \rangle.$$

O operador  $V_{nn}$  origina uma constante por integração,  $V_{nn}$ , o operador  $\mathbf{h}$  (em que apenas o termo identidade é diferente de zero) origina um elemento de matriz (por exemplo, para a coordenada 1:  $h_1 = \langle \varphi_1(1) | h_1 | \varphi_1(1) \rangle$ ) para cada orbital. Quanto ao operador  $\mathbf{g}$ , apenas o termo identidade e a permuta de pares de electrões originam elementos diferentes de zero. O termo derivado do operador identidade é um integral Coulombiano,  $J_{12} = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | g_{12} | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle$ , e o termo resultante do operador de permuta é denominado integral de troca,  $K_{12} = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | g_{12} | \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle$ . Enquanto o integral  $J$  exprime a repulsão clássica entre duas distribuições de carga, o integral  $K$ , por outro lado, não tem analogia clássica, uma vez que traduz repulsões resultantes da permuta de electrões entre diferentes orbitais, um efeito puramente quântico resultante da indistinguibilidade entre fermiões. A energia vem então

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}.$$

De modo a minimizar a energia dada por esta expressão mantendo a ortonormalidade das orbitais, emprega-se o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange com a restrição da

imutabilidade da função de Lagrange (L) relativamente a variações nas orbitais. A variação da energia é dada por

$$\delta L = \delta E - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i | \delta \varphi_j \rangle$$

$$\delta E = \sum_{i=1}^N \langle \delta \varphi_i | F_i | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | F_i | \delta \varphi_i \rangle,$$

sendo  $F_i$  o operador de Fock, definido por

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{h}_i + \sum_{j=1}^N (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j).$$

$\delta E$  juntamente com a restrição de ortonormalidade permite definir a variação da função de Lagrange que minimiza a energia. O operador de Fock  $\mathbf{F}_i$  permite o cálculo da variação da energia (cinética e potencial) relativa ao movimento de um electrão sujeito a interacções com os núcleos e os demais electrões. A resolução da equação de Lagrange e posterior diagonalização da matriz dos multiplicadores (interpretados como a energia das orbitais, caso em que estas se designam orbitais canónicas) determina as equações de Hartree-Fock segundo

$$\mathbf{F}_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i.$$

Dado que o operador de Fock envolve uma soma sobre todas as orbitais ocupadas, uma orbital associada a este operador apenas pode ser determinada caso todas as orbitais ocupadas sejam conhecidas, resultando daqui a iteratividade do método e a designação de orbitais de campo auto-consistente. A energia é então

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\mathbf{J}_{ij} - \mathbf{K}_{ij}) + V_{nn}.$$

Salienta-se o facto da energia total não ser a soma da energia das orbitais SCF (o operador de Fock deriva de variações da energia, não do valor da energia num dado passo do cálculo). A inclusão das

repulsões electrónicas é feita assumindo que a distribuição dos electrões é dada por um conjunto de orbitais expressas num único determinante de Slater, resultando na designação deste método como uma aproximação de campo-médio. Ainda no que respeita à interpretação do valor dos multiplicadores de Lagrange como a energia das orbitais, o teorema de Koopman implica a equivalência entre a energia de ionização associada a um electrão numa determinada orbital (a orbital ocupada de maior energia, HOMO na sigla inglesa) e a energia da mesma orbital, assim como a energia da LUMO (orbital não ocupada de menor energia) é equiparada à afinidade electrónica, o que é facilmente comprovável resolvendo as expressões  $E_N - E_{N-1}$  e  $E_{N+1} - E_N$ . No entanto, dado que a minimização da energia do sistema é operada com recurso a todas as orbitais ocupadas dentro das base de funções adoptadas, a igualdade entre a energia de ionização e a energia da HOMO é facilmente compreensível (o valor da energia das orbitais ocupadas converge para um valor específico ao aumentar o número de base de funções utilizadas), enquanto que a equivalência entre a afinidade electrónica e a energia da LUMO incorre em alguma inexactidão, uma vez que a energia das orbitais desocupadas não tem qualquer significado físico, sendo estas apenas as base de funções que “sobram” da minimização da energia (o número de orbitais não ocupadas, ou virtuais, aumenta com o aumento do número das base de funções escolhidas) [73].

### **2-1.3: Base de funções**

A resolução das equações de Fock assenta geralmente na expansão das orbitais moleculares ( $\varphi$ ) em conjuntos de funções conhecidas, procedimento denominado por aproximação do conjunto

de base de funções, comum à maioria dos métodos *ab initio*, cujo objectivo é a resolução da equação de Schrödinger sem recurso a parametrizações com valores experimentais. A aproximação do conjunto de base de funções perde o seu carácter aproximativo quando o conjunto das funções empregues for infinito, caso em que se diz ser o conjunto completo (inexequível na prática) e as OM consideram-se simplesmente vectores de um sistema coordenado de dimensão infinita constituído por todas as base de funções; nos cálculos actuais o conjunto de base de funções é finito e as OM são representadas unicamente segundo os vectores de base correspondentes às base de funções escolhidas, pelo que quanto maior o número de funções usadas na expansão das OM, maior a exactidão com que estas são representadas. O tipo de base de funções marca igualmente os resultados passíveis de serem obtidos na medida em que o comportamento das funções escolhidas no espaço coordenado deve ser o mais concordante possível com o comportamento esperado da O.M. (o que, em certa medida, pode contribuir para o decréscimo do número de funções necessárias para representar a orbital; o valor teórico do modelo de HF vai-se aproximando do exacto, à medida a que se aumenta o número de funções, caso estas mimetizem correctamente a orbital).

Dois tipos de funções são tidos como adequados para a descrição das OM de um dado sistema, resultando em duas denominações para as orbitais atómicas (OA, assim chamadas apesar de não serem, geralmente, soluções da equação de Schrödinger atómica): orbitais do tipo Slater (STO na sigla inglesa) e orbitais do tipo Gaussiano (GTO)

$$\text{STO: } \chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-l}e^{-\zeta r}$$

$$\text{GTO: } \chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{2n-2-l}e^{-\zeta r}$$

$$\text{GTO} : \chi_{\zeta, l_x, l_y, l_z}(x, y, z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r}.$$

N é uma constante de normalização e Y uma função harmónica esférica. Há a salientar que as STO não possuem nodos radiais, introduzidos por combinações lineares de STOs; o cálculo analítico de integrais coulombianos e de troca repartidos por três e quatro núcleos não pode ser realizado com estas funções, pelo que são geralmente usadas para a descrição de sistemas atómicos e diatómicos, e ainda em cálculos semi-empíricos, em que os ditos integrais são desprezados. Quanto às GTO, a sua descrição pode ser feita nos sistemas coordenados polar ou cartesiano, sendo que neste último é geralmente efectuada a transformação das coordenadas cartesianas (em que a soma dos três índices  $l$  determinam o tipo de orbital) em coordenadas esféricas, permitindo uma redução do custo computacional tanto maior quanto maior for o número e o momento angular das O.M. a representar. Ainda que sejam mais adequadas para a descrição de sistemas moleculares, as GTO apresentam duas desvantagens face às STO devido à sua dependência quadrática de  $r$ : declive nulo no núcleo (contra a descontinuidade mostrada pelas STO na mesma posição) e queda demasiado acentuada para regiões mais afastadas do núcleo; na prática, tal implica a necessidade do emprego de três vezes mais GTOs que STOs para a descrição de orbitais com o mesmo grau de precisão. No entanto, o aumento do número de funções para uma descrição adequada ao nível de teoria pretendido é mais que compensada pela relativa facilidade (face às STO) com que decorre o cálculo dos integrais necessários (facilidade decorrente do produto de duas Gaussianas localizadas em diferentes posições com diferentes coeficientes poder ser escrito como uma única Gaussianas localizada numa posição intermédia). No presente trabalho, as funções escolhidas

para a expansão das orbitais moleculares foram GTOs centradas nos diferentes núcleos.

O número de base de funções a utilizar relaciona-se directamente com o tipo de descrição desejável, na medida em que, por exemplo, ligações  $\pi$  e  $\sigma$  diferem grandemente na distribuição da densidade electrónica. Com um conjunto de base de funções mínimo (uma função para cada electrão do átomo neutro), surgem diversas vezes problemas relacionados com o expoente  $\zeta$  a utilizar nas funções, virtude de mais larga ou mais estreita distribuição dos electrões em dada região do espaço; quanto maior o número de funções empregues, maior a gama de valores de  $\zeta$  associados a cada orbital e, portanto, maior a exactidão com que as diferentes funções traduzem o comportamento espacial de uma mesma orbital. Este facto ganha relevância especial no caso dos electrões de valência, mais distantes do núcleo e conseqüentemente mais “deslocalizados”. Geralmente, a inclusão de funções associadas a momentos angulares mais elevados justifica-se com a melhoria na descrição da distribuição electrónica segundo uma orientação particular: duas funções s não descrevem uma ligação de forma tão precisa como com a adição de duas funções p (uma para cada átomo) permite fazê-lo, pois a orientação bem definida destas funções implica, por exemplo, uma melhor tradução da distribuição electrónica ao longo da ligação, facto dificultado para o uso de apenas funções s, de simetria esférica. Funções de momento angular mais elevado que o abrangido pela configuração electrónica do átomo são denominadas funções de polarização. Em métodos que não incluam correlação electrónica, as funções de polarização de efeito mais pronunciado são aquelas cujo momento angular dista de uma unidade do momento angular máximo permitido pela configuração electrónica. É, no entanto, necessário não perder de vista

que estas funções apenas servem como “auxiliares” na descrição de densidade electrónica, pelo que convém não sobrecarregar um conjunto de base de funções com muitas funções de polarização, pois a resolução da função de onda pode incluí-las caso as base de funções sejam insuficientes para a descrição correcta do sistema, produzindo erros consideráveis. Um princípio que proporciona um conjunto de base de funções equilibrado é o de o número de funções de polarização adicionadas a um dado conjunto de base de funções não exceder  $n-1$ , em que  $n$  representa o número de base de funções de momento angular uma unidade inferior ao das funções de polarização consideradas; salienta-se que, por vezes, apesar de um conjunto de base de funções ser equilibrado, nem todas as funções de polarização são necessárias para a descrição correcta do sistema, em particular no caso de funções associadas a momentos angulares mais elevados (funções  $f$ ,  $g$ ,  $h$ , ...).

Para conjuntos de base de funções muito extensos, cria-se uma dependência linear das funções que implica uma variação quase imperceptível da energia em função dos expoentes  $\zeta$ , tornando a optimização destes morosa e difícil. Uma forma de solucionar o problema é a restrição de que a razão entre dois expoentes sucessivos seja invariável, transformando o expoente  $\zeta$  por meio de duas constantes, adaptadas ao tipo de função e carga nuclear, permitindo assim que o conjunto de base de funções convirja para um conjunto completo (ainda que a convergência do processo geral seja bastante mais lenta); outra metodologia implica um tratamento mais exaustivo na região de valência (comparativamente ao cerne), em que os expoentes são gerados por meio duma fórmula, com quatro parâmetros optimizáveis que são os mesmos para qualquer momento

angular, resultando na mesma distribuição radial para qualquer tipo de orbital.

Os conjuntos de base de funções optimizadas segundo um gradiente energético apresentam a desvantagem de tornar as funções adequadas apenas para a região do cerne, em que os electrões são responsáveis por grande parte da energia total, desconsiderando os electrões de valência, preponderantes do ponto de vista da reactividade química; adiciona-se a este problema o facto da região das funções localizada a maior distância do núcleo, responsável por diversas propriedades de relevância química, não ter contribuição significativa para a energia, pelo que a optimização das funções sob termos energéticos relega esta região para um plano secundário (geralmente a correcção destes inconvenientes passa pela adição de funções difusas, de expoentes reduzidos). Por forma a compensar a desigualdade entre relevância química e energética, são empregues conjuntos de base de funções contraídos. Considerando que, dada uma panóplia de base de funções, a maioria destas descreve unicamente os electrões do cerne, cujas orbitais podem ser tidas como invariáveis e, deste modo, também os seus coeficientes de expansão (e tendo presente que o custo computacional de um cálculo varia com a quarta potência do número de base de funções escolhidas, devido principalmente aos integrais sobre dois electrões), os conjuntos de base de funções contraídos consideram os coeficientes de expansão das funções correspondentes à região mais interna dos átomos como constantes. Na prática, as funções primitivas (o total das funções presentes num dado conjunto de base de funções, PGTO) são contraídas por combinações lineares de acordo com a região espacial que descrevem, formando funções contraídas (CGTO) do tipo

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_i^k a_i \chi_i(\text{PGTO})$$

em que o somatório é executado sobre as PGTOs a contrair em cada CGTO. A contracção das funções, conquanto aumenta a energia devido ao menor número de parâmetros variacionais, reduz significativamente o custo computacional. Existem dois tipos de contracção a uso, nomeadamente contracção segmentada e contracção geral. No primeiro as orbitais são contraídas de forma a que cada PGTO seja incluída em apenas uma CGTO (por vezes é no entanto necessário duplicar uma PGTO em CGTOs adjacentes); no segundo todas as PGTOs são incluídas em cada CGTO, variando os coeficientes de contracção (embora na maioria dos casos, a contracção geral mantenha intocadas as funções mais externas). Um procedimento comum para a obtenção dos coeficientes de contracção surge das orbitais atómicas naturais (NAO), as quais surgem da diagonalização da matriz densidade electrónica e cujos valores próprios são os números de ocupação da orbital, correspondente ao número de electrões nela inclusos. Para funções de onda do tipo RHF (Hartree-Fock restrito, em que cada orbital ocupada tem precisamente dois electrões e cada orbital desocupada zero), as NAO são idênticas às orbitais canónicas. Este método procede à selecção das PGTO a contrair segundo a magnitude dos números de ocupação, gerando, habitualmente, conjuntos de base de funções equilibrados.

### 2-1.4: Aproximação do conjunto de base de funções

Após a escolha das base de funções apropriadas à resolução do problema em mãos, começa-se por escrever cada OM como uma combinação linear das base de funções (também apelidadas orbitais atômicas)

$$\varphi_i = \sum_{\alpha}^{\text{Mbases}} c_{\alpha i} \chi_{\alpha}$$

resultando na seguinte expressão para as equações de Fock:

$$\mathbf{F}_i \sum_{\alpha}^{\text{Mbases}} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} = \varepsilon_i \sum_{\alpha}^{\text{Mbases}} c_{\alpha i} \chi_{\alpha}.$$

A multiplicação pela esquerda por uma função de base específica e posterior integração resulta nas equações de Roothan-Hall para um sistema RHF, correspondentes às equações HF adaptadas às orbitais atômicas de base, sendo que todas as equações (uma para cada AO) podem ser resumidas em notação matricial como  $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$  em que a matriz  $\mathbf{S}$  reúne os elementos correspondentes aos integrais de sobreposição entre base de funções ( $S_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle$ ) e a matriz  $\mathbf{F}$  contém os elementos da matriz de Fock ( $F_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \mathbf{F} | \chi_{\beta} \rangle$ ). Devido à aproximação do conjunto de base de funções, os elementos da matriz de Fock podem ser rescritos como

$$\langle \chi_{\alpha} | \mathbf{F} | \chi_{\beta} \rangle = \langle \chi_{\alpha} | \mathbf{h} | \chi_{\beta} \rangle + \sum_{\gamma\delta}^{\text{Mbases}} \mathbf{D}_{\gamma\delta} (\langle \chi_{\alpha} \chi_{\gamma} | \mathbf{g} | \chi_{\beta} \chi_{\delta} \rangle - \langle \chi_{\alpha} \chi_{\gamma} | \mathbf{g} | \chi_{\delta} \chi_{\beta} \rangle)$$

$$\mathbf{D}_{\gamma\delta} = \sum_j^{\text{MOocupadas}} c_{\gamma j} c_{\delta j}$$

$$\mathbf{F}_{\alpha\beta} = \mathbf{h}_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma\delta}^{\text{Mbases}} \mathbf{G}_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathbf{D}_{\gamma\delta},$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \mathbf{GD},$$

em que  $\mathbf{D}$  é a matriz densidade e  $\mathbf{G}$  um tensor que engloba os integrais sobre dois electrões. A energia pode ainda ser escrita como

$$E = \sum_{\alpha\beta}^{\text{Mbases}} D_{\alpha\beta} \mathbf{h}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\text{Mbases}} (D_{\alpha\beta} D_{\gamma\delta} - D_{\alpha\delta} D_{\gamma\beta}) \langle \chi_{\alpha} \chi_{\gamma} | \mathbf{g} | \chi_{\beta} \chi_{\delta} \rangle + V_{\text{nn}}.$$

De modo a determinar os coeficientes  $c_{ai}$  das MO, a matriz de Fock tem que ser diagonalizada. Uma vez que esta apenas é conhecida quando todos os coeficientes tenham sido calculados, o procedimento inicia-se com uma escolha ponderada (mas não exacta) dos coeficientes iniciais que, usados para escrever e diagonalizar a matriz de Fock, permitem extrair desta um novo conjunto de coeficientes que podem, por sua vez, ser usados na escrita duma nova matriz de Fock; ao repetir o processo até que a diferença entre os coeficientes obtidos na última diagonalização e os anteriores seja inferior a um limite pré-estabelecido, obtêm-se as soluções de campo auto-consistente [73,74].

A base de funções utilizada neste trabalho é denominada LANL2DZ ECP [75-78], com valência duplamente dividida (obtida através do sítio de internet [79]). A escolha desta base deve-se essencialmente à representação das orbitais do Alumínio (e comparação dos resultados obtidos com os cálculos dos complexos e cromóforo isolados) as quais, quando modeladas por uma base de funções com todos os electrões explicitamente incluídos, aumentam de forma considerável o custo computacional dos cálculos a efectuar. Uma vez que apenas os electrões de valência são quimicamente relevantes e dado que tanto as orbitais dos electrões do cerne como as forças repulsivas ou atractivas que lhes são características (para um dado elemento) se mantêm inalteradas durante um cálculo, é comumente empregue um Potencial Efectivo de Cerne (ECP na

língua inglesa). Este potencial substitui a expansão das orbitais do cerne em bases de funções (necessárias para um tratamento correcto da repulsão electrónica entre os electrões de valência e os electrões do cerne) e, quando necessário (elementos mais pesados), inclui ainda efeitos relativistas manifestados na região do cerne. A qualidade do potencial usado depende da definição da região de valência e diferentes propriedades podem ser melhor ou pior calculadas conforme o ECP substitua mais ou menos electrões; um ECP pode garantir um mínimo energético com geometria bastante próxima da observada experimentalmente mas cujas propriedades Termodinâmicas não correspondam em fidedignidade. Geralmente um ECP é parametrizado contra resultados experimentais ainda que, quando possível, se efectue a comparação com cálculos em que todos os electrões sejam explicitamente tratados (obviamente a quantidade destes cálculos é reduzida quando se trata de efeitos relativistas) [73].

Em traços gerais, um ECP é construído da seguinte forma [75-77]

- definição das orbitais de valência (e das orbitais de cerne);
- cálculo numérico das orbitais de valência ao nível HF com momento angular  $0, 1, \dots, l + 1$ , em que  $l$  é o momento angular máximo para uma orbital do cerne;
- derivação, com base nas orbitais calculadas no ponto anterior, de pseudo-orbitais sem nodos radiais tais que estas se assemelhem tanto quanto possível às orbitais numéricas HF na região de valência do átomo;
- construção de ECPs numéricos para cada momento angular tais que as pseudo-orbitais derivadas no ponto anterior sejam uma solução dum cálculo HF no potencial destes ECPs e mantenham a energia das orbitais numéricas calculadas por HF;

- ajuste analítico dos ECPs a funções Gaussianas com posterior construção de uma base de funções.

Os ECP assim obtidos são então validados e comparados a dados experimentais e teóricos [80].

### **2-1.5: RHF e UHF**

Como foi descrito acima, uma função de onda RHF (Restricted Hartree-Fock) é aquela em que cada orbital tem números de ocupação exactamente iguais a dois ou zero, conforme seja ocupada ou não. Estas funções são usadas para o cálculo das propriedades de sistemas com número par de electrões, cuja distribuição espacial é definida por uma mesma função espacial para cada dois electrões, sendo que para um deles a função é multiplicada por uma função de spin  $\alpha$  e para o outro por uma função de spin oposto ( $\beta$ ). Uma função de onda UHF (Unrestricted Hartree-Fock) não impõe qualquer tipo de restrição às orbitais, resultando assim muitas vezes numa energia total mais baixa. Este tipo de funções atribui a cada electrão numa dada orbital uma função espacial diferente, tornando-se ideal para sistemas com multiplicidade de spin superior à unitária, em que o electrão desemparelhado interacciona diferentemente com os electrões de spin igual e oposto, resultando efectivamente em diferenças na distribuição espacial; um problema associado às funções de onda UHF é a contaminação de spin, em que, por exemplo, um singlete pode ter contribuições para a energia de estados tripleto, quinteto, etc; um dubleto pode ter contribuições de quadrupletos e sextupletos para a energia total [73].

### **2-1.6: Convergência**

O modelo HF fornece resultados não exactos (soluções do campo auto-consistente), determinados através da convergência das soluções da matriz de Fock (coeficientes de expansão das OM em OA); o objectivo é o cálculo do mínimo energético que, segundo o princípio variacional, é a melhor solução para uma função de onda HF. No entanto, o procedimento iterativo pode por vezes apresentar dificuldade de convergência para o SCF, em particular se o número de base de funções for elevado. Diversas técnicas são empregues para auxiliar a convergência, dentro das quais são de destacar, pelo uso que delas se fez no presente trabalho, o deslocamento de níveis energéticos (level shifting) e a inversão directa do subespaço iterativo (DIIS). Quanto ao deslocamento de níveis, esta assenta no facto do processo iterativo alternar na combinação linear de OAs orbitais ocupadas com orbitais vazias, o que pode provocar oscilações e aumentos da energia. Incrementando artificialmente a energia das orbitais virtuais (não ocupadas), a combinação linear das OM incorpora uma menor quantidade de orbitais virtuais, forçando a energia total a decrescer até à convergência; quanto maior o aumento na energia das OM virtuais, maior a estabilidade da solução, mas mais lenta é a convergência. Relativamente ao DIIS, este é um procedimento de extrapolação que não só força a convergência como também limita as iterações necessárias. Basicamente esta técnica estima, a cada iteração, o erro entre a solução final e as matrizes de Fock e densidade obtidas na iteração decorrente. Dado que a solução final tem erro zero, o DIIS forma combinações lineares dos erros estimados que, à semelhança do método dos mínimos quadrados, permite deduzir o ponto de erro mínimo, extrapolando-se em seguida

a matriz de Fock para melhor se ajustar a esse ponto. A função de erro geralmente utilizada (sugerida por Pulay, criador do método) é: **FDS – -SDF**, em que **F** é a matriz de Fock, **D** a matriz densidade e **S** a matriz de sobreposição [73].

### **2-1.7: Cargas Parciais**

O cálculo das cargas parciais em cada átomo é baseado na análise populacional do sistema; são habitualmente empregues dois métodos com vista à determinação dos números de ocupação de cada orbital (no presente caso, em que a função de onda é representada por um único determinante de Slater, cada orbital pode ter um número de ocupação de 0, 1 ou 2): análise populacional de Mulliken e análise populacional de Löwdin. Ambos dependem da razoabilidade com que se determina que um electrão numa dada orbital pertença a um ou outro átomo (recorde-se que uma orbital pode estar dispersa por quatro núcleos; adicionalmente, funções difusas originam picos de densidade bastante afastados do núcleo onde se centra a orbital) embora, na prática, seja reconhecida a superioridade da análise de Löwdin sobre a de Mulliken dado esta última, contrariamente à anterior, não só não elabora qualquer distinção entre átomos com diferente electronegatividade (a população de uma orbital é igualmente dividida pelos átomos onde a orbital se localiza) como pode originar artefactos como números de ocupação negativos ou a violação do princípio de Pauli [81]. Assim, apesar de alguns problemas inerentes à análise populacional de Löwdin [73], esta foi a escolhida para aferir as cargas parciais nos sistemas estudados, sendo em seguida delineada nos seus traços gerais. Ressalva-se o facto da validade de ambos os métodos piorar com o aumento do número de

base de funções, sendo especialmente indicados para bases mais pequenas, com poucas ou nenhuma funções difusas ou de polarização; a ausência de invariabilidade rotacional, geralmente apresentada como um dos maiores revés do método de Löwdin, não deverá apresentar problemas de maior nos sistemas aqui estudados [82].

No âmbito geral, a análise de Löwdin, baseia-se na escolha, por ortogonalização simétrica, de base de funções multi-nucleares, as quais deveram possuir sobreposição máxima com as funções mono-nucleares originais; estas funções mono-nucleares são sujeitas a uma combinação linear resultante na nova base de funções, em que cada nova função é centrada no átomo correspondente ao centro da orbital original. Calculada esta nova base, o cálculo das cargas obedece à seguinte formulação

$$Q_k = Z_k - \sum_{i \in k} (S^{1/2} D' S^{1/2})_{ii},$$

em que  $D'$  é a matriz de Densidade expandida num conjunto de funções não-ortogonais,  $S$  é a matriz de sobreposição (com elementos  $S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$ ) e  $Z_k$  é a carga nuclear do átomo  $k$  (daqui resulta a definição de cargas parciais como a diferença entre a carga nuclear e a carga resultante da população electrónica de um átomo numa dada estrutura) [83-85].

### **2-1.8: Cálculo da Matriz de Forças**

O cálculo da matriz de forças (igualmente denominada matriz Hessiana; consistente das segundas derivadas da energia relativamente às coordenadas nucleares) foi, neste trabalho, o método utilizado para validar as optimizações da geometria molecular. Dos resultados deste

cálculo pode extrair-se informação relativa aos modos vibracionais presentes na molécula, cujas frequências associadas permitem aferir se a optimização da geometria localizou um mínimo energético, um ponto de sela ou uma secção excepcionalmente plana da superfície de energia potencial. Além da confirmação de se ter atingido (ou não) um mínimo energético, do *output* destes cálculos retirou-se ainda a energia a zero Kelvin dos sistemas, posteriormente usada para corrigir a energia total calculada para cada molécula.

O cálculo da matriz das segundas derivadas da energia é efectuado sobre uma geometria de equilíbrio obtida ao mesmo nível de teoria (e com a mesma base de funções) com que pretende calcular-se a matriz Hessiana; o motivo prende-se com os algoritmos utilizados, que implicam a nulidade das primeiras derivadas da energia face às posições atómicas [86].

Assim, começa por escrever-se as segundas derivadas da energia relativamente a variações das posições atómicas:

$$H_{i,j} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} & \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1 \partial \xi_3} & \dots & \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_1 \partial \xi_{3N}} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_2 \partial \xi_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_2^2} & & & \\ \vdots & & \ddots & & \\ \vdots & & & \ddots & \\ \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_{3N} \partial \xi_1} & & & & \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_{3N}^2} \end{vmatrix}$$

em que  $\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots \xi_{3N}$  correspondem à variação das coordenadas (cartesianas) atómicas:  $\Delta x_1, \Delta y_2, \Delta z_3 \dots \Delta x_N, \Delta y_N, \Delta z_N$ . Seguidamente, esta matriz é sopesada com as contribuições mássicas ( $H_{MW}$ , de “mass weighted”, no original anglógrafo) tal que

$$H_{MW} = \frac{H_{i,j}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial q_1 \partial q_2} & \frac{\partial^2 V}{\partial q_1 \partial q_3} & \dots & \frac{\partial^2 V}{\partial q_1 \partial q_{3N}} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial q_2^2} & & & \\ \vdots & & \ddots & & \\ \vdots & & & \ddots & \\ \frac{\partial^2 V}{\partial q_{3N} \partial q_1} & & & & \frac{\partial^2 V}{\partial q_{3N}^2} \end{vmatrix}$$

sendo  $q_1 = \sqrt{m_1} \xi_1$  ,  $q_2 = \sqrt{m_2} \xi_2$  e  $q_{3N} = \sqrt{m_N} \xi_{3N}$  . O próximo passo consiste em transformar o centro de massa da molécula na origem do sistema coordenado, calculando posteriormente tanto os momentos como os produtos de inércia (respectivamente os elementos diagonais e não-diagonais do tensor momento de inércia  $I$ ) por diagonalização da matriz

$$I = \begin{vmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N m_{N_i} (y_{N_i}^2 + z_{N_i}^2) & \sum_{i=1}^N m_{N_i} (x_{N_i} y_{N_i}) & \sum_{i=1}^N m_{N_i} (x_{N_i} z_{N_i}) \\ \sum_{i=1}^N m_{N_i} (y_{N_i} x_{N_i}) & \sum_{i=1}^N m_{N_i} (x_{N_i}^2 + z_{N_i}^2) & \sum_{i=1}^N m_{N_i} (y_{N_i} z_{N_i}) \\ \sum_{i=1}^N m_{N_i} (z_{N_i} x_{N_i}) & \sum_{i=1}^N m_{N_i} (z_{N_i} y_{N_i}) & \sum_{i=1}^N m_{N_i} (x_{N_i}^2 + y_{N_i}^2) \end{vmatrix}$$

cujos valores próprios correspondem aos momentos principais de inércia e cujos vectores próprios (matriz 3x3 denominada  $I'$ ) são utilizados para calcular os vectores associados à translação e rotação da molécula como um todo. Para a translação tem-se

$$T_x = (\sqrt{m_1}, 0, 0, \sqrt{m_2}, 0, 0, \dots, \sqrt{m_N}, 0, 0),$$

$$T_y = (0, \sqrt{m_1}, 0, 0, \sqrt{m_2}, 0, \dots, 0, \sqrt{m_N}, 0),$$

$$T_z = (0,0,\sqrt{m_1},0,0,\sqrt{m_2},\dots,0,0,\sqrt{m_N})$$

e, quanto à rotação

$$R_{x,j,i} = \frac{(P_y)_i I'_{j,3} - (P_z)_i I'_{j,2}}{\sqrt{m_i}},$$

$$R_{y,j,i} = \frac{(P_z)_i I'_{j,1} - (P_x)_i I'_{j,3}}{\sqrt{m_i}},$$

$$R_{z,j,i} = \frac{(P_x)_i I'_{j,2} - (P_y)_i I'_{j,1}}{\sqrt{m_i}},$$

com  $j = (x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$  e  $P$  o produto vectorial das coordenadas  $q_i$  com a linha correspondente de  $I'$ . Estes vectores são então normalizados obtendo-se 3, 5 ou 6 (átomo, molécula linear, molécula não-linear) modos translacionais e rotacionais [87]. Os restantes vectores (modos vibracionais) são calculados por uma ortogonalização de Schmidt [88], resultando numa matriz  $D$  que opera a transformação das coordenadas  $q$  numa matriz de coordenadas internas  $S$  ( $S = Dq$ ), omissa quanto aos modos translacionais e rotacionais. A matriz Hessiana é transposta para estas coordenadas internas e diagonalizada, originando tantos valores próprios ( $\alpha$ ) quantos os modos vibracionais da molécula. As frequências associadas a estes modos resultam da expressão

$$\nu_i = \sqrt{\frac{\alpha_i}{4\pi^2}}.$$

Quanto às frequências obtidas (geralmente convertidas em número de ondas), estas serão reais caso todos os valores de  $\alpha$  sejam positivos; caso contrário, a presença de frequências imaginárias assinala o insucesso da optimização de geometria. As frequências correspondentes aos modos rotacionais e translacionais devem ser

próximas de zero, ainda que a magnitude desta proximidade varie com o método adoptado (para DFT, assume-se que o mínimo foi atingido para número de ondas inferior a 50 [86]; ainda quanto ao DFT, o facto do potencial ser representado por uma grelha pode provocar descontinuidades na PES, resultando em artefactos no cálculo da matriz Hessiana (de um a seis modos não atribuídos a rotações, translações ou vibrações, com número de ondas negativo e bastante reduzido, geralmente inferior a dez). Tais artefactos são geralmente interpretados como “ruído”, sendo habitualmente ignorados.

Obtida a matriz Hessiana, o cálculo da Entalpia e Entropia vibracionais procede da seguinte forma [87,89]

$$H_{vib} = R \sum_{i=1}^{Nvib} \left( \frac{h\nu_i}{2k_B} + \frac{h\nu_i}{k_B \left[ \exp\left(\frac{h\nu_i}{k_B T}\right) - 1 \right]} \right),$$

$$S_{vib} = R \sum_{i=1}^{Nvib} \left( \frac{h\nu_i}{k_B T \left[ \exp\left(\frac{h\nu_i}{k_B T}\right) - 1 \right]} - \ln \left[ 1 - \exp\left(\frac{h\nu_i}{k_B T}\right) \right] \right)$$

e a ZPE (energia do ponto zero; sigla inglesa) calcula-se [90]

$$E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nvib} h\nu_i .$$

### **2-1.9: Outras considerações**

O número de iterações necessárias para atingir a convergência é amplamente determinado pela qualidade dos coeficientes de expansão das orbitais introduzidos no início do cálculo; esta questão é de suma

importância, dada a dependência do custo computacional com a quarta potência do número de base de funções escolhidas a cada iteração, além de que diferentes orbitais de partida podem originar diferentes soluções, devido à ortonormalidade das orbitais que determina que apenas os elementos matriciais entre orbitais pertencentes à mesma representação irreduzível são diferentes de zero. Uma forma de dispor de coeficientes adequados é a sua determinação a partir de um cálculo semi-empírico, neste caso a teoria de Hückel estendida. Este método parametriza os elementos da matriz de Fock, considerando apenas os electrões de valência, e atribui aos elementos da diagonal da matriz o valor dos potenciais de ionização atômicos, escrevendo os restantes elementos como médias dos elementos na diagonal, ponderados por um integral de sobreposição. Uma vez que apenas são necessários os potenciais de ionização atômicos, este método é aplicável a qualquer sistema, fornecendo resultados bastante adequados (apenas como valores de partida para cálculos mais complexos, como o HF, por exemplo).

Com o intuito de facilitar a convergência, a optimização da geometria molecular para algumas moléculas estudadas no âmbito deste trabalho foi precedida doutra optimização da geometria realizada a nível semi-empírico, através do método PM3 que, contrariamente a alguns dos métodos semi-empíricos, inclui fórmulas que permitem deduzir uma função de erro associada aos diversos parâmetros (os métodos semi-empíricos consistem na parametrização de diversos integrais, nomeadamente dos di-electrónicos, com recurso a dados experimentais, com maior relevância para dados espectroscópicos, mas também termodinâmicos e estruturais), no sentido da sua optimização total.

## **2-2: Teoria do Funcional da Densidade**

### **2-2.1: Densidade electrónica**

Como indicado pelo próprio nome, a teoria do funcional da densidade (DFT) assenta na existência de um funcional (um funcional é uma fórmula para obter valores a partir de uma função, assim como uma função é uma fórmula que permite obter valores a partir de variáveis; a notação será  $F[f(x)]$ ) que relaciona directa e exactamente a energia do estado fundamental dum sistema com a sua densidade electrónica, segundo foi demonstrado por Hohenberg e Kohn. Uma vez que a probabilidade de encontrar um electrão num elemento de volume infinitesimal é dada pelo quadrado da função de onda, a densidade electrónica,  $\rho(r)$ , é definida por

$$\rho(r) = N \int \Psi^2 dr_2 \dots dr_N$$

em que  $N$  é o número de electrões.  $\rho(r)$  representa, na verdade, a probabilidade de certo electrão se encontrar num elemento de volume particular mas, dada a indistinguibilidade dos electrões,  $\rho(r)$  traduz a probabilidade de encontrar qualquer electrão no volume pretendido (ainda que cada um dos os restantes  $N-1$  electrões possa estar localizado em qualquer ponto definido pela função de onda), daí resultando a denominação densidade electrónica. Algumas propriedades da densidade electrónica são o seu valor nulo quando  $r$  (a distância do electrão ao núcleo) tende a infinito, a integrabilidade com resultado igual ao número de electrões, as posições dos núcleos definidas pelos máximos (da densidade), a carga nuclear definida pela altura dos ditos máximos e decaimento assintótico, dependente da primeira energia de ionização do sistema, a distâncias elevadas do núcleo [91].

Similarmente, é possível definir a densidade electrónica de pares (probabilidade de dois electrões se encontrarem em dois elementos de volume diferentes enquanto os restantes N-2 electrões possam ser encontrados em qualquer ponto definido pela função de onda, com spin arbitrário) como

$$\rho_2(r_1, r_2) = N(N-1) \int \Psi^2 dr_3 \dots dr_N .$$

Assumindo os electrões como massas pontuais desprovidas de volume, este modelo permite considerar os electrões independentes entre si (a ausência de interacções implica que  $\rho_2(r_1, r_2)$  pode traduzir a probabilidade de ambos os electrões do par considerado se encontrarem no mesmo elemento de volume), pelo que a densidade de pares independente pode ser rescrita na forma

$$\rho_2(r_1, r_2) = \frac{N-1}{N} \rho(r_1) \rho(r_2) .$$

No entanto, o facto de que os electrões não só possuem carga como também spin, leva à escrita da matriz de densidade reduzida do sistema

$$\gamma_2(r_1, r_2, r_1', r_2') = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi^*(r_1', r_2', \dots, r_N') dr_3 \dots dr_N$$

que incorpora a anti-simetria resultante do princípio de Pauli (como se verifica permutando os índices das coordenadas electrónicas). Para  $r_1=r_1'$  e  $r_2=r_2'$  (diagonal da matriz) obtém-se a densidade electrónica de pares acima descrita; considerando  $r_1=r_2$  ou seja, a probabilidade de dois electrões com o mesmo spin estarem localizados na mesma região do espaço, obtém-se

$$\rho_2(r_1, r_1) = - \rho_2(r_1, r_1),$$

apenas válido para  $\rho_2(r_1, r_1) = 0$  que traduz a impossibilidade de encontrar na mesma região electrões do mesmo spin e, portanto, implica efeitos de correlação electrónica incluídos na definição de  $\rho_2(r_1, r_2)$  (embora estes efeitos estejam relacionados com o princípio de

Pauli, não com a carga dos electrões), chamada correlação de troca, ou de Fermi, contrariamente à correlação de Coulomb geralmente conhecida apenas por correlação electrónica (efeitos puramente electroestáticos) [91].

### **2-2.2: Buraco de troca-correlação**

É conveniente escrever a densidade electrónica de pares numa forma que traduza a relevância da correlação de Fermi e Coulomb. Tal é conseguido com recurso a um factor de correlação,  $f(r_1, r_2)$ , que engloba a condição de normalização  $(N-1)/N$  e cujo valor, quando nulo, exprime a densidade de pares não correlacionada

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho(r_1) \rho(r_2)(1 + f(r_1, r_2)).$$

Pode ainda definir-se como probabilidade condicional,  $\omega(r_2, r_1)$ , a probabilidade de um electrão se encontrar nas coordenadas espaciais e de spin correspondentes a  $r_2$  dado que um outro electrão se encontra nas coordenadas relativas a  $r_1$

$$\omega(r_2, r_1) = \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{\rho(r_1)}.$$

O integral sobre todas as coordenadas resulta em  $N-1$  electrões (apenas exclui o electrão de referência). A diferença entre a probabilidade não correlacionada e a probabilidade condicional de encontrar um electrão em  $r_2$  é comumente chamada buraco de troca-correlação (interpretado como um decréscimo na densidade electrónica local, devido a efeitos de correlação, comparativamente à densidade não correlacionada),  $h_{xc}$ , definido como:

$$h_{xc}(r_1, r_2) = \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{\rho(r_1)} - \rho(r_2) = \rho(r_2)f(r_1, r_2)$$

o valor de  $h_{xc}$  é geralmente negativo, enquanto a integração em todo o espaço resulta no valor  $-1$ , o valor da carga de um electrão, o que se verifica recordando que a probabilidade condicional integra a  $N-1$  e a densidade electrónica integra a  $N$ . Pode também reorganizar-se a equação anterior para obter

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho(r_1) \rho(r_2) + \rho(r_1) h_{xc}(r_1, r_2)$$

e assim aplicar o operador associado às repulsões electrónicas,  $V_{ee} = \sum_{j>i} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}$ , para obter:

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Em que o primeiro termo corresponde ao integral Coulombiano  $J(\rho)$  (similar a  $J_{12}$  no modelo HF) e representa a interacção electrostática entre electrões pertencentes a uma mesma distribuição electrónica (o termo  $J(\rho)$ , assim como  $J_{12}$ , inclui um erro, a auto-interacção, pelo que é não-nulo mesmo em sistemas mono-electrónicos) e o segundo termo representa a energia da interacção entre a densidade de carga e a distribuição de carga no buraco de troca-correlação. Este termo inclui a correcção da auto-interacção e as contribuições de efeitos quânticos de correlação, donde se depreende a importância duma descrição correcta dos buracos de troca-correlação.

### **2-2.3: Buracos de Fermi e Coulomb**

O buraco de troca-correlação pode ainda ser descrito procedendo à distinção entre buracos de Fermi (buraco na probabilidade de densidade electrónica devido à anti-simetria da função de onda, aplicável apenas a electrões de spin paralelo) e

Coulomb (resultante da repulsão electrónica entre electrões de qualquer spin, associada ao termo  $|r_i - r_j|^{-1}$ , não contabilizado no modelo HF), embora apenas o buraco “total” tenha significado físico

$$h_{xc}(r_1, r_2) = h_x^{\sigma^1=\sigma^2}(r_1, r_2) + h_c^{\sigma^1, \sigma^2}(r_1, r_2).$$

O buraco de Fermi, parcela dominante na equação anterior, é integrável, assim como o buraco de troca-correlação, ao valor  $-1$  (a probabilidade condicional para um dado spin é integrável a  $-1$  pois já existe um electrão do mesmo spin localizado em  $r_1$ ; este electrão é então “removido” da distribuição, pelo que o buraco de Fermi inclui a correcção da auto-interacção). O valor de  $h_x$  é sempre negativo e (devido ao princípio de Pauli) iguala o simétrico da densidade electrónica quando a posição dos dois electrões se aproxima

$$h_x(r_2 \rightarrow r_1, r_1) = -\rho(r_1).$$

Recorrendo ao factor de correlação de troca

$$h_x(r_1, r_2) = \rho(r_2)f_x(r_1, r_2),$$

pode aperceber-se a dependência da “forma” do buraco não só com o factor de correlação de Fermi mas também com a densidade em  $r_2$ , pelo que o buraco não é certamente esfero-simétrico, sendo geralmente maior nas cercanias do electrão posicionado em  $r_2$  (sonda); no entanto, existem casos em que o buraco de Fermi pode estar deslocalizado sobre todo o sistema, como por exemplo na molécula de hidrogénio, em que o buraco de Fermi apenas corrige a auto-interacção (não existem pares de electrões com o mesmo spin), o que resulta em alguns dos erros inerentes ao modelo de HF, que apenas contabiliza este tipo de interacções.

O integral do buraco de Coulomb é nulo, isto é, não contém qualquer carga (uma vez que ambos os buracos de troca-correlação e Fermi integram a  $-1$ ) sendo independente da distribuição de electrões com spin oposto e, portanto, não necessita de correcção à auto-

-interacção; o seu valor é negativo e a sua amplitude máxima em torno do electrão de referência (posicionado em  $r_1$ ), além de não possuir um valor determinado quando  $r_2 \rightarrow r_1$ . No entanto, para electrões de spin oposto localizados a curta distância um do outro (por exemplo, no núcleo), o buraco de Coulomb traduz os picos na densidade electrónica que definem os núcleos quando  $r_2 \rightarrow r_1$ . Como o buraco integra a zero possui certamente regiões positivas e negativas, ou seja, a densidade é reduzida nas proximidades do electrão de referência e aumentada em regiões longe deste. Voltando ao exemplo da molécula de  $H_2$  (apenas electrões com spin anti-paralelo), caso o electrão de referência se localize num dos núcleos, a densidade (mais correctamente a probabilidade de encontrar outro electrão) em torno deste diminuirá na mesma medida em que aumenta no outro núcleo; devido ao factor  $|r_1 - r_2|^{-1}$ , este efeito será tanto mais pronunciado quanto maior for a distância entre os núcleos (contrariamente ao buraco de Fermi, independente da distância internuclear e da localização do electrão de referência). O buraco total (na molécula de  $H_2$ ) é, portanto, localizado no núcleo em que se encontra o electrão de referência e no limite de dissociação reflecte o facto de em cada núcleo permanecer um electrão, devido à anulação dos valores de ambos os buracos no núcleo onde se localiza a sonda e ao aumento no núcleo do electrão de referência [91-92].

## **2-2.4: Teoria do Funcional da Densidade: os primórdios do modelo**

Os métodos para o cálculo da estrutura electrónica com base na densidade electrónica quase precedem os métodos quânticos (por exemplo, HF) e ambicionam a descrição do sistema recorrendo a funções com menor número de variáveis que, por exemplo, a equação de Schrödinger (3N variáveis adicionadas a N variáveis de spin; a densidade electrónica é correctamente descrita com recurso a apenas três variáveis espaciais). A iniciativa foi tomada por Thomas e Fermi em 1927, cujo modelo considerava a descrição da energia cinética baseada num gás uniforme de electrões (densidade constante), enquanto as restantes parcelas do Hamiltoniano eram descritas na sua forma clássica. A expressão adoptada por este modelo para a energia cinética é a seguinte:

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr .$$

Ao adicionar as contribuições da repulsão electrónica e atracção núcleo-electrão, obtém-se a seguinte fórmula para o cálculo da energia

$$E_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 ,$$

a primeira do género, pois a energia é calculada unicamente em função da densidade electrónica (conquanto o modelo seja bastante limitado, devido à pobre descrição da energia cinética e à ausência de efeitos de troca e correlação), sem qualquer menção feita à função de onda. O passo seguinte é a identificação da função densidade que melhor se adequa ao sistema e introduzi-la no funcional  $E_{TF}[\rho(r)]$ . Para tal, Thomas e Fermi assumiram a existência de uma relação directa entre a energia do estado fundamental e a sua densidade

electrónica, empregando-se o princípio variacional na minimização da energia, com a restrição  $\int \rho(r)dr = N$ , sem qualquer tipo de fundamentação teórica que justificasse a relação entre a densidade electrónica e a energia, ou até o uso do princípio variacional com respeito à densidade. Em 1957, Slater criou uma correcção ao termo de troca presente nos métodos então a uso (essencialmente HF)

$$E_x = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 .$$

A aproximação de Slater passa por considerar que o buraco de troca,  $h_x$ , é esfero-simétrico com centro em  $r_1$  (electrão de referência), com densidade constante dentro da esfera (densidade de buraco de troca), igual a  $-\rho(r_1)$  e nula no exterior. Dada a integração do buraco de Fermi a  $-1$ , o raio da esfera é dado por

$$r_s = \left(\frac{3}{4}\pi\right)^{1/3} [\rho(r_1)]^{1/3},$$

em que a regiões de densidade elevada corresponde um raio diminuto e vice-versa; este raio é por vezes apelidado de raio de Wigner-Seitz e interpretado como a distância média entre dois electrões do sistema. Dado que o potencial de uma esfera uniformemente carregada de raio  $r_s$  é proporcional a  $1/r_s$  (ou a  $[\rho(r_1)]^{1/3}$ ) obtém-se a seguinte expressão para a energia de troca

$$E_x[\rho] = -C_x \int \rho(\mathbf{r}_1)^{4/3} d\mathbf{r} , \quad C_x = \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}},$$

que é significativamente mais simples que o termo de troca no modelo HF, apenas dependendo da densidade local. Os modelos de Slater e Thomas-Fermi podem ser combinados no modelo Thomas-Fermi-Dirac que inclui as contribuições clássicas à energia cinética e potencial Coulombiana e ainda efeitos quânticos de troca, expressos unicamente em função da densidade electrónica [73].

### 2-2.5: Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn identifica um potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  como sendo um funcional único da densidade electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ ; como  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  determina o operador Hamiltoniano (no âmbito da aproximação de Born-Oppenheimer), o estado fundamental total é um funcional único da densidade electrónica. O teorema é comprovável considerando dois potenciais externos que difiram por mais que uma constante (uma vez que a função de onda e, logo, a densidade permanecem inalteradas com a adição de uma constante ao potencial),  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  e  $V'_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , cuja densidade electrónica resultante para um estado fundamental não-degenerado de  $N$  partículas seja igual; cada um destes potenciais externos permite a construção de dois Hamiltonianos diferentes ( $\mathbf{T}$  é o operador da Energia Cinética)

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{ee}} + \mathbf{V}_{\text{ext}}$$

$$\mathbf{H}' = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{ee}} + \mathbf{V}'_{\text{ext}}$$

cada um deles correspondendo a duas funções de onda diferentes para o estado fundamental,  $\Psi$  e  $\Psi'$ , e, portanto, a duas energias diferentes,  $E_0$  e  $E'_0$ . Aplicando a função de onda  $\Psi'$  como função de teste para o Hamiltoniano  $\mathbf{H}$  e recorrendo ao princípio variacional tem-se:

$$E_0 < \langle \Psi' | \mathbf{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \mathbf{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \mathbf{H} - \mathbf{H}' | \Psi' \rangle$$

ou, equivalentemente, decompondo o Hamiltoniano

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})(V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}) d\mathbf{r}.$$

Considerando agora a função de onda  $\Psi$  como função de teste para o Hamiltoniano  $\mathbf{H}'$  obtém-se

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r})(V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}) d\mathbf{r}.$$

Somando ambas as equações vem

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0,$$

hipótese absurda que evidencia a impossibilidade de dois potenciais externos resultarem na mesma densidade electrónica do estado fundamental; por outras palavras, à densidade electrónica do estado fundamental corresponde um único potencial externo. Esquemáticamente

$$\rho_0(\mathbf{r}) \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \mathbf{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0$$

em que  $N$  é o número de partículas,  $Z_A$  a carga nuclear e  $R_A$  a posição do núcleo. Dado que a energia total do estado fundamental é um funcional da densidade electrónica, todas os seus componentes podem também ser expressos em função desta quantidade

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0]$$

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{ne} d\mathbf{r}$$

em que apenas o último termo é dependente de  $\{N, Z_A, R_A\}$ , sendo a forma dos outros dois invariável para qualquer tipo de sistema e passível de ser colectada num único funcional, o funcional de Hohenberg-Kohn:

$$E_0[\rho_0] = E_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{ne} d\mathbf{r}$$

cujos resultados após a inserção da função densidade à qual corresponde a energia mínima do estado fundamental é o valor próprio da soma dos operadores energia cinética e repulsão electrónica

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ee} | \Psi \rangle$$

Este funcional é a pedra basilar dos métodos DFT, pois caso fosse conhecido permitiria obter as soluções exactas da equação de Schrödinger independentemente do tipo de sistema em estudo, fosse ele um átomo ou uma macromolécula. A forma dos funcionais  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{E}_{ee}$  não é exactamente conhecida ainda que, no que respeita à repulsão electrónica, seja conhecido o termo correspondente à interacção Coulombiana

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho].$$

em que  $E_{ncl}[\rho]$  é a contribuição “não-clássica” à interacção electrónica, contendo a correcção da auto-interacção, e a correlação de troca e de Coulomb; a maior questão a resolver nos métodos DFT é então a descoberta de funcionais adequados à representação de  $T[\rho]$  e  $E_{ncl}[\rho]$ . Salienta-se do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn que a densidade electrónica do estado fundamental é o bastante para determinar o Hamiltoniano correspondente a todos os estados do sistema, fundamental e excitados, pelo que todas as propriedades do sistema dependem da densidade electrónica do estado fundamental (e não da densidade de um qualquer estado excitado), embora o funcional  $E_0[\rho_0]$  apenas possibilite o cálculo das propriedades do estado fundamental (para a caracterização de estados excitados são necessários funcionais adicionais).

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn postula que o funcional  $F_{HK}[\rho]$  apenas permite calcular a energia mais baixa do estado fundamental se a função densidade electrónica adoptada for a autêntica densidade electrónica do estado fundamental. Esta “versão” do princípio variacional pode ser representada esquematicamente considerando a densidade electrónica autêntica do estado fundamental,  $\rho_0(\mathbf{r})$  e uma densidade de teste,  $\rho'(\mathbf{r})$

$$E_0[\rho_0] \leq E[\rho'] = T[\rho'] + E_{ee}[\rho'] + E_{ne}[\rho'].$$

A igualdade apenas é verificada no caso de  $\rho_0 = \rho'$ , como se comprova por um raciocínio semelhante ao efectuado acima, em que uma densidade de teste resulta numa função de onda e Hamiltoniano próprios; inserindo a função de onda de teste no Hamiltoniano autêntico (correspondente à densidade electrónica do estado

fundamental), a energia obtida será superior em todos os casos à excepção daquele em que a função de onda de teste, e portanto a densidade correspondente, seja a autêntica, correspondente ao Hamiltoniano autêntico.

A restrição até agora imposta à escolha da densidade a adoptar no procedimento variacional, além das condições de fronteira típicas (a densidade é sempre não-negativa e integrável ao número de electrões; a função de onda correspondente deve obedecer ao princípio de Pauli) é a correspondência desta a um potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , restrição comumente chamada  $V_{\text{ext}}$ -representabilidade. O facto de não ser conhecida uma forma de avaliar quais de todas as densidades possíveis obedecem à  $V_{\text{ext}}$ -representabilidade coloca um problema, problema esse que, no entanto, tem pouca relevância no que respeita à aplicabilidade do método, pois a  $V_{\text{ext}}$ -representabilidade pode facilmente ser substituída pela N-representabilidade (sem qualquer perda de exactidão do ponto de vista químico), que deriva exclusivamente da anti-simetria da função de onda, o que faz com que qualquer densidade possa ser escolhida, pois todas podem ser relacionadas com uma função de onda.

Uma forma de encontrar a densidade electrónica do estado fundamental adequada à metodologia supradescrita é a procura restringida de Levy (tradução literal do inglês “Levy constrained search” [91]) que se resume primeiramente à procura, de entre todas as (infinitas) funções de onda anti-simétricas cujo quadrado resulta numa densidade electrónica particular que satisfaça as condições de fronteira acima mencionadas, de uma função de onda que resulte na energia mínima para uma (qualquer) densidade electrónica  $\rho_{\text{X}}$ ; posteriormente, procede-se à procura, de entre todas as densidades possíveis para o estado fundamental de N electrões, de aquela para a

qual a função de onda considerada fornece a energia mínima. Os passos são como se segue:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left[ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} + V_{ne} | \Psi \rangle \right].$$

A energia derivada do potencial externo é determinada exclusivamente pela densidade; é portanto a mesma seja qual for a função de onda integrada para obter a densidade, pelo que pode ser separada das contribuições à energia cinética e repulsão electrónica

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left[ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ne} \mathbf{dr} \right].$$

Introduzindo o funcional universal  $\mathbf{F}[\rho]$  tem-se:

$$\mathbf{F}[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle$$

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (\mathbf{F}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ne} \mathbf{dr}).$$

Salienta-se que o funcional universal  $\mathbf{F}[\rho]$  difere de  $\mathbf{F}_{HK}[\rho]$  na medida em que é definido para todas as densidades originadas por uma função de onda anti-simétrica (N-representabilidade; os funcionais tornam-se idênticos no caso da densidade considerada ser a do estado fundamental, em que apenas uma função de onda é permitida; a restrição de um estado fundamental não-degenerado é abolida). Considerando uma qualquer densidade electrónica, a expressão anterior permite obter a energia correspondente e, após minimização, a energia e densidade do estado fundamental, sem qualquer restrição associada à correspondência entre a densidade e um potencial externo; no entanto, a escolha de uma função de onda correspondente à energia mínima associada à densidade electrónica do estado fundamental é impraticável, uma vez que as funções de onda sobre as quais vai recair a procura da mais adequada são inúmeras e impossíveis de analisar no seu conjunto. Na prática, os métodos de DFT não fazem qualquer uso de funções de onda e o facto de se

empregar o princípio variacional não permite avaliar a qualidade da função densidade empregue, como acontece no modelo HF em que, quanto menor a energia obtida a partir de certa função de onda, melhor a descrição do sistema efectuada pela dita função; no modelo DFT, os funcionais mais relevantes são sempre aproximados (os funcionais reais são completamente desconhecidos, o Hamiltoniano aproximado; o princípio variacional apenas é exactamente aplicável no caso dos funcionais e Hamiltoniano serem exactos) e a energia pode inclusivamente ser inferior à real. Para mais, o funcional de maior relevância,  $F[\rho]$ , não cumpre o propósito inicial de corresponder a energia à densidade electrónica sem recurso à função de onda, uma vez que a inclui explicitamente. Assim, os teoremas de Hohenberg-Kohn, mais que métodos propriamente ditos, são provas da validade de considerar a densidade electrónica do estado fundamental para uma descrição correcta da estrutura electrónica de um sistema.

### **2-2.6: A abordagem de Kohn-Sahm: noções gerais**

Pouco depois da apresentação à comunidade científica dos teoremas desenvolvidos por Hohenberg e Kohn, Kohn e Sahn centraram as suas preocupações no facto de a maioria dos problemas inerentes aos métodos de DFT estarem associados à descrição da energia cinética dos electrões, relativamente à qual o modelo de Hartree-Fock manifestava um desempenho claramente superior. Cientes desta questão, Kohn e Sahn introduziram no modelo DFT o conceito de orbital (concretamente funções mono-electrónicas, ou orbitais atómicas embora, de novo, não sejam soluções da equação de Schrödinger mono-electrónica), expresso segundo um sistema de

referência livre de interações construído com base em orbitais atômicas. A maioria da energia cinética pode então ser exactamente calculada, com o remanescente incorporado na contribuição não-clássica à repulsão electrónica, desconhecida mas usualmente bastante pequena.

### **2-2.7: A abordagem de Kohn-Sahm: orbitais**

O modelo de Thomas-Fermi, pioneiro da teoria do funcional da densidade, incluía já funcionais da densidade que visavam a descrição da energia cinética, repulsão electrónica, potencial nuclear e, no caso do modelo de Thomas-Fermi-Dirac, até a contribuição da correlação de troca. No entanto, estes funcionais eram bastante inadequados (o modelo de TF ignora a ligação química, tornando qualquer molécula mais instável que a soma dos seus fragmentos), sendo a dependência da energia cinética com  $\int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  um dos factores preponderantes para o fraco desempenho do modelo. Tendo em vista a construção de um funcional mais adequado à descrição da energia cinética dos electrões, Kohn e Sahm partiram da aproximação de HF, em que um único determinante de Slater é usado para descrever a interacção média dos electrões. Este determinante também pode ser interpretado como a função de onda exacta de um sistema fictício com N fermiões sem carga e, portanto, não interactuantes, em movimento no campo de potencial exercido pelos núcleos (aproximação de Born-Oppenheimer); a expressão resultante para a energia cinética,

$$\mathbf{T}_{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle$$

pode ser usada para o cálculo dum porção significativa da energia cinética dos electrões dum sistema, tornando-se possível a construção

dum Hamiltoniano (para partículas não interactuantes) ao qual se adiciona um potencial efectivo local,  $\mathbf{V}_S(\mathbf{r})$

$$\mathbf{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \mathbf{V}_S(\mathbf{r}).$$

A função de onda do estado fundamental do sistema é escrita como um determinante de Slater:

$$\Theta_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) & \cdots & \varphi_N(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) & \cdots & \varphi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \varphi_2(r_N) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

Analogamente ao modelo de HF, o operador que calcula a energia das OAs é

$$\mathbf{F}_{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

$$\mathbf{F}_{KS} = -\frac{1}{2} \Delta^2 + \mathbf{V}_S(\mathbf{r}),$$

( $\mathbf{F}_{KS}$  é análogo ao operador de Fock aplicado a orbitais KS, não ao funcional universal  $\mathbf{F}$  ou ao operador  $\mathbf{F}_{HK}$ ) com as orbitais atómicas  $\varphi_i$  geralmente chamadas orbitais de Kohn-Sahm. A transposição deste sistema aproximado para a metodologia DFT é executada escolhendo o potencial efectivo  $\mathbf{V}_S(\mathbf{r})$  de modo a que a densidade resultante da soma dos módulos das orbitais (elevados à segunda potência) seja exactamente igual à densidade do estado fundamental de um sistema com N partículas carregadas, logo interactuantes:

$$\rho_S = \sum_{i=1}^N \sum_s |\varphi_i(\mathbf{r},s)|^2 = \rho_0(\mathbf{r})$$

### **2-2.8: Equações de Kohn-Sahm**

$$\mathbf{T}_S = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle$$

é o funcional adoptado da metodologia HF para calcular exactamente a energia cinética dos electrões do sistema de referência (apenas calcula a energia correspondente a N partículas sem carga) com a mesma densidade electrónica do estado fundamental que o sistema real de N partículas interactuantes. A energia cinética assim calculada difere obviamente da do sistema real pelo que Kohn e Sahm propuseram uma separação do funcional universal, com o objectivo de recuperar o máximo possível da energia cinética remanescente

$$\mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})] = \mathbf{T}_S[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{J}[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{E}_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$$

com a energia de troca-correlação definida por

$$\mathbf{E}_{XC}[\rho] = (\mathbf{T}[\rho] - \mathbf{T}_S[\rho]) + (\mathbf{E}_{ee}[\rho] - \mathbf{J}[\rho]) = \mathbf{T}_C[\rho] + \mathbf{E}_{ncl}[\rho].$$

A porção residual da energia cinética,  $\mathbf{T}_C[\rho]$ , é adicionada às contribuições electrostáticas não-clássicas e o funcional de troca-correlação inclui assim todas as contribuições desconhecidas à energia (na realidade o funcional inclui a correcção à auto-interacção, efeitos quânticos de troca e correlação e uma fracção da energia cinética). Derivado da relação entre as orbitais KS e a densidade, o funcional  $\mathbf{T}_S$  é presumivelmente um funcional da densidade, ainda que as orbitais KS e não a densidade se incluam neste funcional.

A questão a colocar agora é como definir as orbitais de Kohn-Sahm de modo a que o potencial  $\mathbf{V}_S$  origine um determinante de Slater cuja densidade electrónica correspondente seja a densidade electrónica do estado fundamental de um sistema real. Para solucionar o problema recorre-se à definição do funcional universal, da energia

cinética do sistema de referência e da densidade escrita em termos das orbitais KS:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})] &= \mathbf{T}_s[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{J}[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \mathbf{E}_{ne}[\rho(\mathbf{r})] \\
 &= \mathbf{T}_s[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \mathbf{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{V}_{ne} d\mathbf{r} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \\
 &\quad \mathbf{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \sum_i^N \int \sum_a^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i .
 \end{aligned}$$

Em seguida urge encontrar um conjunto de orbitais (sujeitas à ortonormalização) que minimizem a expressão anterior. Para tal define-se um funcional das N orbitais ocupadas

$$\Omega[\{\varphi_i\}] = \mathbf{E}[\rho] - \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

em que  $\varepsilon_{ij}$  são os multiplicadores de Lagrange associados à restrição da ortonormalização. Para que a energia seja um mínimo, é necessário que

$\delta\Omega[\{\varphi_i\}] = 0$  o que leva às equações

$$\hat{\mathbf{h}}_{ef} \varphi_i = \left( -\frac{1}{2} \Delta^2 + V_{ef} \right) \varphi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \varphi_j$$

com o potencial efectivo  $\mathbf{V}_{ef}$  equivalente ao potencial  $\mathbf{V}_s$  e o operador  $\hat{\mathbf{h}}_{ef}$  no papel de um operador Hamiltoniano mono-electrónico hermitiano, o que supõe  $\varepsilon_{ij}$  como uma matriz passível de diagonalização (a transformação unitária da matriz que possibilita a diagonalização deixa inalterados o determinante de Slater usado na construção da função de onda, a densidade electrónica construída com base nas orbitais KS e o operador  $\hat{\mathbf{h}}_{ef}$ ), obtendo-se assim as equações das orbitais canónicas de Kohn-Sahm [91-92]

$$\hat{h}_{ef} \varphi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef} \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

$$V_S = V_{ef}(r) = V_{XC}(r_1) + \int \frac{\rho(r_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 - \sum_a^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|}$$

Assim, conhecendo as parcelas da expressão anterior pode calcular-se o potencial a inserir no operador  $\hat{h}_{ef}$ , a partir do qual as orbitais KS são determinadas e, conseqüentemente a densidade electrónica do estado fundamental, que por sua vez permite o cálculo do valor da energia desse mesmo estado. O potencial efectivo  $V_{ef}$  depende da densidade por via do termo Coulombiano e a solução das equações de Kohn-Sahm monoeléctricas passa por um procedimento iterativo, auto-consistente (à semelhança do modelo HF; similarmente ainda, as orbitais KS são expandidas em orbitais “atómicas”, retiradas dum conjunto de base de funções). Aqui, o problema manifesta-se na forma do funcional  $V_{XC}$ , resultante da energia de troca-correlação e totalmente desconhecido (assim como a energia correspondente). Este potencial é geralmente escrito como

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}.$$

Uma vez mais, caso o potencial ou a energia de troca-correlação fossem conhecidos, as equações de Kohn-Sahm forneceriam a energia correcta do sistema, ou seja, o valor esperado do Hamiltoniano aplicado à equação de Schrödinger, pois o formalismo de Kohn-Sahm, como apresentado até agora, não contém uma única aproximação, sendo portanto exacto (a aproximação surge da necessidade de mimetizar a energia de troca-correlação e, conseqüentemente, o potencial que lhe corresponde).

### **2-2.9: A abordagem de Kohn-Sahm: outras considerações**

Em primeira instância há a considerar que o potencial efectivo  $V_S$  é um potencial local, apenas dependente duma única variável espacial  $r$ , e não do valor de  $V_{ef}$  noutras regiões do espaço; para mais, dada a equivalência entre  $V_S$  e  $V_{ef}$ , o potencial  $V_{XC}$  é ele próprio local (contrariamente ao operador de troca no modelo HF,  $K_{ij}$ , dependente do valor da orbital  $\chi_i$  em todo o espaço devido à permuta das coordenadas electrónicas), o que resulta numa maior simplicidade das equações de Kohn-Sahm face à aproximação de Hartree-Fock ainda que, para resolver exactamente as equações KS seja necessário conhecer exactamente a forma do potencial de troca-correlação, cuja dificuldade inerente equivale à da resolução exacta da equação de Schrödinger.

Adicionalmente, embora ambas as expressões sejam bastante similares e a sua interpretação, à partida, também o seja, existem diferenças consideráveis entre a energia de troca-correlação definida pelos métodos de Hartree-Fock e Kohn-Sahm. Particularmente, no modelo HF, a energia de correlação surge da diferença entre a energia computada pelo modelo e a energia real do sistema (dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, sem a inclusão de efeitos relativistas) e a energia de troca provém da interacção entre a distribuição de carga do estado fundamental ( $\rho_0^{HF}$ ) e o correspondente buraco de Fermi. A diferença entre ambos os modelos advém do facto da densidade electrónica do estado fundamental na teoria de Hartree-Fock (o quadrado das orbitais de Fock) não corresponder à densidade exacta, contrariamente ao modelo de Kohn-Sahm, cuja densidade electrónica é, inerentemente à sua construção, a densidade exacta do estado fundamental; como consequência, não só a energia de

correlação obtida segundo o modelo KS é menor que a obtida com recurso ao modelo HF, como no modelo KS a energia de correlação é simplesmente a diferença entre o buraco de troca-correlação e o buraco de troca, enquanto na metodologia HF é necessário um termo que corrija a densidade por forma a calcular o buraco de correlação. Quando a densidade obtida através das orbitais de Fock se assemelha à densidade real, a diferença nas energias de troca e correlação entre os dois modelos não é acentuada, mas tende a aumentar com o desvio da densidade de HF relativamente à exacta. Como tal, a energia de correlação no modelo de Hartree-Fock, estimada com recurso à densidade electrónica resultante da aproximação ao determinante de Slater único, inclui contribuições da atracção núcleo-electrão, repulsão Coulombiana e energia cinética.

Embora a possibilidade duma interpretação física das orbitais KS esteja ainda envolta em alguma controvérsia, de certo modo estas encontram-se mais próximas da “realidade” que as orbitais HF: não só a soma dos seus quadrados equivale à densidade electrónica exacta do estado fundamental, como incluem todos os efeitos quânticos e estão associadas a um potencial monoelectrónico efectivo; as orbitais HF, por outro lado, não possibilitam o cálculo da densidade, nem tão só incluem a correlação electrónica. Por outro lado, uma vez que o determinante de Slater construído a partir das orbitais KS não pode sequer ser considerado uma aproximação à função de onda real multielectrónica, não existe equivalente ao teorema de Koopman na teoria DFT, pelo que a energia de ionização de um electrão num nível energético traduzido por uma orbital KS não pode ser livremente comparada ao valor próprio do operador  $\hat{h}_{ef}$  aplicado a essa orbital. Em virtude do decaimento assintótico manifestado pela densidade

$$\rho(r) \propto \exp[-2(2I|r|)^{1/2}],$$

o valor da energia da HOMO KS iguala o simétrico da energia de ionização exacta de um electrão nessa orbital; no entanto, tal é válido apenas no caso do potencial  $V_{XC}$  ser exacto, caso que, como foi dito, está no âmbito do inconcretizável. Outra divergência entre o método HF e o método DFT é que no primeiro a energia das orbitais virtuais equivale à adição dum electrão aos  $N$  existentes – no segundo, a energia das orbitais é considerada no âmbito de  $N-1$  electrões, pelo que corresponde à excitação dum electrão dos  $N$  existentes; conseqüentemente, o *gap* HOMO-LUMO é inferior no modelo DFT face ao HF. Relativamente ao uso de um único determinante de Slater, assinala-se o facto de, na metodologia KS, problemas tipicamente associados ao determinante único no modelo HF, tais como a descrição correcta da dissociação da molécula de Hidrogénio, não se colocam (apenas quando conhecido o funcional de troca-correlação exacto). Tal implica uma diferença assinalável entre as orbitais KS e HF, como aliás foi já mencionado. Por vezes é no entanto necessário recorrer a um conjunto de um pequeno número de determinantes de Slater para a descrição correcta do sistema, com o peso de cada determinante determinado pelo princípio variacional, por forma a traduzir a densidade correctamente.

Similarmente ao modelo RHF, o potencial efectivo  $V_{ef}$  não procede à distinção espacial do spin dos electrões (a menos que se considere um campo magnético externo ou efeitos de spin nuclear [93]), pelo que num sistema com número par de electrões as orbitais KS ocorrem em pares degenerados, cuja função espacial é a mesma. Como a quantidade de interesse é a densidade total,  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) + \rho_{\beta}(\mathbf{r})$  [93], não é necessária qualquer informação acerca do spin de cada electrão, pelo que a metodologia permanece inalterada face à existência ou inexistência de multiplicidade. No entanto, no que

respeita à extracção de informação válida a partir deste modelo, é comum empregar funcionais que dependam da densidade de spins individuais (funcionais inicialmente adoptados para a discussão de instabilidades magnéticas em metais [94]) no que respeita a sistemas open-shell (denominação inglesa para sistemas com número ímpar de electrões); os funcionais de troca-correlação construídos segundo esta distinção traduzem frequentemente melhor as propriedades deste tipo de sistemas que os funcionais análogos independentes do spin. Diversos estudos afirmam [91] que o método UKS (Unrestricted Kohn-Sahm, em inglês no original) quando aplicado, por exemplo, ao problema recorrente da dissociação da molécula  $H_2$ , permite calcular a energia correctamente, ao passo que a descrição das densidades de spin no limite da dissociação é incorrecta (o método RKS origina, pelo contrário, a densidade correcta e energia incorrecta).

O problema da quebra de simetria [91], ou seja, o facto da simetria nuclear ser maior que a simetria da função de onda (no modelo DFT considera-se para este efeito uma função de onda hipotética construída a partir do determinante de Slater para o sistema de referência) devido à função de onda com a simetria nuclear corresponder a um mínimo local ou a um ponto de sela, ocorre a uma maior separação internuclear no modelo KS que no modelo HF (a densidade dependente do spin descreve a curva de energia potencial correctamente numa maior gama de valores de separação internuclear que o modelo UHF); a quebra de simetria é facilmente visualizada pelo desvio das curvas de energia potencial (para a dissociação de  $H_2$ ) entre o método restrito e não-restrito (o ponto onde ocorre este desvio é chamado ponto de instabilidade). Ainda assim, é por vezes necessária a ocorrência de quebra na simetria para a descrição correcta da dissociação.

A contaminação de spin (o valor esperado do operador  $\mathbf{S}$ ,  $\langle \mathbf{S}^2 \rangle$ ), frequentemente usado para exprimir a “quantidade” de contaminação de spin presente no determinante de Slater é comparado ao valor teórico  $S_z(S_z+1)$  - singlete:  $S_z=0$ , duplete:  $S_z=1/2$ , tripleto:  $S_z=1$  - para um estado de spin puro; quanto maior o desvio, maior a contaminação de spin) não ocorre significativamente no modelo KS (a razão aparente é o facto do funcional de troca-correlação ser local, em oposição ao operador  $\mathbf{K}_{ij}$  do modelo HF, não-local). No entanto, segundo alguns autores, determinantes KS que não manifestem contaminação de spin são inadequados (em princípio apenas para sistemas em que o valor de  $\langle \mathbf{S}^2 \rangle$  não se afaste consideravelmente do valor teórico): em sistemas open-shell a densidade de spin correspondente ao spin do electrão desemparelhado é forçosamente maior em algumas regiões do sistema (polarização de spin) e a correcção da contaminação de spin recorrendo, por exemplo, a métodos de projecção, não resulta no cálculo mais exacto da energia, ocorrendo por vezes a perda de exactidão face ao sistema contaminado [91,94].

### **2-2.10: Funcionais de troca-correlação: a conexão adiabática**

A pedra basilar do modelo DFT é o funcional de troca-correlação. Infelizmente, não só o funcional é desconhecido como se ignora uma forma plausível de melhorar os funcionais existentes de modo a que se aproximem do funcional “real”; conseqüentemente, todos os funcionais actualmente empregues na representação da energia de troca-correlação foram desenvolvidos por ajuste a propriedades conhecidas de um ou mais sistemas, pelo que apenas a

comparação com dados empíricos (ou com procedimentos computacionais altamente elaborados) permite avaliar até que ponto descrevem os sistemas reais (geralmente, para fins comparativos utiliza-se a base de dados termoquímicos G2, originalmente compilada por Curtiss e colaboradores; a precisão alvo, chamada precisão química é de 2-4kcal/mol). No entanto, conhecem-se algumas directrizes que devem ser seguidas na construção de qualquer funcional DFT, nomeadamente a soma dos buracos de troca-correlação para obter o buraco total, o “pico” do buraco de correlação quando a distância entre dois electrões tende a zero, propriedades assintóticas dos potenciais de troca-correlação e algumas mais, se bem que o cumprimento de tais directrizes não proporcione obrigatoriamente um funcional mais adequado (na verdade alguns dos melhores funcionais disponíveis desrespeitam a maioria destes pré-requisitos). A tentativa e erro é a palavra de ordem.

Como visto anteriormente, o funcional de troca correlação assume a forma

$$\mathbf{E}_{XC}[\rho] = (\mathbf{T}[\rho] - \mathbf{T}_s[\rho]) + (\mathbf{E}_{ee}[\rho] - \mathbf{J}[\rho]) = \mathbf{T}_C[\rho] + \mathbf{E}_{ncl}[\rho].$$

A contribuição não-clássica ao potencial devido à interacção electrónica está incluída nas funções dos buracos de troca e correlação ( $h_{xc}(r_1, r_2) = h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(r_1, r_2) + h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(r_1, r_2)$ ), pelo que o termo  $\mathbf{T}_C[\rho]$  está concertiza relacionado com as expressões dos buracos correspondentes. De modo a relacionar  $\mathbf{E}_{XC}$  com  $h_{xc}$ , procede-se a uma conexão entre o sistema de referência de partículas independentes e o sistema de electrões interactuantes, com recurso a um factor associado à força da interacção electrónica,  $\lambda$  (não confundir, nesta secção, com o comprimento de onda)

$$\mathbf{H}^\lambda = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{ext}^\lambda + \lambda \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad 0 < \lambda < 1$$

de modo a que, para cada  $\lambda$ , o potencial externo seja ajustado para que a densidade iguale a densidade do sistema real de partículas interactuantes. A densidade é independente do valor de  $\lambda$ ; para  $\lambda=0$  obtém-se o Hamiltoniano do sistema de referência e  $\mathbf{V}_{\text{ext}}^\lambda = \mathbf{V}_S$ , para  $\lambda=1$  o Hamiltoniano do sistema real e

$$\mathbf{V}_{\text{ext}}^\lambda = \mathbf{V}_{\text{ef}} = \mathbf{V}_{\text{XC}}(r_1) + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 - \sum_a^M \frac{Z_a}{|r_1 - R_a|},$$

pelo que ambos os extremos estão interligados por uma infinidade de estados parcialmente interactuantes. A este procedimento apelida-se de conexão adiabática e a energia por ele obtida para o sistema plenamente interactuante ( $\lambda=1$ ) é dada por

$$E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = \int dE_\lambda$$

$$E_{\lambda=1} = \int dE_\lambda + E_{\lambda=0}.$$

Uma expressão para  $dE_\lambda$  surge da variação da energia total  $E_\lambda$  com a variação infinitesimal do factor de acoplamento de força  $\lambda$ ; esta energia é o valor esperado do Hamiltoniano correspondente

$$d\mathbf{H}^\lambda = d\mathbf{V}_{\text{ext}}^\lambda + d\lambda \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|},$$

salientando que o termo responsável pela energia cinética não depende de  $\lambda$ . Recordando que

$$E_{\text{ee}} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)h_{\text{XC}}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2,$$

$$E_{\text{ne}}[\rho_0] = \int \rho_0(r) V_{\text{ne}} dr$$

obtém-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} dE_\lambda = & \int \rho(r) dV_{\text{ext}}^\lambda dr + \frac{1}{2} d\lambda \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \\ & + \frac{1}{2} d\lambda \iint \frac{\rho(r_1)h_{\text{XC}}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \end{aligned}$$

donde vem que (recorrendo à independência da densidade face a  $\lambda$ )

$$E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} = \int \rho(r) [V_{ext}^{\lambda=1} - V_{ext}^{\lambda=0}] dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \\ + \frac{1}{2} \iint \int_0^1 \frac{\rho(r_1)h_{XC}^{\lambda}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 d\lambda.$$

Considerando  $V_{ext}^{\lambda=0} = V_S$ ,  $V_{ext}^{\lambda=1} = V_{ef}$ ,  $E_{\lambda=0} = T_S + \int \rho(r)V_S dr$  e definindo o buraco de troca-correlação integrado à constante de acoplamento de força

$$h'_{XC}(r_1, r_2) = \int_0^1 h_{XC}^{\lambda}(r_1, r_2) d\lambda$$

pode deduzir-se a expressão para a energia do sistema real de N partículas interactuantes

$$E_{\lambda=1} = T_S + \int \rho(r)V_{ef} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \\ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)h'_{XC}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \\ \mathbf{E}_{XC} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)h'_{XC}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 ;$$

simultaneamente

$$E = T + \int \rho(r)V_{ef} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)h_{XC}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

dá a energia total do sistema correlacionado, em que  $T$  é a energia cinética exacta dos electrões interactuantes e  $T_C$  foi transferida para o buraco de troca-correlação, sem qualquer alteração nas propriedades formais deste, aplicáveis igualmente a  $h'_{XC}$ .

### **2-2.11: A transposição buracos - funcionais**

A análise dos buracos de troca-correlação emergentes dum qualquer funcional de troca-correlação adoptado é fulcral na determinação da qualidade do dito funcional. A separação do buraco de troca-correlação total em buraco de Fermi (troca) e Coulomb (correlação) permitiu salvaguardar as propriedades intrínsecas de cada um. O buraco de Fermi, por exemplo, foi identificado como uma quantidade sempre negativa cujo valor da integração em todo o espaço iguala uma carga electrónica (-1) e assume o valor  $-\rho(r_1)$  quando  $r_2 \rightarrow r_1$ ; neste caso, quanto maior a “profundidade” do buraco, menor a sua extensão, ou seja, mais localizado fica em torno do electrão de referência  $r_1$ . O buraco de Coulomb, por outro lado, é integrável ao valor zero, tendo obviamente componentes positivas e negativas, e corresponde à maior contribuição para o buraco total. As funções que representam os buracos exactamente são algo complicadas, existindo alguma dificuldade em expressar a forma (altamente assimétrica) dos buracos com uma função aproximada (a função de cada buraco depende de seis coordenadas, dado depender de dois electrões). No entanto, a função do buraco integrado ( $h'_{XC}$ ) apenas depende da distância entre quaisquer dois electrões (sonda e referência), não incorporando qualquer dependência da componente angular do buraco: torna-se assim bastante mais fácil de analisar e o buraco aproximado adquire uma simetria medianamente esférica em torno de cada electrão de referência.

### **2-2.12: Funcionais: aproximação ao gás de electrões uniforme**

A aproximação ao gás de electrões uniforme é o ponto de partida para sensivelmente todos os funcionais de troca-correlação actualmente em uso no modelo DFT. Assuma-se um sistema em que electrões se movem num campo positivo tal que a carga total do sistema seja nula. Quer o número de electrões quer o volume ocupado pelo gás (de electrões) são tidos como infinitos conquanto a densidade electrónica  $N/V$  seja finita e constante em todo o espaço abrangido (imagine-se um sistema metálico composto por um cristal de electrões de valência e núcleos positivamente carregados em que estes são afastados até à uniformidade da carga positiva; o modelo é bastante eficaz para metais simples, por exemplo o sódio, sendo correspondentemente mau no tratamento de moléculas comuns, em que a densidade electrónica varia de região para região [91]). A vantagem do uso deste modelo, não aparente à partida, é o facto do funcional de troca-correlação para um gás de electrões uniforme ser conhecido com um grau de precisão inalcançável para qualquer outro modelo. A escrita do funcional a empregar no modelo está sujeita ao princípio de que a energia de troca-correlação por partícula é ponderada pela probabilidade ( $\rho(r_1)$ ) de se encontrar um electrão na posição considerada  $r_1$ ; a escrita do funcional segundo este critério define a aproximação da densidade local, LDA na sigla inglesa, e o funcional é escrito na forma

$$\mathbf{E}_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho(r)) dr$$

em que  $\epsilon_{XC}$  é a energia de troca-correlação por partícula de um gás de electrões uniforme de densidade  $\rho(r)$  e pode ser separada nos componentes de troca e correlação

$$\epsilon_{XC}[\rho(r)] = \epsilon_X(\rho(r)) + \epsilon_C(\rho(r))$$

$$\epsilon_X[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(r)}{\pi}}.$$

O funcional de troca  $\epsilon_X$  é geralmente designado funcional de troca de Slater uma vez que iguala a forma do funcional apresentado por Slater para a representação da energia de troca no modelo HF; não é conhecida a forma explícita do funcional de correlação correspondente. Ainda assim, diversas propostas surgiram no intuito de apresentar expressões analíticas para o funcional de correlação, derivadas para os limites de alta e baixa densidade e interpoladas para os casos intermédios por métodos de Monte-Carlo. As fórmulas de interpolação mais conhecidas foram desenvolvidas por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) e Perdew e Wang (PW), estas últimas mais exactas. A escrita da densidade segundo os diferentes estados de spin (lembrando que o funcional exacto é independente do spin enquanto o potencial externo também o for)

$$\rho(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r)$$

permite uma descrição mais exacta das propriedades do sistema, especialmente para sistemas open-shell ou moléculas no limite de dissociação, e corresponde à aproximação de densidade de spin local, LSDA

$$\mathbf{E}_{XC}^{\text{LSDA}}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r)] dr.$$

Considerando a fórmula de Dirac

$$\mathbf{E}_X[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr, \quad C_x = \frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}},$$

obtém-se

$$\mathbf{E}_X^{\text{LSDA}}[\rho] = -\sqrt[3]{2} C_x \int (\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3})(r) dr$$

$$\epsilon_X^{\text{LSDA}} = -C_x f_1(\zeta) \rho^{1/3},$$

$$f_1(\zeta) = \frac{1}{2} [(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}]$$

$$\zeta = \frac{|\rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r)|}{\rho(r)},$$

em que  $\zeta$  é o factor de polarização de spin. A energia de correlação VWN é então

$$\varepsilon_C^{\text{VWN}}(\mathbf{r}_s, \zeta) = \varepsilon_C(\mathbf{r}_s, 0) + \varepsilon_a(\mathbf{r}_s) \frac{f_2(\zeta)}{f_2''(0)} (1-\zeta^4) + [\varepsilon_C(\mathbf{r}_s, 1) - \varepsilon_C(\mathbf{r}_s, 0)] f_2(\zeta) \zeta^4$$

$$f_2(\zeta) = \frac{f_1(\zeta) - 2}{\sqrt[3]{2} - 1}$$

As funções  $\varepsilon_C^{\text{VWN}}(\mathbf{r}_s, \zeta)$  e  $\varepsilon_a(\mathbf{r}_s)$  são parametrizadas (A,  $x_0$ , b e c são constantes da parametrização) segundo (VWN)

$$\varepsilon_{c/a}^{\text{VWN}}(x) = A \left( \ln \left( \frac{x^2}{X(x)} \right) + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left( \frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{bx_0}{X(x_0)} \ln \left[ \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \right] + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right)$$

$$x = (r_s)^{1/2}$$

$$X(x) = x^2 + bx + c$$

$$Q = \sqrt{4c - b^2}$$

e segundo (PW)

$$\varepsilon_{c/a}^{\text{PW}}(x) = -2ap(1 + \alpha x^2) \ln \left[ 1 + \frac{1}{[2a(\beta_1 x + \beta_2 r_s^2 + \beta_3 r_s^3 + \beta_4 r_s^4)]} \right],$$

com a,  $\alpha$  e  $\beta_{1,2,3,4}$  novamente no papel de parâmetros. O método LSDA é exacto sob a consideração de um gás de electrões uniforme (à excepção de diferenças respeitantes à interpolação); para sistemas reais (moleculares), subestima a energia de troca cerca de 10%, enquanto que a energia de correlação é sobrestimada por um factor de dois. No entanto, esta aproximação permite obter resultados comparavelmente fidedignos, próximos dos obtidos por HF, especialmente no caso de metais [91,93,94]. As razões implícitas à

melhoria dos resultados da aproximação LSD face ao esperado devem-se essencialmente à manutenção das propriedades inerentes ao buraco de troca-correlação real por parte do buraco aproximado pela teoria. Apesar desta concordância, o facto do buraco LSDA ignorar as componentes angulares (o buraco LSDA é esferossimétrico, o buraco real tem uma estrutura angular acentuada) do buraco real resulta na sobrestimação das energias de ligação (a energia é mais negativa) originadas pelo modelo. Na região entre dois átomos onde é passível de ocorrer uma ligação química o buraco LSDA assemelha-se ao buraco de troca real, mais isotrópico e simétrico que nos átomos separados; num átomo o buraco de troca real está mais localizado no núcleo, enquanto que o buraco de troca LSDA permanece localizado no electrão de referência. O buraco de troca é então mais adequado para a descrição de densidade electrónica algo homogénea de moléculas que para a descrição da variação da densidade electrónica em átomos (além de a precisão do buraco aproximado ser maior em regiões onde o electrão sonda está mais próximo do electrão referência; no sistema real de densidade heterogénea, o buraco LSDA assume uma “vizinhança” de electrões falaciosa), fortemente “concentrada” no núcleo em oposição à região de valência; a consequência é uma energia de troca excessivamente negativa nos sistemas moleculares, o que obriga a que a energia total seja também artificialmente mais negativa.

### **2-2.13: Funcionais: aproximação do gradiente generalizado**

De modo a melhorar o desempenho do modelo L(S)DA, o passo a dar é a quantificação das variações na densidade electrónica que tornam o modelo incorrecto ao exprimir a densidade como sendo

constante. A forma de incluir tais variações no modelo é definir a densidade segundo uma expansão de Taylor, em que o primeiro termo corresponde à aproximação de densidade local e o segundo termo implica a contabilização do gradiente da densidade, traduzindo assim as suas oscilações. O modelo considera um sistema em que a densidade, não uniforme, varia lentamente e a aproximação é denominada aproximação do gradiente expandido, GEA, com o funcional de troca-correlação correspondente dado na forma

$$\mathbf{E}_{XC}^{\text{GEA}}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \int \rho \varepsilon_{XC}(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}) dr + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{XC}^{\sigma, \sigma'}(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}) \frac{\nabla \rho_{\sigma} \nabla \rho_{\sigma'}}{\sqrt[3]{\rho_{\sigma}^2} \sqrt[3]{\rho_{\sigma'}^2}} dr$$

$\sigma$  e  $\sigma'$  denotam o estado de spin  $\alpha$  ou  $\beta$ . Apesar da melhoria esperada ser substancial, de facto o modelo GEA proporciona muitas das vezes resultados de precisão inferior ao modelo LSDA devido aos buracos associados ao funcional  $\mathbf{E}_{XC}^{\text{GGA}}$  não manifestarem já algumas das propriedades inerentes ao buraco real que ainda se encontravam presentes nos buracos LSDA (o sinal do buraco de Fermi sofre alterações, a separação do buraco total segundo a soma dos buracos de Fermi e Coulomb já não é possível, etc). Particularmente, a dependência da extensão do buraco “on-top” (em inglês no original [91], assim é denominado o buraco total no caso particular de  $r_1 = r_2$ ) com a sua profundidade é perdida, pelo que a forma dos buracos e a energia calculada através deles padecem de erros consideráveis.

A correcção imposta ao método GEA implica desconsiderar todas as propriedades dos buracos que não espelhem as dos buracos do sistema real: no caso de se verificarem regiões em que o buraco de troca é positivo, as contribuições correspondentes à energia são anuladas; simultaneamente os buracos são “moldados” de forma a que o integral do buraco de Fermi iguale uma carga electrónica e o de

Coulomb zero. O modelo é apelidado aproximação do gradiente generalizado, GGA, e os funcionais adoptam a forma geral

$$\mathbf{E}_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dr,$$

com várias expressões disponíveis para  $f$ , incluindo funcionais semi-empíricos com parâmetros de ajuste a dados experimentais; geralmente separa-se o funcional nos seus componentes de troca e de correlação, derivando-se expressões adequadas para cada um dos termos. É comum escrever o funcional de troca (o funcional de troca-correlação é a soma de ambos os funcionais) segundo

$$\mathbf{E}_X^{GGA} = \mathbf{E}_X^{LDA} - \sum_\sigma \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(r) dr$$

Em que o argumento de  $F$  é o gradiente de densidade reduzida

$$s_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}},$$

interpretado como um parâmetro local de heterogeneidade da densidade, assumindo valores elevados não apenas para gradientes elevados como também para densidades reduzidas (é portanto adequado para a descrição das regiões mais distantes do núcleo, como a região de valência); na aproximação de um gás de electrões uniforme,  $s_\sigma = 0$ . A dependência de  $s_\sigma$  com  $\rho_\sigma^{4/3}$  torna este gradiente adimensional, uma vez que a densidade tem  $r^{-3}$  dimensões e o seu gradiente  $r^{-4}$ : a densidade elevada a 4/3 tem assim dimensionalidade igual a -4, que anula a do gradiente e confere dimensionalidade zero ao gradiente de densidade reduzida.

Um funcional de troca que encontrou aplicação no presente trabalho (incluído no funcional híbrido realmente utilizado B3LYP [95-98], abaixo mencionado) é o funcional conhecido por B88, desenvolvido por Becke; a forma geral é a definida para  $\mathbf{E}_X^{GGA}$  com

$$F^{\text{B88}} = \frac{\beta s_{\sigma}^2}{1 + 6\beta s_{\sigma} \sinh^{-1} s_{\sigma}}.$$

O valor de  $\beta$  foi ajustado por mínimos quadrados à energia de troca exacta dos gases nobres e assume o valor 0,0042.

Os funcionais de correlação GGA têm geralmente formas bastante complexas cuja análise sob conceitos químicos ou físicos se revela geralmente infrutífera. O funcional de troca incluso no funcional B3LYP foi desenvolvido por Lee, Yang e Parr e tem a forma

$$\varepsilon_C^{\text{LYP}} = \frac{-4a(\rho_{\alpha}\rho_{\beta})}{\rho^2(1+d\rho^{-1/3})} - abw \left[ \frac{\rho_{\alpha}\rho_{\beta}}{18} \left[ 144(2)^{2/3} C_F (\rho_{\alpha}^{8/3} + \rho_{\beta}^{8/3}) + (47-7\delta) |\nabla\rho|^2 - \right. \right. \\ \left. \left. - (45-\delta)(|\nabla\rho_{\sigma}|^2 + |\nabla\rho_{\beta}|^2) + \frac{2}{\rho} (11-\delta)(\rho_{\sigma} |\nabla\rho_{\sigma}|^2 + \rho_{\beta} |\nabla\rho_{\beta}|^2) \right] + \right. \\ \left. + \frac{2}{3} \rho^2 (|\nabla\rho_{\alpha}|^2 + |\nabla\rho_{\beta}|^2 + |\nabla\rho|^2) - (\rho_{\alpha}^2 |\nabla\rho_{\beta}|^2 + \rho_{\beta}^2 |\nabla\rho_{\alpha}|^2) \right]$$

$$w = \frac{e^{-c\rho^{-1/3}}}{\rho^{14/3} (1+d\rho^{-1/3})}$$

$$\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}},$$

em que os parâmetros a, b, c e d são determinados por ajuste a uma expressão para a energia de correlação do átomo de hélio obtida através duma função de onda em que os efeitos de correlação estão contabilizados; este funcional apenas contém um parâmetro empírico. Salienta-se que o funcional LYP não inclui correlação de spins paralelos quando todos os spins estão alinhados[91,93,94].

### **2-2.14: Funcionais híbridos: o funcional B3LYP**

A energia de troca é a maior parcela da contribuição de troca-correlação para a energia total além da sua expressão quando associada a um determinante de Slater (no caso improvável das orbitais de Kohn-Sahm serem idênticas às de Hartree-Fock, a energia correspondente é a duma função de onda de N partículas independentes) ser conhecida. A escolha de calcular a energia de troca exactamente a partir da expressão

$$E_X = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)h_{XC}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

e calcular a energia de correlação através dum funcional aproximado surge como óbvia. Infelizmente os resultados obtidos, embora animadores quando aplicados a sistemas atómicos, são de qualidade muito inferior aos obtidos por métodos GGA em sistemas moleculares. A comparação com a base de dados G2 revela um erro de 5-7kcal/mol para os métodos GGA, enquanto que a inclusão da energia de troca exacta com base no determinante de Slater origina erros na ordem de 37kcal/mol. O erro é compreensível ao lembrar as propriedades dos buracos de troca e correlação. O buraco de troca (na molécula de H<sub>2</sub>) é deslocalizado sobre toda a molécula, independentemente da posição do electrão de referência e corresponde, em termos absolutos, ao retirar de meio electrão das vizinhanças de cada núcleo (o integral sobre todo o espaço corresponde à carga de um electrão); o buraco total é, pelo contrário, relativamente localizado, em especial para distâncias internucleares elevadas, devido à contribuição do buraco de correlação na soma  $h_{XC}=h_X+h_C$ . Para uma representação eficaz do buraco total, é necessário que ao buraco de troca deslocalizado sobre toda a molécula

seja adicionado o buraco de correlação, igualmente deslocalizado mas negativo no núcleo onde o electrão de referência se localiza e positivo no outro. A divisão da energia de troca-correlação, assim como a divisão do buraco correspondente, não tem rigor físico apreciável, devendo considerar-se apenas o buraco/energia total (a separação em buracos de troca e de correlação surge do recurso a um sistema de referência, o determinante de Slater). Deste modo, é inútil empregar a expressão exacta para um dos buracos a menos que a do outro tenha exactidão equiparável (os buracos aproximados usados nos funcionais são locais, os exactos deslocalizados), por outras palavras, apenas a forma resultante da soma de ambos os buracos e consequente anulação (em maior ou menor extensão) da sua localização no núcleo do electrão de referência é indicadora da qualidade do funcional total de troca-correlação. A escolha recairá então não no óbvio mas no mais coerente.

Nesta linha de pensamento, com recurso à conexão adiabática, Becke expôs o seguinte raciocínio: a energia de correlação no modelo Kohn-Sahm é calculada a partir do buraco de troca-correlação integrado à constante de acoplamento de força,  $h'_{XC}$

$$\mathbf{E}_{XC} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) h'_{XC}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

ou, expressa de forma equivalente

$$\mathbf{E}_{XC} = \int_0^1 E_{ncl}^\lambda d\lambda .$$

Quando  $\lambda=0$  (sistema de partículas independentes) o único componente incluído em  $E_{ncl}^\lambda$  é a energia relacionada com efeitos de troca devidos ao princípio de Pauli; deste modo, a única contribuição à energia de troca-correlação corresponde à energia de troca dum determinante de Slater, que pode ser calculada exactamente uma vez

conhecidas as orbitais KS. Quando  $\lambda=1$ , ocorrem também contribuições de correlação à energia de troca-correlação total dada pela expressão anterior que, não sendo conhecidas, podem ser razoavelmente aproximadas. Para calcular o integral é ainda necessário proceder à estimativa dos valores intermédios entre  $\lambda=0$  e  $\lambda=1$ ; a forma mais simples de consegui-lo é aproximar  $E_{\text{ncl}}^\lambda$  a uma função linear de  $\lambda$  tal que

$$\mathbf{E}_{\text{XC}}^{\text{HH}} = \frac{1}{2} \mathbf{E}_{\text{XC}}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} \mathbf{E}_{\text{XC}}^{\lambda=1}$$

A terminologia HH (half-and-half, metade por metade) remete para o peso ambivalente da energia de troca exacta do modelo de partículas independentes e da energia de troca-correlação segundo o método LSDA.

Em seguida procedeu-se à introdução de coeficientes semi-empíricos para o ajuste dos pesos de cada contribuição, modelo que ficou conhecido por B3 em que o funcional de correlação, desenvolvido por Perdew e Wang,  $\mathbf{E}_{\text{C}}^{\text{PW91}}$  assume a forma

$$\Delta \varepsilon_{\text{C}}^{\text{PW91}}[\rho] = \rho(H_0(t, r_s, \zeta) + H_1(t, r_s, \zeta))$$

$$H_0(t, r_s, \zeta) = b^{-1} f(\zeta)^3 \ln \left[ \frac{1 + a(t^2 + At^4)}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right]$$

$$H_1(t, r_s, \zeta) = \frac{16}{\pi} (3\pi^2)^{1/3} (C(\rho) - c) f(\zeta)^3 t^2 e^{\frac{dx^2}{f^2(\zeta)}}$$

com

$$f(\zeta) = \frac{1}{2} ((1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3})$$

$$t = \left( \frac{192}{\pi^2} \right)^{1/6} \frac{|\nabla \rho|}{2f(\zeta)\rho^{7/6}}$$

$$A = \frac{a}{\left( e^{\frac{-b\varepsilon_{\text{C}}(r_s, \zeta)}{f^3(\zeta)}} - 1 \right)}$$

$$C(\rho) = C_1 \frac{C_2 + C_3 r_s + C_4 r_s^2}{1 + C_5 r_s + C_6 r_s^2 + C_7 r_s^3}$$

$$x = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}$$

$$\epsilon_C(\mathbf{r}_S, \zeta) = \epsilon_{c/a}^{\text{PW91}}(r_s^{1/2}) = -2a' \rho (1 + \alpha r_s) \ln \left[ 1 + \frac{1}{2a' (\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{3/2})} \right]$$

$a'$ ,  $a$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $\beta_{1-4}$  e  $C_{1-4}$  são parâmetros de ajuste e o funcional B3 é

$$\mathbf{E}_{\text{XC}}^{\text{B3}} = \mathbf{E}_{\text{XC}}^{\text{LSDA}} + o(\mathbf{E}_{\text{XC}}^{\lambda=0} - \mathbf{E}_{\text{XC}}^{\text{LSDA}}) + p\mathbf{E}_{\text{X}}^{\text{B88}} + q\mathbf{E}_{\text{C}}^{\text{PW91}}.$$

Os coeficientes  $o$ ,  $p$  e  $q$  determinam as contribuições da energia de troca exacta, da correcção do gradiente à energia de troca e da correcção do gradiente à energia de correlação para a energia de troca-correlação e foram determinados para que as energias de atomização e ionização e afinidades de protão presentes na base de dados G2, bem como algumas energias totais, fossem reproduzidas correctamente, o que resultou nos valores 0.20, 0.72 e 0.81 para  $o$ ,  $p$  e  $q$  respectivamente (note-se o decréscimo do peso da contribuição da energia de troca exacta). A inserção destes três parâmetros permitiu uma aproximação acentuada aos valores encontrados na base de dados G2, com um erro na ordem das 2-3kcal/mol, bastante aceitável conquanto se recorde que os parâmetros  $o$ ,  $p$  e  $q$  foram ajustados aos dados desta mesma base [91-94].

Os funcionais que incorporam um cálculo exacto da energia de troca e o cálculo das energias de troca e correlação aproximadas com recurso a funcionais do género LSDA são geralmente chamados funcionais híbridos ou funcionais ACM (do inglês “Adiabatic Connection Method”). Um funcional híbrido muito usado actualmente parte duma alteração ao funcional B3 descrito anteriormente. Existem diversos dados relativos ao seu desempenho e o facto de ser

amplamente usado em diversos campos da investigação química torna-o apto à paralelização dos resultados (é inútil comparar dados obtidos com diferentes funcionais, pois as formas dos buracos de troca-correlação, as energias correspondentes e consequentes propriedades são obrigatoriamente diferentes). A alteração imposta ao funcional B3 é a substituição do funcional de correlação  $E_C^{PW91}$  pelo funcional LYP; a denominação resultante é B3LYP

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

$a = 0,20$ ,  $b = 0,72$  e  $c = 0,81$ .

### **2-2.15: DFT: considerações finais**

Embora diversos funcionais tenham sido desenvolvidos após o B3LYP, usado neste trabalho, poucos conseguiram uma melhoria significativa no desempenho do modelo. A determinação dos parâmetros, em particular o responsável pela inclusão da energia de troca exacta, bem como a construção de novos funcionais é geralmente ajustada a uma propriedade particular, ou conjunto de propriedades, pelo que a optimização dum funcional é sempre relativa a um grupo restrito de aplicações e raramente permite melhorias (na maioria das vezes implica retrocessos) noutras áreas. Para mais, é muitas vezes útil comparar resultados de cálculos sobre diferentes sistemas e, de modo a conseguí-lo, é necessário usar a mesma metodologia em todos os cálculos, o que no modelo DFT corresponde ao emprego do mesmo funcional e mesmo conjunto de base de funções (únicas variáveis no DFT). Assim, a popularidade do funcional B3LYP, aliada à boa concordância com os dados experimentais tabelados, é outro factor a considerar na escolha dum funcional de troca-correlação adequado.

### **2-3: TD-DFT**

Actualmente, a preferência quanto ao método computacional adequado para calcular as transições electrónicas para um qualquer estado excitado de uma molécula orgânica remete-se essencialmente a três formalismos: TD-DFT (Time Dependent-DFT, em inglês), CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field, sigla inglesa) e CIS (Configuration Interaction Single, em inglês). Cada método apresenta as suas vantagens e desvantagens e alguns estudos [99-101] foram efectuados com vista a clarificar qual dos métodos será mais adequado a determinado sistema. Neste trabalho, a escolha recaiu no TD-DFT, pela exactidão dos resultados obtidos e pelo (comparativamente) reduzido custo computacional dos cálculos [102,103]; o uso de solvatação, eficientemente implantado no método TD-DFT [104], é um requisito deste trabalho, tornando-se noutro ponto a favor da utilização deste método. No que respeita à utilização do TD-DFT pela comunidade científica, encontram-se inúmeras utilizações e aplicações deste método, das quais se referenciam aqui as relativas a sistemas orgânicos com transições estado fundamental-estado excitado a  $\lambda$  na região visível do espectro electromagnético [105-110].

Quanto ao formalismo apresentado nesta secção, apenas será dada relevância aos aspectos fundamentais do método; aspectos adicionais constam da bibliografia consultada [111-118].

Tal como no método DFT, o método TD-DFT parte duma correspondência unívoca entre a densidade de corrente e um potencial externo, ambos de dependência temporal, a qual resulta na correspondência entre a densidade electrónica e o potencial externo (teoremas TDKS, análogos aos teoremas KS anteriormente descritos),

de modo a que o valor esperado de qualquer operador é um funcional da densidade dependente do tempo e do estado inicial a  $t=0$ . Em seguida, escrevem-se as de equações Kohn-Sham dependentes do tempo para um sistema de electrões não-interactuantes

$$i \frac{\partial \varphi_j(r,t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{KS}[\rho](r,t) \right] \varphi_j(r,t)$$

cuja densidade (definida para igualar a do sistema real) é dada por

$$\rho(r,t) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r,t)|^2 .$$

Note-se que as orbitais  $\varphi$  nesta secção são as orbitais TDKS (Time-Dependent Kohn-Sahm) e não KS. O (único) potencial  $V_{KS}$  correspondente à densidade electrónica é

$$V_{KS}(r,t) = V_{ext}(r,t) + V_{HF}(r,t) + V_{xc}(r,t) \text{ em que}$$

$$V_{HF}(r,t) = \int \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} d^3 r' .$$

Dada uma aproximação ao potencial de troca-correlação (uma vez que será aplicado um regime perturbativo, este potencial apenas precisa de ser conhecido nas vizinhanças de  $t=0$ ) e submetendo o sistema no estado inicial a um campo eléctrico suficientemente fraco para que possa aplicar-se a teoria da perturbação, as equações TDKS podem ser propagadas no tempo obtendo assim o espectro de Absorção.

Começamos por escrever o potencial

$$V_{xc}[\rho_{GS} + \delta\rho](r,t) = V_{xc}[\rho_{GS}](r) + \int dt' \int f_{xc}[\rho_{GS}](r,r',t-t') \delta\rho(r',t') d^3 r'$$

com

$$f_{xc}[\rho_{GS}](r,r',t-t') = \left. \frac{\delta V_{xc}(r,t)}{\delta \rho(r',t')} \right|_{\rho=\rho_{GS}}$$

$\rho_{GS}$  é a densidade electrónica do estado fundamental e  $f_{xc}$  denomina-se o *kernel* de troca-correlação. Instaurando a susceptibilidade pontual (do inglês *point-wise*, no original [116])  $\sigma[\rho_{GS}](r,r',t-t')$  para os sistemas de partículas interactuantes e não-interactuantes (Kohn-Sham) como:

$$\delta\rho(r,t) = \int dt' \int \sigma[\rho_{GS}](r,r',t-t') \delta V_{ext}(r',t') d^3 r'$$

$$\delta\rho(r,t) = \int dt' \int \sigma_{KS}[\rho_{GS}](r,r',t-t') \times \{ \delta V_{ext}(r',t') + \delta V_{HF}(r',t') + \delta V_{xc}(r',t') \} d^3 r'$$

Igualando ambas e recorrendo à definição do *kernel* de troca-correlação obtém-se

$$\sigma(r,r',\omega) = \sigma_{KS}(r,r',\omega) + \int d^3 r_1 \int \sigma_{KS}(r,r_1,\omega) \left\{ \frac{1}{r_1 - r_2} + f_{xc}(r_1,r_2,\omega) \right\} \sigma(r_2,r',\omega),$$

notando a alteração do espaço definido em  $t$  para o espaço definido em  $\omega$  (frequência). Quando  $\omega$  atinge uma frequência de transição do sistema, a susceptibilidade pontual atinge um extremo, assim como a susceptibilidade pontual KS, para as excitações mono-electrónicas do sistema KS

$$\sigma_{KS}(r,r',\omega) = 2 \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_q \left\{ \frac{\xi_q(r) \xi_q^*(r')}{\omega - \omega_q + i\eta} - \frac{\xi_q^*(r) \xi_q(r')}{\omega + \omega_q - i\eta} \right\}$$

com

$$\omega_q = \varepsilon_a - \varepsilon_i \quad \text{e} \quad \xi_q(r) = \varphi_i^*(r) \varphi_a^*(r);$$

$\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_a$  são as energias das orbitais  $i$  (ocupada) e  $a$  (virtual).

Finalmente, os extremos assim calculados para o sistema KS são relacionados com a força do oscilador para as transições e, portanto, com a intensidade das bandas de Absorção. Uma outra formulação, adoptada pelo *software* utilizado neste trabalho, está publicada em [112].



## 2-4: PCM

Os resultados dos cálculos TD-DFT para os cromóforos podem ser comparados com resultados medidos experimentalmente, explorando a fidedignidade destes cálculos para a tarefa pretendida e obtendo assim uma estimativa de quão preciso será o cálculo efectuado sobre as estruturas dos complexos CMF. Além dos espectros experimentais dos cromóforos serem, na sua maioria, medidos em Metanol, várias vantagens surgem de calcular os espectros de Absorção UV-Vis com recurso a um modelo de solvatação [119,120]. Assim, os espectros TD-DFT calculados neste trabalho foram traçados em vácuo e em Metanol, estes últimos utilizando o modelo de solvatação PCM (Modelo do Contínuo Polarizável, sigla inglesa).

Este método trata o solvente como um contínuo desenhado pela conjugação da superfície de várias esferas centradas em cada átomo e definidas pelo raio das moléculas de solvente e pela sua constante dielétrica. As interações electrostáticas são calculadas entre as cargas parciais no soluto e a carga à superfície da cavidade na qual o soluto se encontra, definida como cargas pontuais centradas em cada esfera de solvatação. Os estudos [121,122] contêm uma descrição mais detalhada do modelo.

## **2-5: Procedimento**

O desenho e a pré-optimização da geometria das diferentes moléculas foi primeiramente realizada ao nível semi-empírico, com recurso ao modelo PM3 [123,124] disponível no programa Argus Lab [125]. Seguidamente a optimização das geometrias foi feita ao nível de teoria DFT/R-B3LYP/LANL2DZ e DFT/U-B3LYP/LANL2DZ (multipletos) com recurso ao programa Firefly [126], acompanhada dos cálculos da matriz Hessiana, segundo os mesmos trâmites. Os cálculos Single Point foram efectuados com o mesmo software, base de funções e funcional que as optimizações de geometria e os cálculos TD-DFT ao nível DFT/B3LYP/LANL2DZ+ PCM. A visualização das moléculas e orbitais foi executada através do programa Gabedit [127].



# *Discussão*



### 3-1: Cromóforos

#### 3-1.1: Optimização de Geometria, Cargas e Energias

A optimização da geometria dos cromóforos foi efectuada ao nível DFT/R-B3LYP/LANL2DZ (após uma optimização inicial ao nível PM3). No caso da Luteolina e Quercetina, a presença do grupo hidroxilo na posição 3' motivou a torção do ângulo entre os anéis B e C para um valor de 90° (devido à assimetria observada para estruturas planares com ângulos 0° ou 180° entre estes anéis), de forma a que a optimização não fosse sujeita a condicionamentos impostos pela estrutura obtida ao nível PM3. As estruturas obtidas foram sujeitas a análise vibracional ao mesmo nível de teoria, não se tendo verificado para os cromóforos a existência de quaisquer frequências imaginárias, assegurando que as geometrias aqui apresentadas correspondem a mínimos energéticos da PES. Os resultados deste cálculos são apresentados nas Tabelas 4 e 5, com ênfase na interpretação dos efeitos estruturais e electrónicos baseada na presença dos grupos –OH nas posições 3 e 3' (a amarelo destacam-se efeitos relacionados com a presença do grupo hidroxilo em posição 3, a azul com o grupo hidroxilo em posição 3' e a verde os efeitos de influência mista). Imagens das estruturas optimizadas estão expostas no Anexo A.

Tabela 4: Comprimento de Ligação (Å) nos cromóforos e ângulo diedro (°) entre os anéis B e C; a amarelo efeitos devidos ao 3'-OH, a azul devidos ao 3-OH, a verde efeito conjunto dos hidroxilos.

	Apigenina (A)	Luteolina (L)	Canferol (C)	Quercetina (Q)
<b>O1-C2</b>	1.396	1.395	1.405	1.405
<b>C2-C3</b>	1.373	1.374	1.381	1.380
<b>C3-C4</b>	1.450	1.450	1.453	1.455
<b>C4-C5</b>	1.460	1.459	1.440	1.440

Tabela 4: Comprimento de Ligação (Å) nos cromóforos e ângulo diedro (°) entre os anéis B e C (continuação); a amarelo efeitos devidos ao 3'-OH, a azul devidos ao 3-OH, a verde efeito conjunto dos hidroxilos.

	Apigenina (A)	Luteolina (L)	Canferol (C)	Quercetina (Q)
<b>C5-C6</b>	1.429	1.429	1.430	1.430
<b>C6-C7</b>	1.402	1.402	1.399	1.398
<b>C7-C8</b>	1.410	1.410	1.414	1.414
<b>C8-C9</b>	1.408	1.408	1.407	1.407
<b>C9-C10</b>	1.394	1.394	1.396	1.396
<b>C10-O1</b>	1.400	1.400	1.391	1.390
<b>C10-C5</b>	1.415	1.415	1.417	1.417
<b>C2-C1'</b>	1.472	1.472	1.464	1.466
<b>C1'-C2'</b>	1.419	1.420	1.423	1.420
<b>C2'-C3'</b>	1.397	1.393	1.398	1.396
<b>C3'-C4'</b>	1.410	1.417	1.408	1.413
<b>C4'-C5'</b>	1.409	1.401	1.411	1.402
<b>C5'-C6'</b>	1.402	1.403	1.400	1.402
<b>C6'-C1'</b>	1.415	1.415	1.419	1.419
<b>C4=O</b>	1.287	1.288	1.296	1.296
<b>C6-OH</b>	1.369	1.370	1.371	1.371
<b>C8-OH</b>	1.392	1.392	1.391	1.391
<b>C4'-OH</b>	1.393	1.384	1.395	1.404
<b>C3'-OH</b>	-	1.406	-	1.392
<b>C3-OH</b>	-	-	1.388	1.386
<b>C6O-H</b>	1.012	1.012	1.006	1.006
<b>C8O-H</b>	0.979	0.979	0.979	0.979
<b>C4'O-H</b>	0.979	0.983	0.979	0.977
<b>C3'O-H</b>	-	0.977	-	0.982
<b>C3O-H</b>	-	-	0.991	0.991
<b>C6OH-OC4</b>	1.695	1.697	1.753	1.755
<b>C3OH-OC4</b>	-	-	2.089	2.094
<b>Ângulo B-C</b>	0.605	0.070	0.184	0.107

Como pode observar-se, a variação dos comprimentos de ligação nos cromóforos é regulada pela presença de um (ou ambos, na Quercetina) dos hidroxilos em posição 3 ou 3'. Relacionada com o grupo 3-OH encontra-se a variação nos comprimentos de ligação no anel B, especialmente nas vizinhanças dos átomos O1 e C4; os

comprimentos de ligação associados ao hidroxilo em posição 6 (e, quando presente, ao hidroxilo em posição 3') demonstram igual influência da presença do grupo 3-OH, pelo que se verifica que os efeitos estruturais introduzidos por este grupo se manifestam essencialmente a nível local, alcançando ainda assim os grupos hidroxilo (salvo ao 8-OH, cujos comprimentos de ligação associados permanecem inalterados). No geral, o efeito da inclusão deste grupo (Canferol e Quercetina) manifesta-se pelo aumento dos comprimentos de ligação entre as posições 1 e 4 e pela diminuição do comprimento das ligações C4-C5, C10-O1 e C2-C1'. Quando presente, o comprimento da ligação C4'-OH também sofre um aumento com a presença do hidroxilo em posição 3.

Quanto ao grupo 3'-OH, as alterações estruturais associadas à sua presença incidem apenas nas vizinhanças da posição 4', resultando numa influência exclusivamente local deste grupo. O seu efeito apresenta uma redução no comprimento da ligação C4'-C5' e C4'-OH, com aumento generalizado do comprimento das restantes ligações em torno do átomo C4'.

Efeitos associados à inclusão de ambos os grupos na Quercetina manifestam-se destacadamente nas vizinhanças do hidroxilo em posição 4'; notoriamente, observa-se um aumento considerável da ligação C4'-OH face às três outras moléculas e um "compromisso" no comprimento da ligação C3'-C4', estabilizado num valor intermédio relativamente aos restantes cromóforos.

Como pode observar-se, todos os quatro cromóforos apresentam estruturas praticamente planares, com o maior desvio à planaridade correspondente à Apigenina e o menor à Luteolina. Os valores do

ângulo diedro B-C apontam para um efeito “planarizante” do 3’-OH mais relevante que o exercido pelo 3-OH.

Tabela 5: Cargas Parciais (Löwdin) nos cromóforos; a amarelo efeitos devidos ao 3’-OH, a azul devidos ao 3-OH, a verde efeito conjunto dos hidroxilos.

	Apigenina	Luteolina	Canferol	Quercetina
<b>C2</b>	0.156	0.156	0.127	0.127
<b>C3</b>	-0.199	-0.203	0.024	0.027
<b>C4</b>	0.153	0.152	0.126	0.127
<b>C5</b>	-0.155	-0.156	-0.150	-0.150
<b>C6</b>	0.141	0.141	0.143	0.143
<b>C7</b>	-0.218	-0.218	-0.217	-0.217
<b>C8</b>	0.120	0.120	0.122	0.122
<b>C9</b>	-0.191	-0.189	-0.188	-0.188
<b>C10</b>	0.141	0.141	0.145	0.146
<b>C1'</b>	-0.076	-0.063	-0.070	-0.053
<b>C2'</b>	-0.093	-0.149	-0.095	-0.119
<b>C3'</b>	-0.146	0.049	-0.151	0.068
<b>C4'</b>	0.096	0.082	0.094	0.052
<b>C5'</b>	-0.183	-0.136	-0.187	-0.171
<b>C6'</b>	-0.093	-0.107	-0.097	-0.119
<b>O1</b>	-0.188	-0.186	-0.181	-0.180
<b>O4</b>	-0.361	-0.363	-0.396	-0.394
<b>O6</b>	-0.340	-0.340	-0.334	-0.334
<b>O8</b>	-0.335	-0.334	-0.332	-0.332
<b>O3</b>	-	-	-0.341	-0.336
<b>O4'</b>	-0.338	-0.328	-0.341	-0.372
<b>O3'</b>	-	-0.376	-	-0.340
<b>Anel A+B</b>	-0.165	-0.165	-0.204	-0.187
<b>Anel C</b>	0.165	0.163	0.204	0.186

A análise da distribuição de cargas nos cromóforos depende, tal como anteriormente, da presença dos dois hidroxilos. Nomeadamente, na presença do 3-OH (Flavonóis), nota-se a diminuição acentuada da população atômica no átomo C3, apontando para uma deslocalização

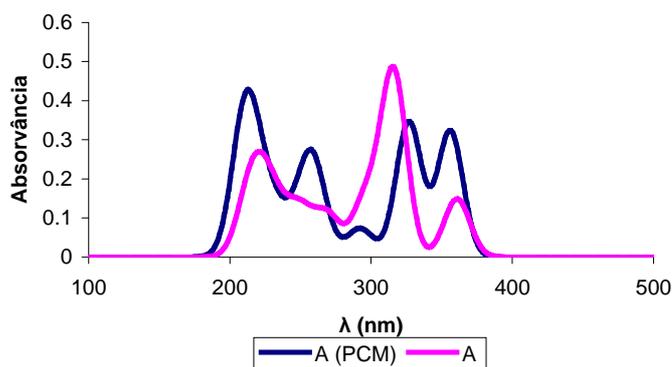
dos electrões  $\pi$  circundantes forçada pela repulsão electrónica derivada da introdução do hidroxilo; contrariamente, o Oxigénio em posição 4 vê a sua população aumentada, o que sugere uma correlação com o observado para o átomo C3. Em termos gerais, a presença do hidroxilo em posição 3 origina uma diminuição da carga parcial entre as posições 2 e 5 assim como nos Oxigénios nas posições 1, 6 e 8; ambos os Oxigénios das posições 4 e 4' manifestam um aumento na população atómica associado a este grupo.

Relativamente ao grupo 3'-OH, a sua presença exerce alterações evidentes na carga dos átomos C2' e C3', exibindo de novo um efeito concertado entre a diminuição da população no átomo C3' e consequente aumento na posição 2'. No cômputo geral, o 3'-OH exerce um efeito traduzível na diminuição das cargas dos átomos de Carbono constituintes do anel C (salvo C2' e C6').

Efeitos da presença simultânea dos hidroxilos nas posições 3 e 3' manifestam-se exclusivamente no anel C, com especial incidência nos átomos C1', C5' e O4' (em ambos os Carbonos mencionados, na Quercetina, a população atómica diminui; no Oxigénio aumenta). Quanto às cargas totais nos anéis, todos os cromóforos apresentam carga parcial ligeiramente negativa nos anéis A+B, compensada pela carga positiva no anel C, apontando para deslocalização electrónica entre estas regiões das moléculas. Verifica-se que esta distribuição de cargas é independente do ângulo entre os anéis, apresentando, no entanto, alguma dependência da presença do 3-OH.

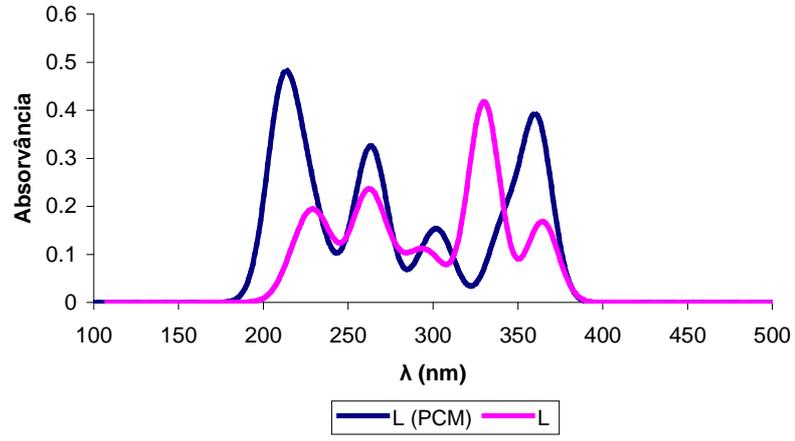
### **3-1.2: Transições Electrónicas –Espectros de Absorção UV-Vis**

Os espectros de Absorção UV-Vis dos cromóforos foram calculados de duas formas: com solvatação por Metanol através do modelo PCM e em vácuo (DFT/R-B3LYP/LANL2DZ+, em que os coeficientes das funções difusas para os átomos que não o Hidrogénio foram retirados de [128]). Além dos espectros, calcularam-se as forças de oscilador correspondentes às diversas transições, a energia associada e as orbitais entre as quais ocorre a transição. Os dados estão compilados na Figura 4 e Tabela 6 para as transições com energia mais baixa e maior força de oscilador (para a elaboração de cada espectro calcularam-se transições para 20 estados excitados).

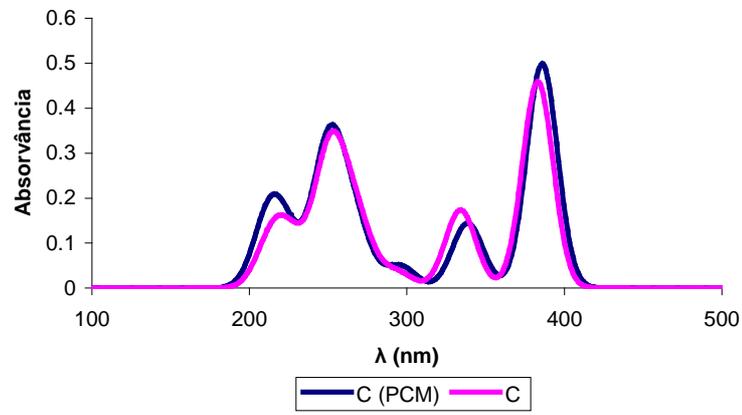


#### Apigenina

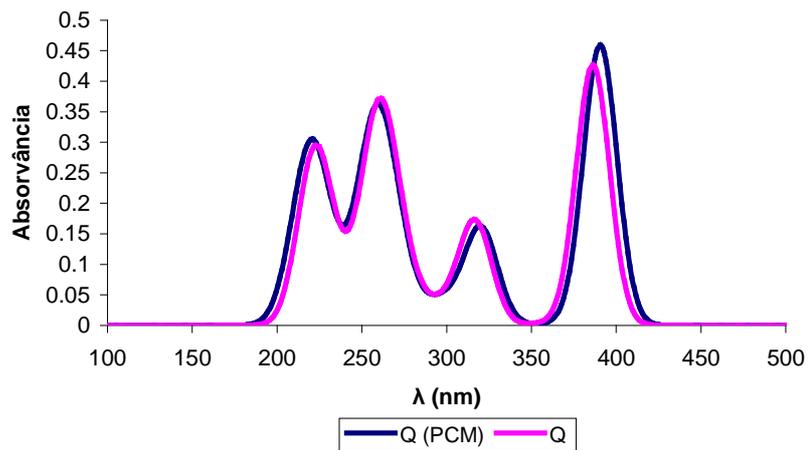
Figura 4: Espectros de Absorção UV-Vis dos cromóforos em vácuo e em Metanol.



Luteolina

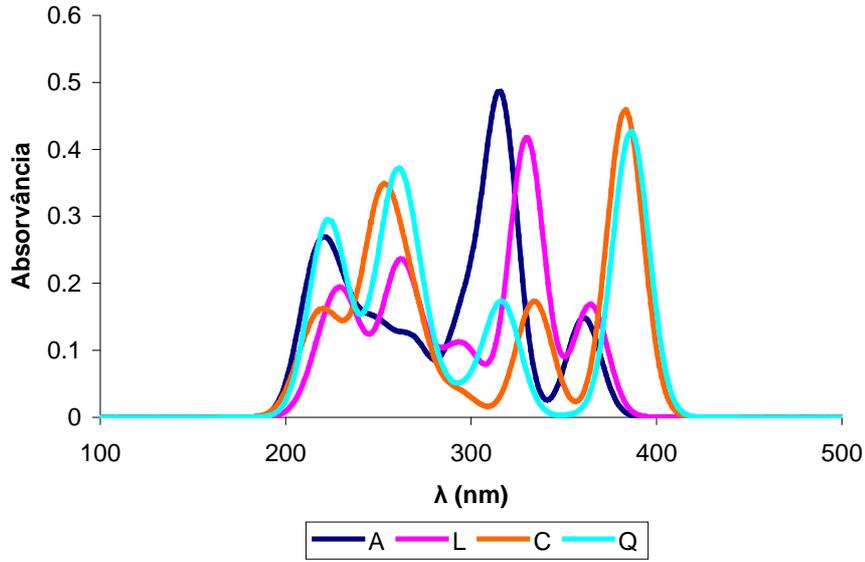


Canferol

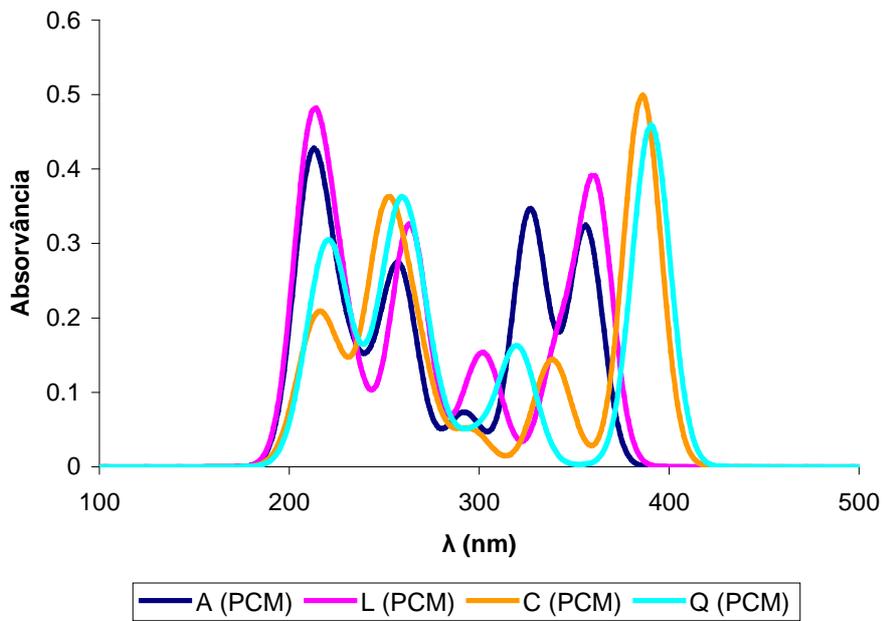


Quercetina

Figura 4: Espectros de Absorção UV-Vis dos cromóforos em vácuo e em Metanol (continuação).



Cromóforos (vácuo)



Cromóforos (Metanol)

Figura 4: Espectros de Absorção UV-Vis dos cromóforos em vácuo e em Metanol (continuação).

Tabela 6: Dados relativos ao espectro de Absorção UV-Vis dos cromóforos; dados experimentais entre parêntesis, retirados de [129,130].

<b>Apigenina (Metanol)</b>			
<b>Transição</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Energia (eV)</b>	<b>Força de Oscilador</b>
HOMO→LUMO	356.092(338)	3.482	0.322
HOMO-1→LUMO	326.782(298)	3.794	0.345
HOMO-1→LUMO+1	256.394(268)	4.836	0.205
HOMO-2→LUMO+3	212.76	5.828	0.139
<b>Apigenina (vácuo)</b>			
<b>Transição</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Energia (eV)</b>	<b>Força de Oscilador</b>
HOMO→LUMO	360.87	3.436	0.148
HOMO-1→LUMO	315.956	3.924	0.473
HOMO-2→LUMO+2	221.286	5.603	0.077
<b>Luteolina (Metanol)</b>			
<b>Transição</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Energia (eV)</b>	<b>Força de Oscilador</b>
HOMO→LUMO	361.101(352)	3.434	0.374
HOMO-3→LUMO	304.52(291)	4.071	0.112
HOMO-1→LUMO+1	262.212(267)	4.723	0.240
HOMO-6→LUMO	213.998(242)	5.794	0.149
<b>Luteolina (vácuo)</b>			
<b>Transição</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Energia (eV)</b>	<b>Força de Oscilador</b>
HOMO→LUMO	364.465	3.402	0.168
HOMO-1→LUMO	330.017	3.757	0.417
HOMO-1→LUMO+1	260.493	4.760	0.188
HOMO→LUMO+4	226.327	5.478	0.069
<b>Canferol (Metanol)</b>			
<b>Transição</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Energia (eV)</b>	<b>Força de Oscilador</b>
HOMO→LUMO	385.895(367)	3.213	0.500
HOMO-1→LUMO	338.570(325)	3.662	0.144
HOMO→LUMO+2	252.900(267)	4.903	0.076
HOMO-6→LUMO	216.547	5.726	0.054

Tabela 6: Dados relativos ao espectro de Absorção UV-Vis dos cromóforos; dados experimentais entre parêntesis, retirados de [129,130] (continuação).

Canferol (vácuo)			
Transi�o	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	383.129	3.236	0.459
HOMO-1→LUMO	334.135	3.711	0.173
HOMO→LUMO+2	255.548	4.852	0.093
HOMO-2→LUMO+1	224.854	5.514	0.048
Quercetina (Metanol)			
Transi�o	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	390.551(370)	3.175	0.459
HOMO-2→LUMO	320.034(300)	3.874	0.160
HOMO-1→LUMO+1	257.871(257)	4.808	0.260
HOMO-6→LUMO	218.976	5.662	0.099
Quercetina (vácuo)			
Transi�o	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	386.244	3.210	0.427
HOMO-2→LUMO	316.634	3.916	0.171
HOMO-4→LUMO+1	261.603	4.740	0.045
HOMO→LUMO+6	224.707	5.518	0.154

Em primeira instância, realça-se que as diferenças entre os espectros de Absor o solvatados e em vácuo são mínimas tanto para o Canferol como para a Quercetina (as maiores diferenças nos  $\lambda$  dos máximos de absor o são da ordem dos 10nm e 0.2eV); já para a Apigenina e Luteolina, as diferenças são assinaláveis (30nm; 0.8eV) entre ambos os espectros, ocorrendo inclusive nas orbitais entre as quais se d o as transi es (para os Flavonóis apenas as duas transi es mais energéticas reportadas exibem diferenças, ao nível das orbitais envolvidas, com inclusão de solvata o; para as Flavonas, observam-se discrepâncias nas três transi es mais energéticas reportadas). Curiosamente, quando comparados com valores medidos experimentalmente em Metanol, os  $\lambda$  correspondentes aos máximos de

Absorção são igualmente reproduzidos nas Flavonas com ou sem uso de solvatação, enquanto nos Flavonóis a solvatação aproxima ligeiramente estes valores dos medidos experimentalmente.

Comparando os espectros solvatados dos cromóforos entre si, verifica-se boa concordância entre os máximos de Absorção ( $\lambda$  e força do oscilador) das Flavonas e Flavonóis quando considerados separadamente, verificando-se um efeito possivelmente devido ao hidroxilo 3' na banda correspondente à 2ª transição menos energética. As diferenças entre estas duas famílias (derivadas da presença do 3'-OH) são mais acentuadas para ambas as transições menos energéticas, sendo estas diferenças de maior magnitude que as consideradas anteriormente (~25nm “inter-famílias” contra ~15nm “intra-famílias”). Quanto aos espectros em vácuo, a tendência acima descrita mantém-se para os  $\lambda$ , tanto para a influência do grupo 3'-OH como do grupo 3'-OH, salvo a existência de um “ombro” no espectro da Apigenina onde podem ser observadas bandas nos outros compostos; relativamente às forças do oscilador, a sua magnitude varia significativamente entre Flavonas e Flavonóis (inclusão do hidroxilo em posição 3), especialmente nas bandas das duas transições de  $\lambda$  mais elevado. Destacam-se os efeitos ipsocrômico (Flavonas) e batocrômico (Flavonóis) observados por inclusão de solvatação.

### **3-1.3: Transições Electrónicas – Orbitais**

Nas figuras seguintes (Figuras 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) inclui-se a representação das orbitais envolvidas em cada transição (traçadas para 99% de probabilidade); para cada estado apenas foi considerada a única orbital com contribuição (maioritária) superior a 80%.

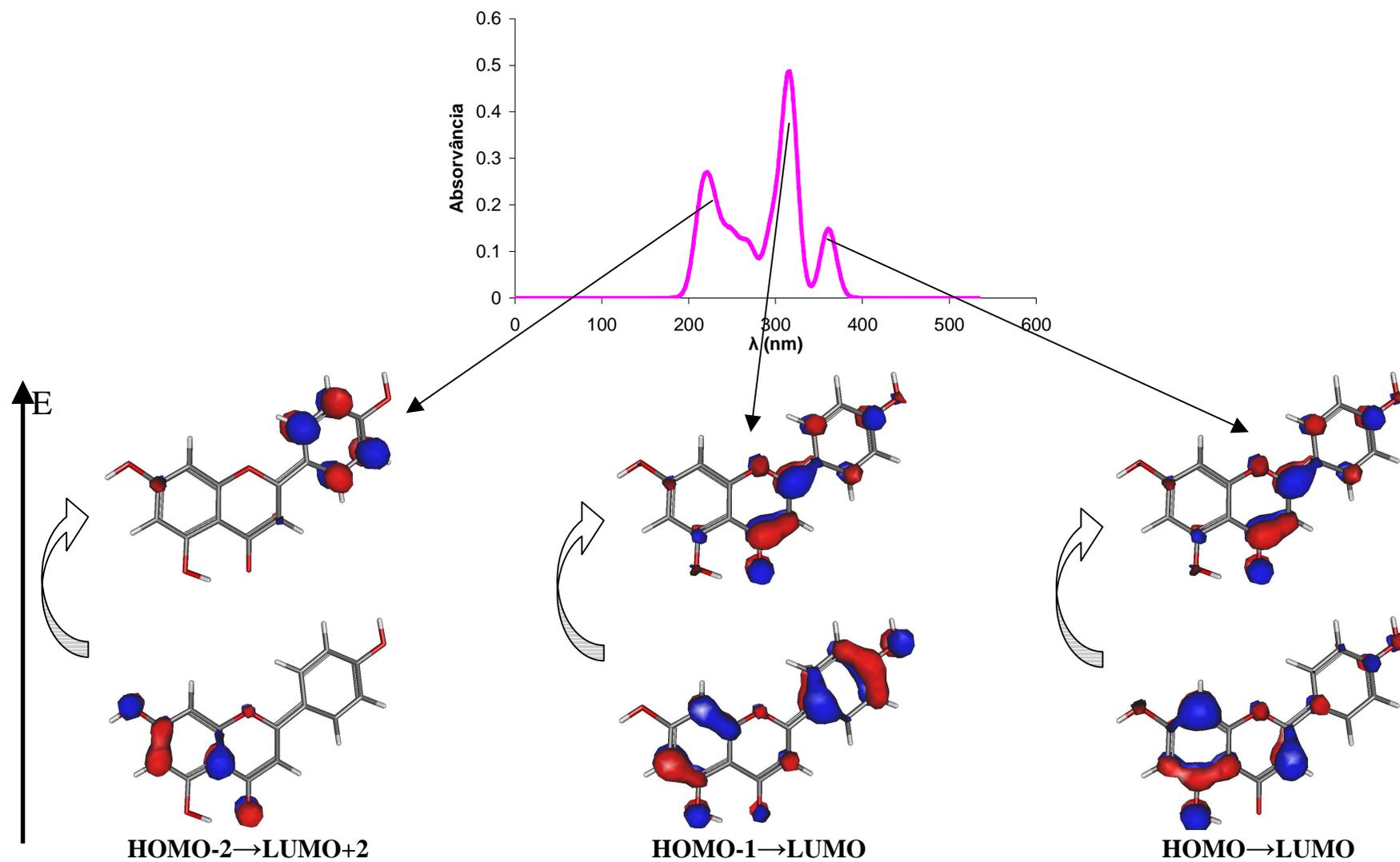


Figura 5: Orbitais associadas às transições Electrónicas da Apigenina (vácuo).

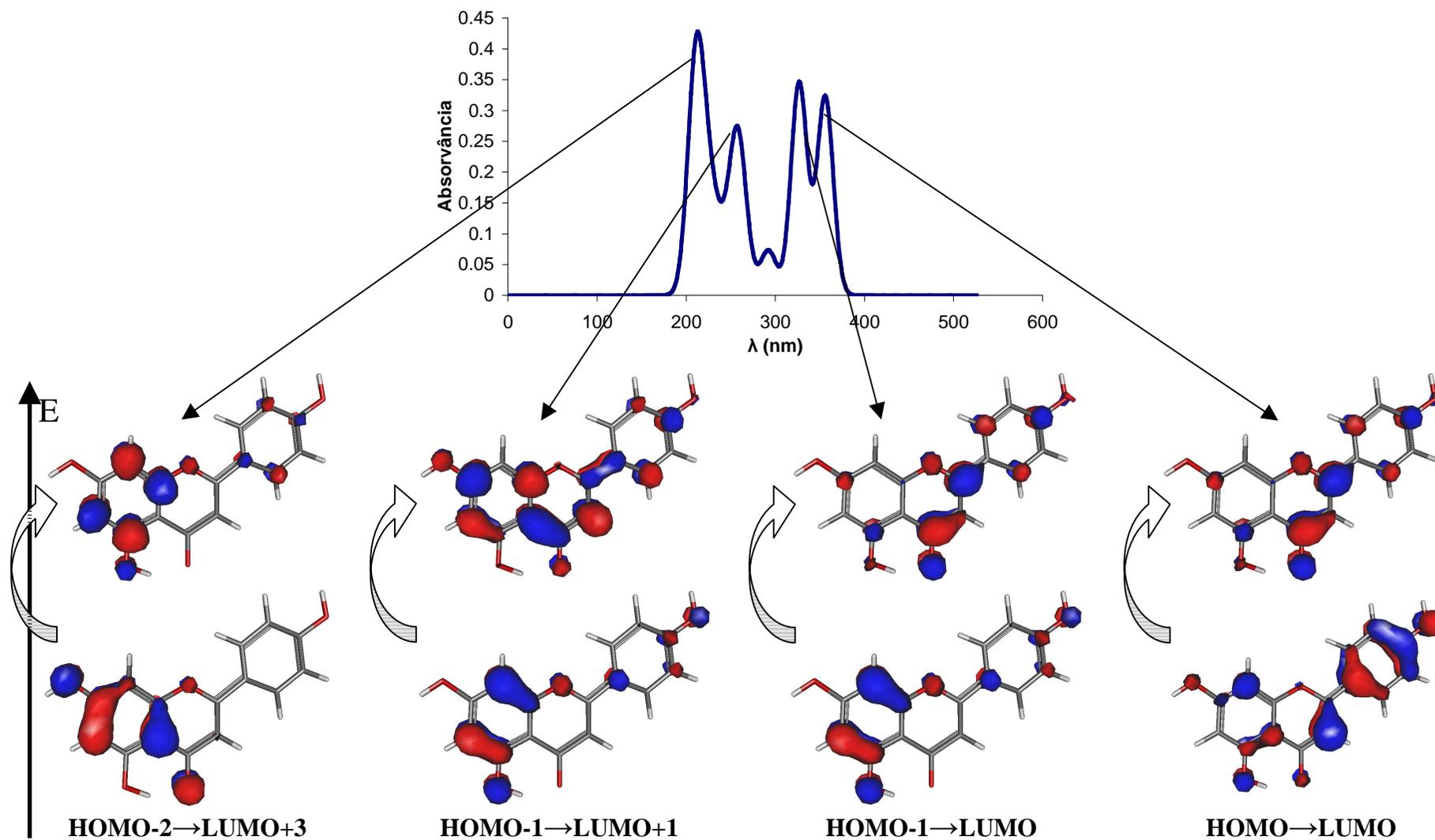


Figura 6: Orbitais associadas às transições Electrónicas da Apigenina (Metanol).

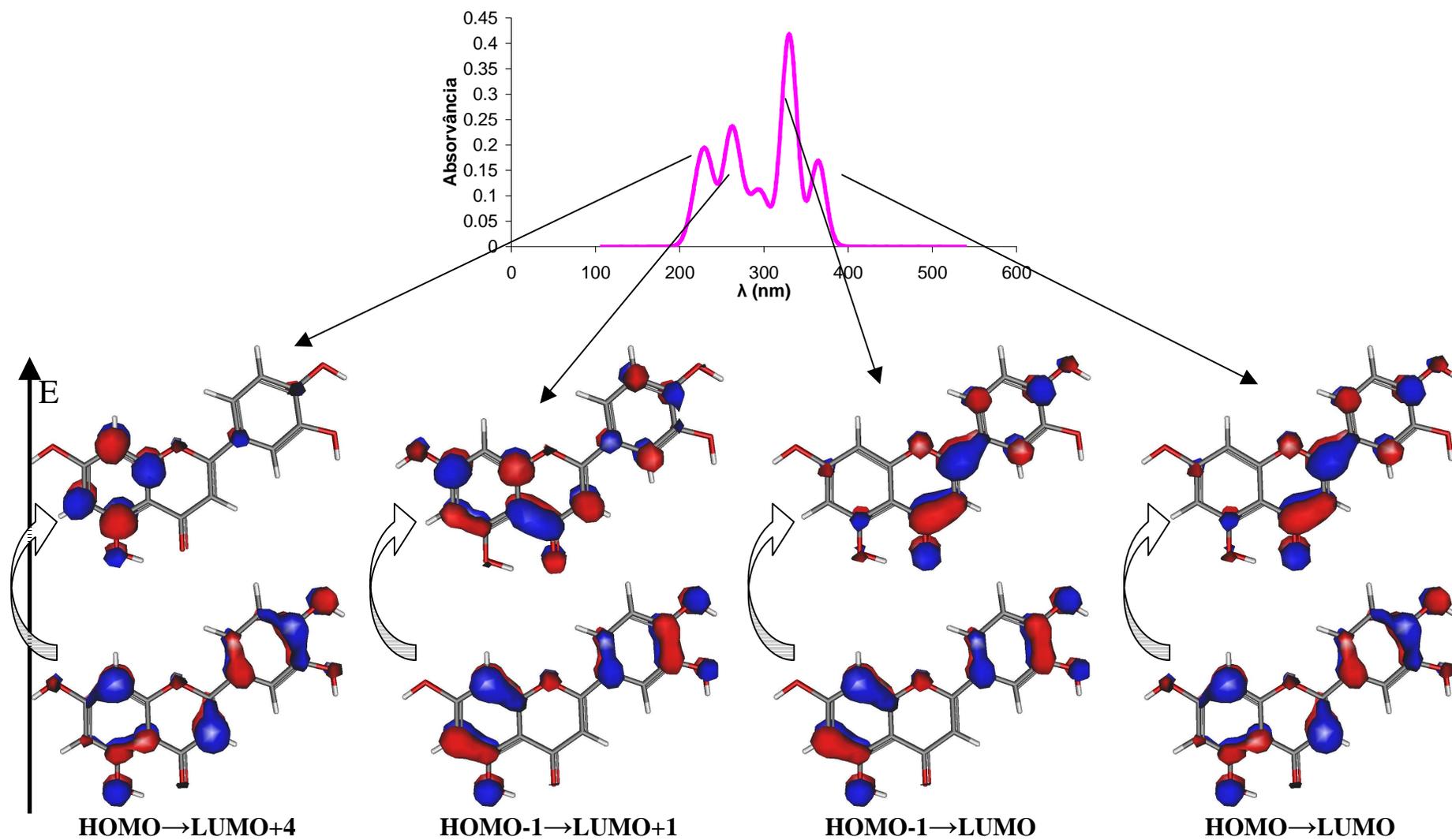


Figura 7: Orbitais associadas às transições Electrónicas da Luteolina (vácuo).

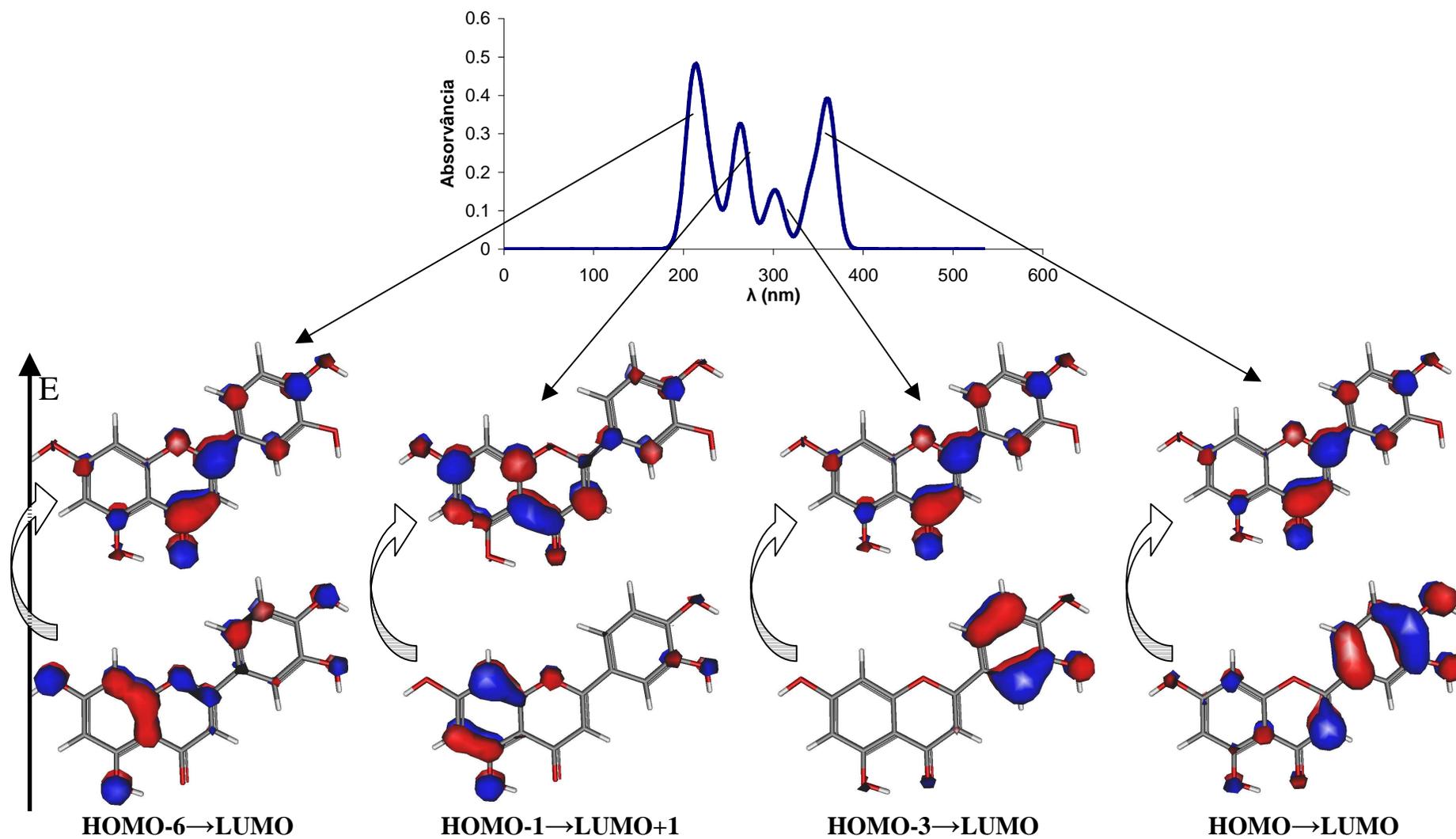


Figura 8: Orbitais associadas às transições Electrónicas da Luteolina (Metanol).

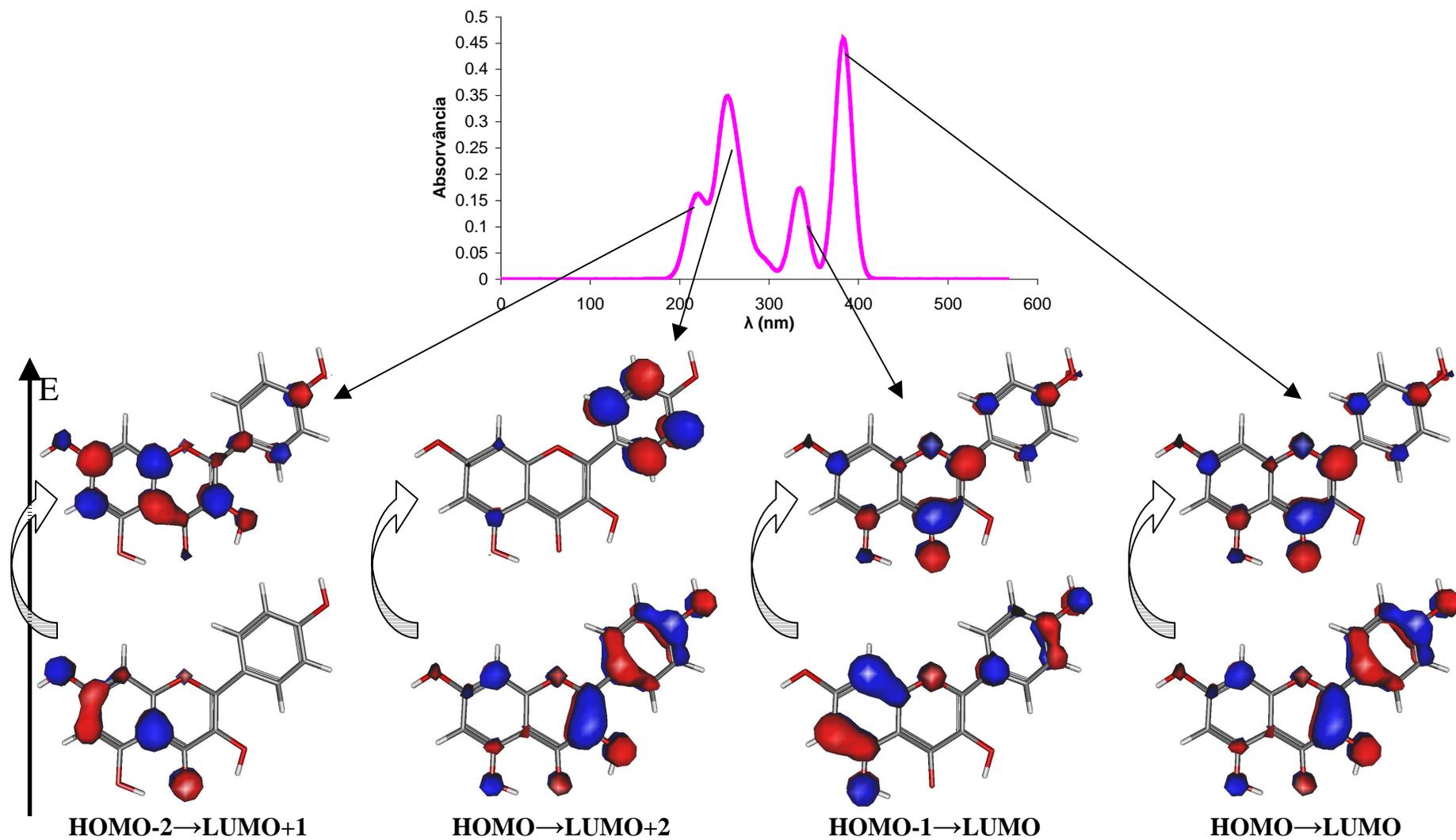


Figura 9: Orbitais associadas às transições Electrónicas do Canferol (vácuo).

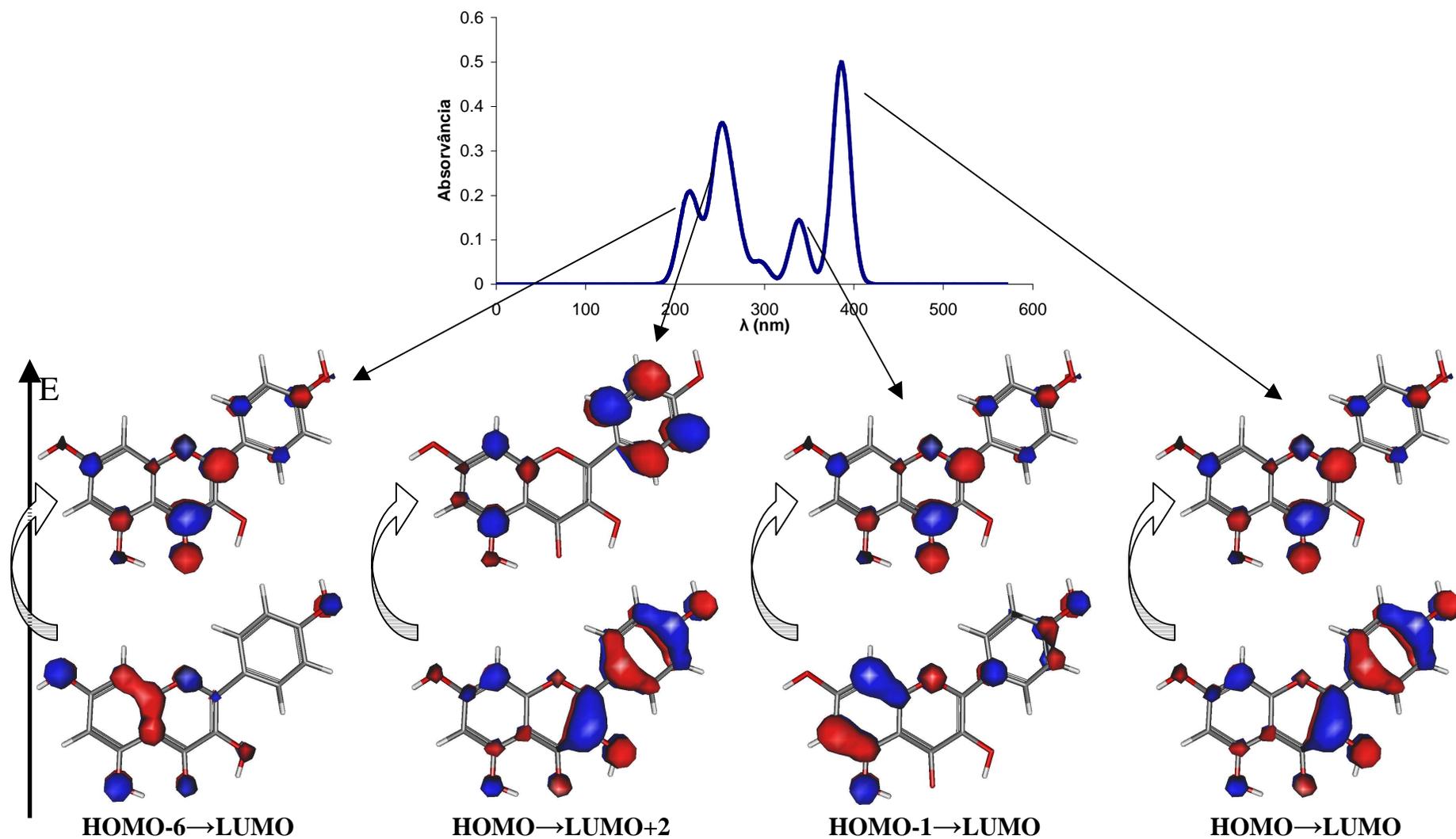


Figura 10: Orbitais associadas às transições Electrónicas do Canferol (Metanol).

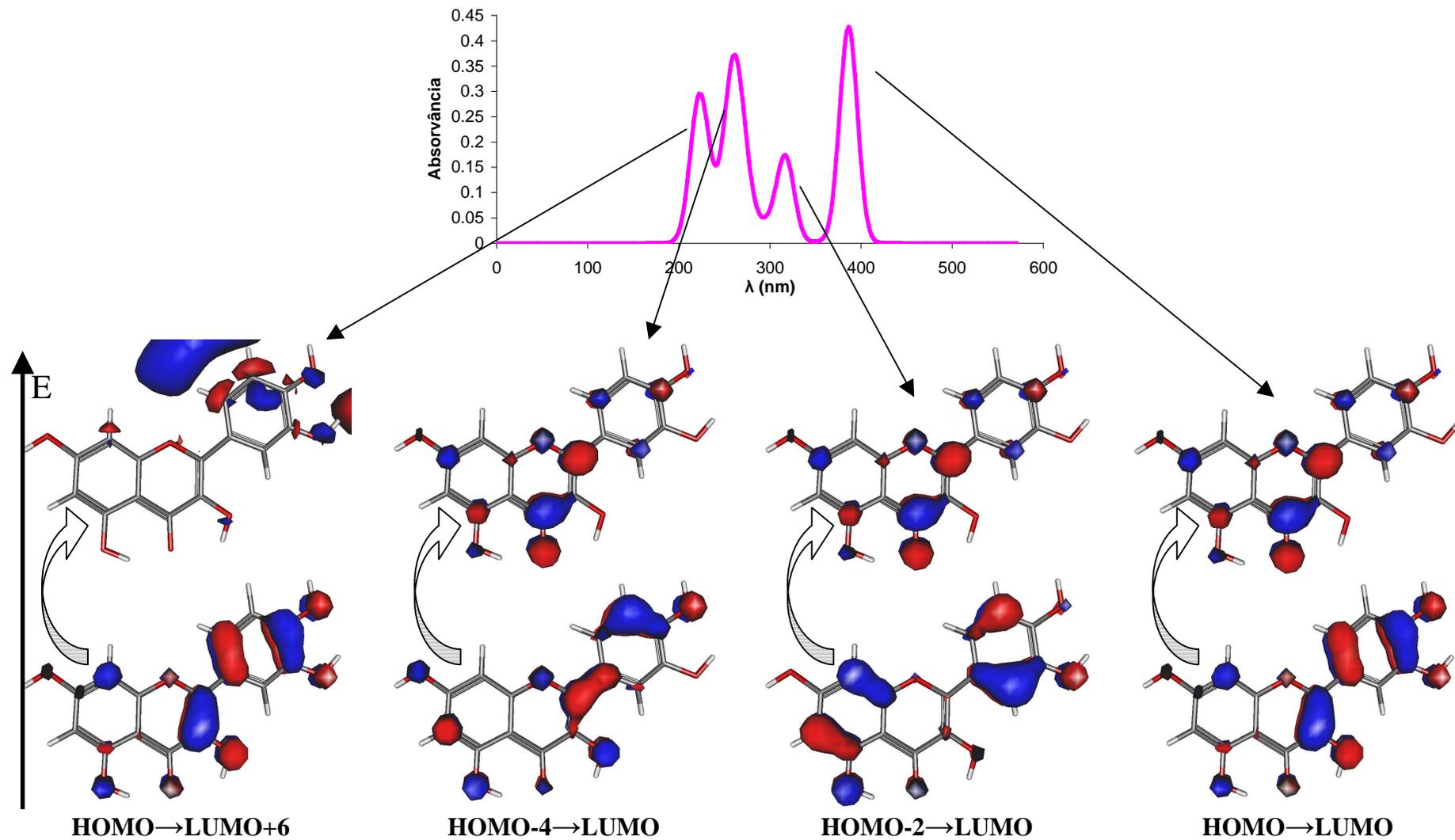


Figura 11: Orbitais associadas às transições Electrónicas da Quercetina (vácuo).

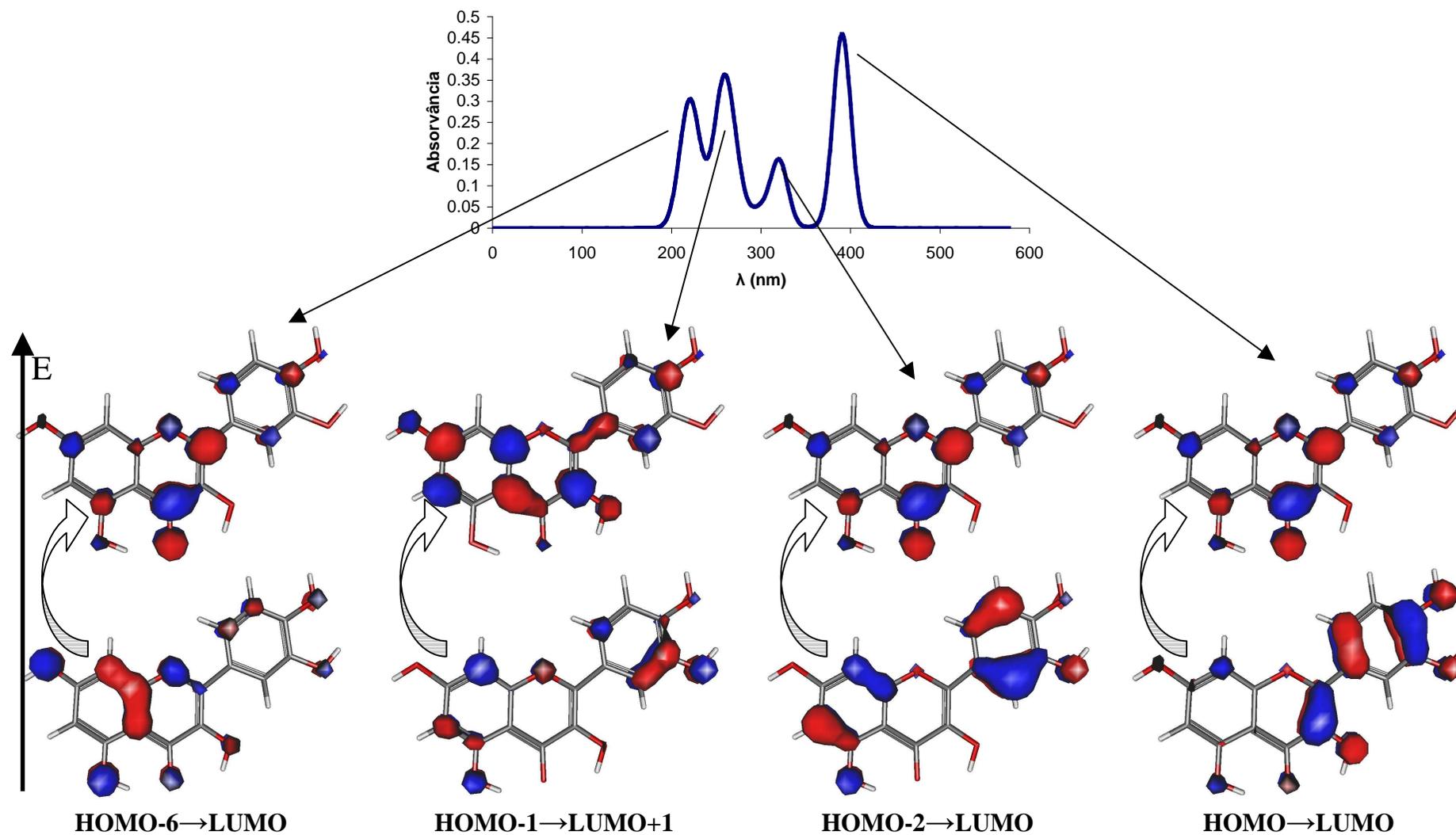


Figura 12: Orbitais associadas às transições Electrónicas da Quercetina (Metanol).

No caso da Apigenina solvatada em Metanol, ambas as transições de menor energia correspondem à transferência de carga para o sistema conjugado do anel B (entre os átomos C2 e O4). Destas, a transição mais energética tem como ponto de partida uma orbital localizada essencialmente no anel A, ocorrendo na outra transição uma deslocalização com origem no anel C; os  $\lambda$  de ambas as excitações encontram-se muito próximos da região visível do espectro electromagnético. Quanto às transições mais energéticas, a de menor  $\lambda$  corresponde à transferência de carga entre diferentes posições do anel A, enquanto a transição de maior  $\lambda$  corresponde a uma deslocalização electrónica por ambos os anéis A e B. Estas transições ocorrem a  $\lambda$  na gama do ultravioleta, sendo a sua intensidade comparável às duas transições mais favoráveis. Já em vácuo, a orbital recipiente das transições menos energéticas continua localizada maioritariamente entre os átomos C2 e O4; destas excitações a mais favorável principia no anel A (e, um pouco, nas posições 2 e 3) e a de menor  $\lambda$  tem origem em ambos os anéis A e C. Das três transições observadas neste espectro a de maior energia corresponde a uma excitação entre orbitais localizadas nos anéis A e C; das três, apenas a mais favorável (e mais intensa) se localiza perto da região visível do espectro. Salienta-se que o 8-OH não tem contribuição assinalável em nenhuma das transições mais favoráveis de ambos os espectros da Apigenina, o 6-OH apenas tem (em alguns casos) carácter doador, assim como o 4'-OH, e o átomo O4 exhibe um carácter essencialmente electroaceitador. A região entre C2 e O4 é, por excelência, a região onde se localizam os electrões no estado excitado; os anéis A e C são as principais localizações dos electrões que sofrem as transições.

A Luteolina, quando em Metanol, demonstra a mesma tendência para localizar o electrão excitado no anel B (C2-O4) em ambas as transições mais favoráveis e em ambas é o anel C o que retém maior contribuição da orbital no estado fundamental, com participação de ambos os hidroxilos deste anel na transição menos energética. As (duas) restantes excitações partem principalmente do anel A, localizando-se a orbital do estado excitado nos anéis A e B (transição mais favorável) e na região C2-O4 (menos favorável). Neste espectro, apenas a transição HOMO-LUMO se encontra perto da região visível da radiação electromagnética, localizando-se as restantes, nitidamente, no ultravioleta; a excitação HOMO-3 - LUMO é comparavelmente menos intensa que as restantes. Em vácuo, a Luteolina apresenta a transição electrónica mais intensa entre uma orbital localizada nos anéis A e C e a região C2-O4, com  $\lambda$  na região ultravioleta; a transição mais favorável ocorre entre uma orbital localizada sobre toda a molécula e a região habitual do anel B, a  $\lambda$  cerca do visível. Das outras transições (de maior energia que as anteriores), a mais favorável ocorre entre os anéis A e C e uma orbital localizada um pouco por toda a molécula, enquanto a outra excita um electrão da HOMO (deslocalizada por toda a molécula) para a LUMO+4, concentrada no anel A. Novamente, o 8-OH não tem contribuição significativa para as excitações mais favoráveis de ambos os espectros da Luteolina, onde tanto o O3' e o O4' como o O6 actuam unicamente como electrodoadores e o O4 como electroaceitador; as orbitais envolvidas no estado fundamental e excitado localizam-se com maior incidência, respectivamente, nos anéis A e C e no anel B.

O Canferol, no seu espectro de Absorção em Metanol, exhibe a banda mais intensa bastante próximo da região visível; é também a transição de menor energia deste espectro, entre a HOMO (dispersa entre os átomos C2 e O3 e todo o anel C) e a LUMO, altamente concentrada nos átomos C2, C3 e O3. Em ordem crescente de energia, a excitação seguinte (UV) dá-se novamente para a LUMO, desta vez originada numa orbital com contribuição maioritária dos átomos no anel A; a transição seguinte dá-se entre a LUMO (O3-O4') e uma orbital localizada no anel C e, por fim, a última transição dá-se entre orbitais nos anéis A (estado fundamental) e nos átomos C2, C4 e O4 (estado excitado). Sem solvatação, o Canferol mantém o seu espectro praticamente inalterado (como se disse acima), bem como as orbitais envolvidas nas transições correspondentes em cada espectro. A excepção é a excitação de menor  $\lambda$  (que aqui ocorre entre a HOMO-2 e a LUMO+1 e no espectro em Metanol ocorria entre a HOMO-6 e a LUMO) que embora se manifeste do anel A para os anéis A+B (maioritariamente) em ambos os casos, não tem igual contribuição dos vários átomos em cada um. Quanto aos hidroxilos, o 8-OH continua ausente das transições mais favoráveis em qualquer dos espectros, os hidroxilos em posição 6 e 4' retêm o seu carácter electrodoador e o 4-OH o carácter electroaceitador; o 3-OH exhibe, na HOMO, um lobo pronunciado, juntamente com o anel C o que, comparativamente às Flavonas, evidencia uma HOMO bastante deslocalizada entre os átomos O3 e O4'; este facto, juntamente com a concentração da LUMO nos átomos O4, C4 e C2, dita o efeito mais pronunciado da inclusão do grupo O3.

No espectro de Absorção da Quercetina em Metanol, a banda de maior intensidade e favorabilidade, bastante perto da gama de  $\lambda$

visível, corresponde a uma excitação de um electrão na orbital HOMO, compreendida entre o hidroxilo em posição 3 e os hidroxilos no anel C, para a LUMO, principalmente localizada nos átomos C2, C4 e O4. A próxima transição (crescente em energia) dá-se entre os anéis A e C e a LUMO, com reduzida intensidade; as restantes, de intensidade comparável entre si, dão-se entre o anel A e a LUMO (menos favorável) e entre os anéis A e C e uma orbital dispersa pela molécula (mais favorável). Em vácuo, o espectro da Quercetina pouco se altera. As orbitais participantes nas duas transições de menor energia também não sofrem alterações. No entanto, as orbitais correspondentes à transição de maior força de oscilador na banda em torno dos 260nm alteram-se perceptivelmente; a transição mais energética aqui apresentada ocorre para uma orbital do estado excitado (LUMO+6) que ilustra o conceito das orbitais virtuais como foi explorado no final da secção M-1.2 e não será alvo de debate neste trabalho. Quanto ao papel dos hidroxilos no espectro (com ou sem solvatação) desta molécula, o OH em posição 4 actua como aceitador enquanto os restantes (salvo o 8-OH) apenas exibem lobos em orbitais ocupadas do estado fundamental. O 3-OH mantém o papel enunciado na análise feita ao Canferol; o 3'-OH promove, face ao Canferol, uma ligeira alteração na HOMO, a qual deixa de englobar os átomos 2' e 5'; a LUMO não se altera quando comparada à do Canferol.

### **3-1.4: Auxocromos**

Aqui identificar-se-á, na medida dos resultados obtidos, a constituição e o papel dos auxocromos presentes nestes cromóforos. Os critérios serão a compilação dos resultados analisados quanto à

presença dos hidroxilos 3 e 3', bem como a contribuição do carbonilo e dos diversos hidroxilos para as orbitais envolvidas nas transições electrónicas.

Em suma, descartado o 8-OH, com pouca relevância para quaisquer dos parâmetros estudados, os hidroxilos em posição 6 e 4' não manifestam grande influência quer nos comprimentos de ligação quer na distribuição de cargas exibindo, no entanto, lobos das orbitais de onde é excitado um electrão no estado fundamental; a par deste facto, o Oxigénio em posição 4 apresenta frequentemente um lobo da orbital receptora de electrões numa dada transição. Nenhum destes hidroxilos aparenta, ainda assim, qualquer influência marcante nas propriedades moleculares ou espectros de Absorção.

O 3'-OH propicia, pela sua presença um aumento do comprimento das ligações em torno do átomo 4' (excepção feita à ligação C4'-C5', a qual diminui por inclusão deste hidroxilo), aumento da população atómica em C2' e sua diminuição no restante do anel C, particularmente no átomo C3'; o seu efeito a nível geométrico é a co-planarização dos anéis A+B e C. Observam-se igualmente alguns efeitos, ainda que pouco pronunciados, nos espectros TD-DFT, bem como alterações subtis nas orbitais do estado fundamental (localizadas no anel C) relevantes para as transições electrónicas. Assim, no geral, a inclusão deste hidroxilo parece suscitar, no anel C, alguma deslocalização electrónica conducente à planarização da molécula (o que sugere a propagação da deslocalização para o anel B) e à alteração da localização das orbitais envolvidas nas excitações electrónicas. O resultado líquido da presença deste hidroxilo nos espectros UV-Vis é o desvio das bandas de Absorção para  $\lambda$  ligeiramente superiores, concomitante com

transições electrónicas mais favoráveis do ponto de vista energético; a sua actuação no que respeita às intensidades das bandas é variável, não permitindo uma análise inequívoca. Pode então classificar-se este grupo funcional como um auxocromo, pela medida em que influi no sistema de electrões  $\pi$  dos cromóforos e conseqüentemente altera a sua Absorção.

A inclusão do 3-hidroxilo nos cromóforos tem conseqüências mais palpáveis quer ao nível de propriedades geométricas quer quanto aos espectros UV-Vis. A sua acção sobre os comprimentos de ligação é bastante mais deslocalizada que no caso do 3'-OH: as ligações entre O1 e C4 aumentam de comprimento, bem como as ligações hidroxilo-esqueleto molecular para os hidroxilos 6, 3' e 4'; efeito contrário é patente na diminuição dos comprimentos das ligações entre C4 e O1, e deste para C1', sendo que no geral, o anel B sofre um aumento dos comprimentos de ligação em metade da sua extensão, e diminuição destes na restante metade. A distribuição de populações atómicas sofre uma diminuição pronunciada no Carbono adjacente a este hidroxilo, bem como nas posições vizinhas (2-5) e Oxigénios 1, 6 e 8; aumentam as populações nos Oxigénios 4 e 4' e é visível alguma influência na distribuição de cargas entre os anéis A+B e C, bem como na estabilização energética dos cromóforos. Estes resultados apontam para um efeito local muito pronunciado, acompanhado por alterações respeitantes às propriedades de todos os átomos de Oxigénio nas moléculas. Num âmbito muito mais alargado que o verificado para o 3'-OH, este hidroxilo potencia a deslocalização electrónica por todo o sistema  $\pi$  dos cromóforos (de facto, por toda a molécula), sendo patente a sua capacidade para "recrutar" outros grupos hidroxilos a participar nesta deslocalização; a presença do 3-OH altera de modo

marcante as propriedades geométricas e populacionais dos Flavonóis relativamente às Flavonas. Já quanto aos espectros de Absorção, estes pouco se alteram com a inclusão de efeitos de solvatação desde que o 3-OH esteja presente, o que sugere um papel preponderante deste grupo funcional quanto à determinação das transições electrónicas, conducente a espectros bem definidos, independentemente do meio em que sejam calculados. A sua influência nas bandas associadas às transições de maior  $\lambda$  (em cada espectro) é visível: as bandas deslocam-se para maiores  $\lambda$  (transições mais favoráveis) e a sua intensidade demonstra um aumento considerável. Salienta-se que, quando presente o 3-OH, a inclusão do 3'-OH diminui a intensidade da transição mais favorável, deslocando a banda para um  $\lambda$  ligeiramente maior; a segunda transição mais favorável ocorre a  $\lambda$  menor, com intensidade comparável. Este efeitos nos espectros TD-DFT são originados pela redistribuição das orbitais envolvidas nas transições: a presença do 3- -OH concentra a LUMO em posições específicas, maioritariamente no anel B; a HOMO, pelo contrário, apresenta lobos mais volumosos e também mais deslocalizados pelos anéis B e C. O hidroxilo em posição 3 é, portanto, um auxocromo com actividade superior à observada pelo 3'-OH; a sua capacidade de actuar sobre o sistema mesomérico não se exerce exclusivamente ao nível local e é tão mais pronunciada quanto as alterações que administra nos espectros de Absorção.

## **3-2: Complexos Cromóforo-Mordente-Fibra**

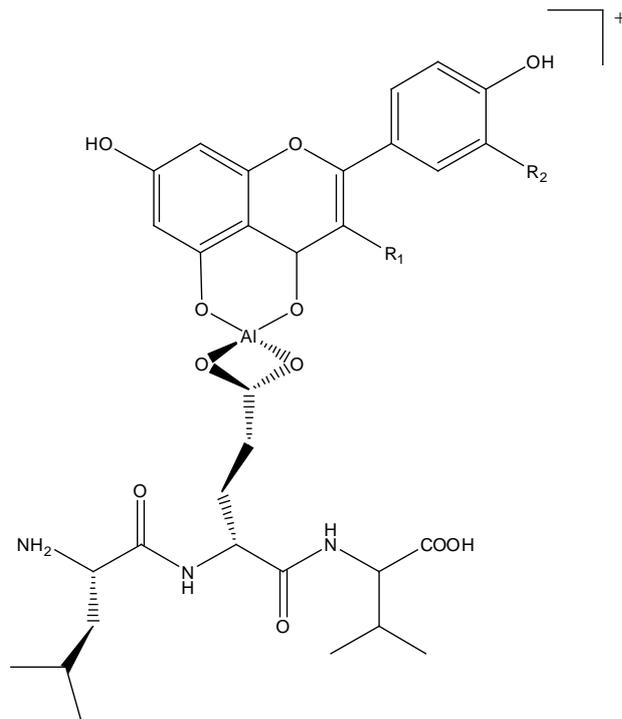
### **3-2.1: Preâmbulo**

As otimizações de geometria dos complexos CMF tiveram como estrutura inicial o cromóforo otimizado (estruturas da secção D-1) acoplado ao ião Al(III) (mordente) ligado à sequência de aminoácidos Leu-Glu-Val (fibra têxtil). Inicialmente, optou-se por hidratar o metal com duas moléculas de água, resultando numa geometria octaédrica em torno do centro metálico; as águas assim inseridas eram, no entanto, afastadas do metal no decurso da optimização, até uma distância superior a 3Å, pelo que a sua inclusão foi rejeitada e as optimizações executadas com quatro ligandos no catião metálico.

Todas as optimizações foram problemáticas, em especial as das Flavonas (presume-se que a presença do 3-OH diminui a capacidade de rotação do anel C), não só pela conformação adoptada pelo anel C como pela flexibilidade das cadeias carbonadas da fibra. Desta forma, não foi possível obter em todos os casos estruturas sem frequências imaginárias se bem que, dada a magnitude destas frequências, podem considerar-se “ruído” associado à avaliação numérica da matriz Hessiana; as estruturas que apresentavam frequências imaginárias estão devidamente assinaladas no presente trabalho.

Os cálculos foram realizados ao nível de teoria DFT/R-B3LYP/LANL2DZ-ECP e DFT/U-B3LYP/LANL2DZ-ECP (tripletos e quintupletos dos complexos da Quercetina) donde se retiraram estruturas, cargas e energia. Os dados são apresentados nas secções seguintes e as imagens das estruturas optimizadas estão

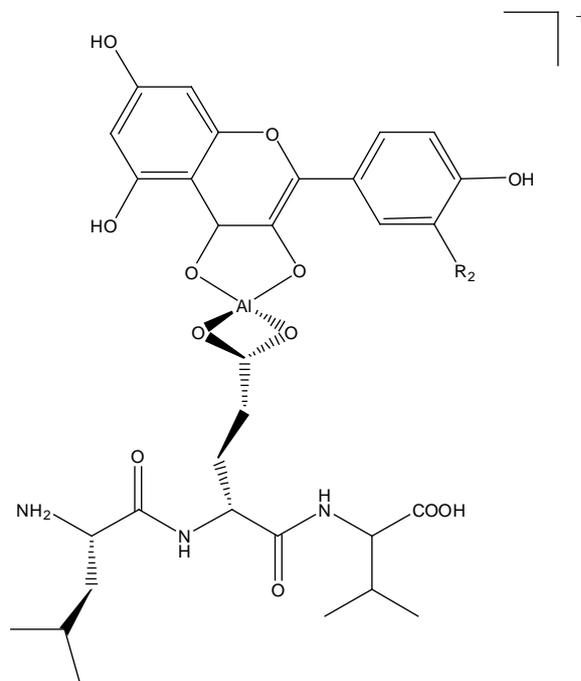
expostas no Anexo B. Os resultados dos complexos serão apresentados em paralelo com os dos cromóforos, para melhor comparação. A discussão principiará sobre as multiplicidades de spin no catião e sua influência nas propriedades estruturais e energéticas dos complexos da Quercetina, cujos complexos CMF servirão de estudo de caso acerca da multiplicidade do catião Alumínio, seguindo posteriormente para a análise dos complexos mais estáveis dentro das três multiplicidades de spin estudadas, singuleto, tripleto e quintuplete. A nomenclatura de um complexo CMF dá-se com a inicial do cromóforo, o local de coordenação (a coordenação ao primeiro local origina os complexos mais estáveis de cada cromóforo) e a multiplicidade (por exemplo, para a Quercetina, o complexo CMF com o mordente ancorado ao 2º local de coordenação com multiplicidade de spin tripleto denomina-se Q(2,3); os locais de coordenação são: local 1 – Oxigénios 4 e 6; local 2 – Oxigénios 3 e 4; local 3 – Oxigénios 3' e 4') e a sua estrutura pode ser esquematizada da seguinte forma (Figuras 13, 14 e 15; futuramente, os Oxigénios do Glutamato que ancoram o catião serão denominados O1'' e O2'', conforme estejam acima ou abaixo do plano do cromóforo, respectivamente):



$R_1=R_2=H$ : A(1,1/3/5);  $R_1=H, R_2=OH$ : L(1,1/3/5);

$R_1=OH, R_2=H$ : C(1,1/3/5);  $R_1=R_2=OH$ : Q(1,1/3/5)

Figura 13: Estruturas dos complexos CMF (1,1/2/3)



$R_2=H$ : C(2,1/3/5);  $R_2=OH$ : Q(2,1/3/5);

Figura 14: Estruturas dos complexos CMF (2,1/2/3)

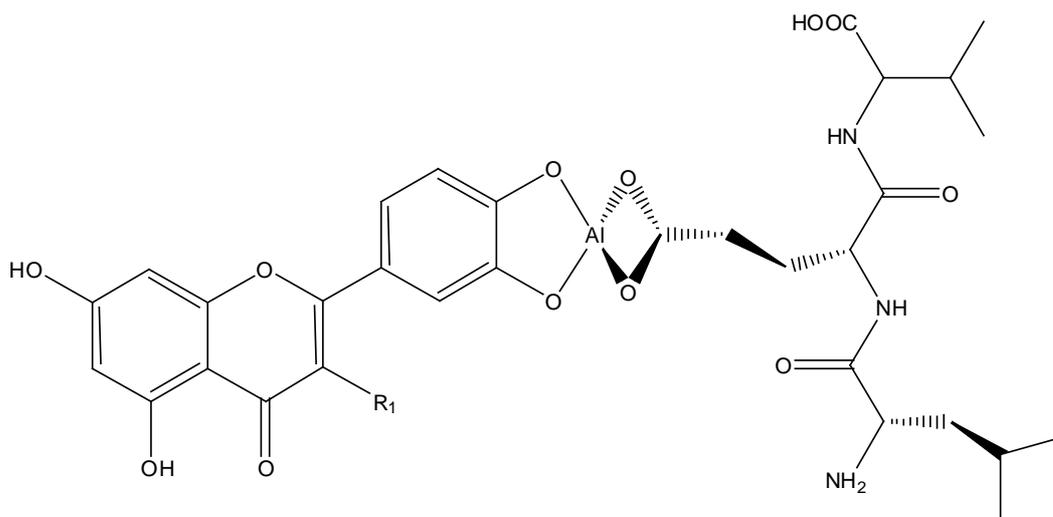


Figura 15: Estruturas dos complexos CMF (3,1/2/3)

Como pode verificar-se, existe diferente número de complexos CMF para cada cromóforo, com três estados de multiplicidade de spin a estudar em cada um. Os nove complexos possíveis de formar com a Quercetina sob esta metodologia foram otimizados com vista à avaliação de qual dos estados de multiplicidade corresponde a um complexo energeticamente mais estável; os cálculos revelaram que os complexos com estado singuleto são os mais estáveis, pelo que os complexos CMF dos restantes cromóforos e as suas propriedades apenas foram avaliados neste estado, bem como os espectros de Absorção UV-Vis calculados por TD-DFT.

### **3-2.2: Multiplicidade de Spin Electrónico**

Nas Tabelas 7, 8, 9 e 10 estão compilados os dados relativos à energia total e geometria dos complexos CMF da Quercetina com diferente multiplicidade de spin electrónico em cada local de coordenação.

Tabela 7: Energias Totais dos complexos CMF da Quercetina (Hartree).

	<b>Local 1</b>	<b>Local 2</b>	<b>Local 3</b>
<b>Singuleto</b>	-2347.440	-2347.431	-2347.052
<b>Tripleto</b>	-2347.376	-2347.364	-2346.975
<b>Quintupletto</b>	-2347.249	-2347.239	-2346.872

Como foi já mencionado, os compostos mais estáveis para todos os locais de coordenação são os de estado de multiplicidade singuleto. Um dos complexos (Q(3,5)) apresentados exhibe duas frequências imaginárias após análise vibracional, com n° de ondas na ordem de uma dezena (dentro do intervalo de magnitudes aceite como ruído), correspondendo ainda assim a um mínimo energético. Nas tabelas seguintes apresentam-se os parâmetros estruturais destes complexos.

Tabela 8: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF Q(1,1/3/5)

	<b>Q(1,1)</b>	<b>Q(1,3)</b>	<b>Q(1,5)</b>
<b>O1-C2</b>	1.386	1.422	1.397
<b>C2-C3</b>	1.409	1.427	1.451
<b>C3-C4</b>	1.414	1.418	1.461
<b>C4-C5</b>	1.426	1.431	1.393
<b>C5-C6</b>	1.441	1.440	1.467
<b>C6-C7</b>	1.391	1.398	1.399
<b>C7-C8</b>	1.420	1.410	1.410
<b>C8-C9</b>	1.408	1.420	1.437
<b>C9-C10</b>	1.390	1.384	1.386
<b>C10-O1</b>	1.389	1.400	1.411
<b>C10-C5</b>	1.425	1.428	1.441
<b>C2-C1'</b>	1.449	1.426	1.420
<b>C1'-C2'</b>	1.426	1.428	1.426
<b>C2'-C3'</b>	1.393	1.389	1.395
<b>C3'-C4'</b>	1.419	1.443	1.477
<b>C4'-C5'</b>	1.407	1.407	1.407
<b>C5'-C6'</b>	1.397	1.392	1.391
<b>C6'-C1'</b>	1.426	1.455	1.495
<b>C4=O/C4-OA1</b>	1.360	1.384	1.392
<b>C6-OH/C6-OA1</b>	1.371	1.372	1.370
<b>C8-OH</b>	1.376	1.377	1.387
<b>C4'-OH/C4'-OA1</b>	1.387	1.380	1.384
<b>C3'-OH/C3'-OA1</b>	1.383	1.371	1.356
<b>C3-OH/C3-OA1</b>	1.382	1.362	1.376
<b>C6O-H</b>	-	-	-
<b>C8O-H</b>	0.980	0.980	0.980
<b>C4'O-H</b>	0.978	0.979	0.979
<b>C3'O-H</b>	0.983	0.984	0.988
<b>C3O-H</b>	0.985	0.991	0.990
<b>C6OH-OC4</b>	-	-	-
<b>C3OH-OC4</b>	2.141	2.070	2.105
<b>Ângulo B-C</b>	1.687	0.107	-0.224

Tabela 9: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF Q(2,1/3/5)

	<b>Q(2,1)</b>	<b>Q(2,3)</b>	<b>Q(2,5)</b>
<b>O1-C2</b>	1.388	1.424	1.408
<b>C2-C3</b>	1.402	1.426	1.444
<b>C3-C4</b>	1.422	1.421	1.465
<b>C4-C5</b>	1.408	1.415	1.381
<b>C5-C6</b>	1.435	1.436	1.460
<b>C6-C7</b>	1.394	1.401	1.403
<b>C7-C8</b>	1.418	1.406	1.409
<b>C8-C9</b>	1.413	1.428	1.439
<b>C9-C10</b>	1.387	1.382	1.392
<b>C10-O1</b>	1.395	1.403	1.404
<b>C10-C5</b>	1.430	1.430	1.438
<b>C2-C1'</b>	1.448	1.425	1.415
<b>C1'-C2'</b>	1.425	1.428	1.430
<b>C2'-C3'</b>	1.392	1.388	1.390
<b>C3'-C4'</b>	1.419	1.440	1.476
<b>C4'-C5'</b>	1.406	1.407	1.410
<b>C5'-C6'</b>	1.398	1.393	1.388
<b>C6'-C1'</b>	1.423	1.450	1.493
<b>C4=O/C4-OA1</b>	1.372	1.402	1.406
<b>C6-OH/C6-OA1</b>	1.370	1.369	1.366
<b>C8-OH</b>	1.375	1.376	1.387
<b>C4'-OH/C4'-OA1</b>	1.388	1.382	1.384
<b>C3'-OH/C3'-OA1</b>	1.384	1.375	1.360
<b>C3-OH/C3-OA1</b>	1.390	1.368	1.387
<b>C6O-H</b>	0.990	0.994	0.997
<b>C8O-H</b>	0.980	0.980	0.980
<b>C4'O-H</b>	0.978	0.979	0.979
<b>C3'O-H</b>	0.983	0.984	0.987
<b>C3O-H</b>	-	-	-
<b>C6OH-OC4</b>	1.890	1.834	1.846
<b>C3OH-OC4</b>	-	-	-
<b>Ângulo B-C</b>	0.234	0.190	0.153

Tabela 10: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF Q(3,1/3/5).

	<b>Q(3,1)</b>	<b>Q(3,3)</b>	<b>Q(3,5)</b>
<b>O1-C2</b>	1.406	1.422	1.403
<b>C2-C3</b>	1.382	1.462	1.472
<b>C3-C4</b>	1.452	1.428	1.425
<b>C4-C5</b>	1.440	1.447	1.449
<b>C5-C6</b>	1.430	1.422	1.421
<b>C6-C7</b>	1.399	1.408	1.413
<b>C7-C8</b>	1.414	1.403	1.401
<b>C8-C9</b>	1.406	1.417	1.422
<b>C9-C10</b>	1.396	1.390	1.389
<b>C10-O1</b>	1.389	1.405	1.409
<b>C10-C5</b>	1.416	1.416	1.412
<b>C2-C1'</b>	1.465	1.413	1.427
<b>C1'-C2'</b>	1.424	1.446	1.416
<b>C2'-C3'</b>	1.390	1.380	1.424
<b>C3'-C4'</b>	1.428	1.442	1.473
<b>C4'-C5'</b>	1.398	1.405	1.409
<b>C5'-C6'</b>	1.404	1.394	1.392
<b>C6'-C1'</b>	1.422	1.451	1.468
<b>C4=O/C4-OAI</b>	1.297	1.324	1.318
<b>C6-OH/C6-OAI</b>	1.372	1.373	1.366
<b>C8-OH</b>	1.392	1.394	1.387
<b>C4'-OH/C4'-OAI</b>	1.401	1.397	1.345
<b>C3'-OH/C3'-OAI</b>	1.408	1.406	1.325
<b>C3-OH/C3-OAI</b>	1.388	1.361	1.358
<b>C6O-H</b>	1.006	1.009	1.010
<b>C8O-H</b>	0.979	0.979	0.979
<b>C4'O-H</b>	-	-	-
<b>C3'O-H</b>	-	-	-
<b>C3O-H</b>	0.991	1.001	0.998
<b>C6OH-OC4</b>	1.748	1.734	1.739
<b>C3OH-OC4</b>	2.089	2.035	2.110
<b>Ângulo B-C</b>	-0.250	0.040	0.006

Em geral, os complexos em estado tripleto ou quintupletto incorrem em algumas diferenças estruturais face ao singuleto e, independentemente do anel ao qual se coordena o catião metálico, as diferenças são mais notórias no anel B para o estado quintupletto; verifica-se também a existência de um efeito planarizante (entre os anéis A+B e C) para multiplicidades mais elevadas nos locais de coordenação 2 e 3, especialmente para o quintupletto. Nas Tabelas 11, 12 e 13 encontram-se as cargas parciais destes compostos.

Tabela 11: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF Q(1,1/3/5).

	<b>Q(1,1)</b>	<b>Q(1,3)</b>	<b>Q(1,5)</b>
<b>C2</b>	0.177	0.077	0.121
<b>C3</b>	0.049	0.126	0.052
<b>C4</b>	0.157	0.070	0.062
<b>C5</b>	-0.118	-0.097	-0.117
<b>C6</b>	0.165	0.160	0.155
<b>C7</b>	-0.183	-0.194	-0.178
<b>C8</b>	0.139	0.133	0.080
<b>C9</b>	-0.159	-0.150	-0.073
<b>C10</b>	0.151	0.143	0.100
<b>C1'</b>	-0.063	-0.006	-0.045
<b>C2'</b>	-0.105	-0.137	-0.118
<b>C3'</b>	0.076	0.105	0.137
<b>C4'</b>	0.084	0.086	0.057
<b>C5'</b>	-0.155	-0.152	-0.151
<b>C6'</b>	-0.094	-0.078	-0.074
<b>O1</b>	-0.149	-0.203	-0.152
<b>O4</b>	-0.489	-0.520	-0.525
<b>O6</b>	-0.495	-0.495	-0.482
<b>O8</b>	-0.302	-0.300	-0.312
<b>O3</b>	-0.316	-0.265	-0.283
<b>O4'</b>	-0.341	-0.320	-0.324
<b>O3'</b>	-0.324	-0.287	-0.234

Tabela 12: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF Q(2,1/3/5).

	<b>Q(2,1)</b>	<b>Q(2,3)</b>	<b>Q(2,5)</b>
<b>C2</b>	0.184	0.082	0.114
<b>C3</b>	0.041	0.124	0.045
<b>C4</b>	0.143	0.050	0.046
<b>C5</b>	-0.112	-0.083	-0.104
<b>C6</b>	0.149	0.144	0.139
<b>C7</b>	-0.187	-0.198	-0.173
<b>C8</b>	0.143	0.135	0.077
<b>C9</b>	-0.164	-0.144	-0.055
<b>C10</b>	0.153	0.141	0.101
<b>C1'</b>	-0.064	-0.009	-0.038
<b>C2'</b>	-0.106	-0.137	-0.130
<b>C3'</b>	0.075	0.100	0.132
<b>C4'</b>	0.083	0.083	0.058
<b>C5'</b>	-0.154	-0.152	-0.152
<b>C6'</b>	-0.092	-0.082	-0.077
<b>O1</b>	-0.151	-0.203	-0.154
<b>O4</b>	-0.479	-0.513	-0.522
<b>O6</b>	-0.305	-0.299	-0.278
<b>O8</b>	-0.301	-0.296	-0.313
<b>O3</b>	-0.485	-0.443	-0.467
<b>O4'</b>	-0.343	-0.324	-0.325
<b>O3'</b>	-0.327	-0.297	-0.247

Tabela 13: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF Q(3,1/3/5).

	<b>Q(3,1)</b>	<b>Q(3,3)</b>	<b>Q(3,5)</b>
<b>C2</b>	0.129	0.076	0.093
<b>C3</b>	0.023	0.104	0.102
<b>C4</b>	0.125	0.045	0.056
<b>C5</b>	-0.150	-0.145	-0.145
<b>C6</b>	0.142	0.136	0.147
<b>C7</b>	-0.219	-0.221	-0.198
<b>C8</b>	0.121	0.114	0.119
<b>C9</b>	-0.188	-0.180	-0.146
<b>C10</b>	0.146	0.141	0.136
<b>C1'</b>	-0.059	-0.032	-0.035
<b>C2'</b>	-0.118	-0.140	-0.096
<b>C3'</b>	0.055	0.064	0.131
<b>C4'</b>	0.067	0.063	0.090
<b>C5'</b>	-0.143	-0.136	-0.128
<b>C6'</b>	-0.119	-0.121	-0.090
<b>O1</b>	-0.179	-0.208	-0.171
<b>O4</b>	-0.399	-0.418	-0.393
<b>O6</b>	-0.336	-0.337	-0.313
<b>O8</b>	-0.334	-0.337	-0.324
<b>O3</b>	-0.340	-0.270	-0.257
<b>O4'</b>	-0.503	-0.493	-0.415
<b>O3'</b>	-0.507	-0.506	-0.343

Contrariamente ao observado para os comprimentos de ligação, as cargas oscilam (com diferentes multiplicidades) um pouco por toda a molécula, especialmente no que respeita aos quintupletos.

Doravante, prosseguir-se-á com o estudo de forma exclusivamente dedicada aos singuletos dos complexos de cada cromóforo.

### **3-2.3: Otimizações de Geometria, Cargas e Estabilidade**

Nas Tabelas 14, 15, 16 e 17 encontram-se os comprimentos de ligação nos cromóforos nos complexos CMF; os resultados serão comparados aos cromóforos isolados, sendo que a azul se assinala o aumento no comprimento de ligação face ao cromóforo e a amarelo a diminuição.

Tabela 14: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF da Apigenina; a azul assinalam-se incrementos nos valores face à referência (cromóforo isolado) e a amarelo diminuições.

	A	A(1,1)
<b>O1-C2</b>	1.396	1.384
<b>C2-C3</b>	1.373	1.396
<b>C3-C4</b>	1.450	1.410
<b>C4-C5</b>	1.460	1.439
<b>C5-C6</b>	1.429	1.445
<b>C6-C7</b>	1.402	1.391
<b>C7-C8</b>	1.410	1.414
<b>C8-C9</b>	1.408	1.413
<b>C9-C10</b>	1.394	1.392
<b>C10-O1</b>	1.400	1.395
<b>C10-C5</b>	1.415	1.424
<b>C2-C1'</b>	1.472	1.452
<b>C1'-C2'</b>	1.419	1.425
<b>C2'-C3'</b>	1.397	1.391
<b>C3'-C4'</b>	1.410	1.415
<b>C4'-C5'</b>	1.409	1.415
<b>C5'-C6'</b>	1.402	1.396
<b>C6'-C1'</b>	1.415	1.422
<b>C4=O/C4-OAI</b>	1.287	1.345
<b>C6-OH/C6-OAI</b>	1.369	1.369
<b>C8-OH</b>	1.392	1.375
<b>C4'-OH/C4'-OAI</b>	1.393	1.377
<b>C3'-OH/C3'-OAI</b>	-	-

Tabela 14: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF da Apigenina (continuação); a azul assinalam-se incrementos nos valores face à referência (cromóforo isolado) e a amarelo diminuições.

	A	A(1,1)
<b>C3-OH/C3-OAI</b>	-	-
<b>C6O-H</b>	1.012	-
<b>C8O-H</b>	0.979	0.980
<b>C4'O-H</b>	0.979	0.980
<b>C3'O-H</b>	-	-
<b>C3O-H</b>	-	-
<b>C6OH-OC4</b>	1.695	-
<b>C3OH-OC4</b>	-	-
<b>Ângulo B-C</b>	0.605	0.008

Os comprimentos de ligação nos complexos das Flavonas não variam significativamente face aos observados nos cromóforos e tanto no complexo da Apigenina como nos da Luteolina, as mudanças mais visíveis ocorrem nas vizinhanças do local onde se coordena o metal. Na Apigenina as mudanças mais notórias relacionam-se com o aumento do comprimento das ligações duplas C2=C3 e C4=O4, com diminuição respectiva quer das ligações circundantes quer das ligações aos hidroxilos 8 e 4' e da ligação ao anel C. Salienta-se que, de ambas as ligações coordenativas ao metal, conquanto o aumento (cerca de 0.6Å) da ligação C4=O4, a ligação C6-O6 permanece inalterada. Quando comparado ao cromóforo isolado, a Apigenina complexada é cerca de meio grau mais planar.

Tabela 15: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF da Luteolina; a azul assinalam-se incrementos nos valores face à referência (cromóforo isolado) e a amarelo diminuições.

	L	L(1,1)	L(3,1)
<b>O1-C2</b>	1.395	1.383	1.396
<b>C2-C3</b>	1.374	1.394	1.374
<b>C3-C4</b>	1.450	1.411	1.449
<b>C4-C5</b>	1.459	1.438	1.460
<b>C5-C6</b>	1.429	1.445	1.429
<b>C6-C7</b>	1.402	1.391	1.402
<b>C7-C8</b>	1.410	1.415	1.410
<b>C8-C9</b>	1.408	1.413	1.408
<b>C9-C10</b>	1.394	1.392	1.395
<b>C10-O1</b>	1.400	1.394	1.399
<b>C10-C5</b>	1.415	1.424	1.414
<b>C2-C1'</b>	1.472	1.456	1.473
<b>C1'-C2'</b>	1.420	1.422	1.422
<b>C2'-C3'</b>	1.393	1.392	1.389
<b>C3'-C4'</b>	1.417	1.421	1.430
<b>C4'-C5'</b>	1.401	1.404	1.397
<b>C5'-C6'</b>	1.403	1.400	1.406
<b>C6'-C1'</b>	1.415	1.419	1.417
<b>C4=O/C4-OAI</b>	1.288	1.344	1.288
<b>C6-OH/C6-OAI</b>	1.370	1.368	1.370
<b>C8-OH</b>	1.392	1.375	1.393
<b>C4'-OH/C4'-OAI</b>	1.384	1.387	1.399
<b>C3'-OH/C3'-OAI</b>	1.406	1.381	1.405
<b>C3-OH/C3-OAI</b>	-	-	-
<b>C6O-H</b>	1.012	-	1.013
<b>C8O-H</b>	0.979	0.980	0.979
<b>C4'O-H</b>	0.983	0.978	-
<b>C3'O-H</b>	0.977	0.983	-
<b>C3O-H</b>	-	-	-
<b>C6OH-OC4</b>	1.697	-	1.688
<b>C3OH-OC4</b>	-	-	-
<b>Ângulo B-C</b>	0.070	0.779	-3.272

Quanto à Luteolina, o complexo L(3,1) apenas exhibe um aumento das ligações C3'-C4', C4'-OH e do ângulo diedro entre os anéis A+B e C, este último notável; mais uma vez, o efeito da coordenação sobre os comprimentos das ligações dá-se essencialmente a nível local e dos dois átomos ligados ao catião, apenas a ligação C4'-OH demonstra alterações. Praticamente toda a molécula mantém a sua geometria após coordenação (salvo o ângulo diedro). O complexo L(1,1) é mais rico em oscilações nos comprimentos de ligação, em especial no sistema conjugado do anel B (tal como em A(1,1)), em que as ligações duplas aumentam de comprimento (bem como o ângulo diedro) e as restantes diminuem; de novo, apenas a ligação C4=O se altera significativamente, de entre ambas as que coordenam.

Tabela 16: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF do Canferol; a azul assinalam-se incrementos nos valores face à referência (cromóforo isolado) e a amarelo diminuições.

	C	C(1,1)	C(2,1)
<b>O1-C2</b>	1.405	1.387	1.389
<b>C2-C3</b>	1.381	1.410	1.404
<b>C3-C4</b>	1.453	1.412	1.420
<b>C4-C5</b>	1.440	1.427	1.409
<b>C5-C6</b>	1.430	1.440	1.434
<b>C6-C7</b>	1.399	1.392	1.394
<b>C7-C8</b>	1.414	1.420	1.417
<b>C8-C9</b>	1.407	1.408	1.413
<b>C9-C10</b>	1.396	1.390	1.387
<b>C10-O1</b>	1.391	1.390	1.396
<b>C10-C5</b>	1.417	1.425	1.429
<b>C2-C1'</b>	1.464	1.445	1.444
<b>C1'-C2'</b>	1.423	1.430	1.429
<b>C2'-C3'</b>	1.398	1.392	1.392
<b>C3'-C4'</b>	1.408	1.413	1.413

Tabela 16: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF do Canferol (continuação); a azul assinalam-se incrementos nos valores face à referência (cromóforo isolado) e a amarelo diminuições.

	C	C(1,1)	C(2,1)
<b>C4'-C5'</b>	1.411	1.417	1.417
<b>C5'-C6'</b>	1.400	1.393	1.393
<b>C6'-C1'</b>	1.419	1.427	1.425
<b>C4=O/C4-OAI</b>	1.296	1.361	1.373
<b>C6-OH/C6-OAI</b>	1.371	1.371	1.370
<b>C8-OH</b>	1.391	1.376	1.375
<b>C4'-OH/C4'-OAI</b>	1.395	1.377	1.378
<b>C3'-OH/C3'-OAI</b>	-	-	-
<b>C3-OH/C3-OAI</b>	1.388	1.384	1.392
<b>C6O-H</b>	1.006	-	0.990
<b>C8O-H</b>	0.979	0.980	0.980
<b>C4'O-H</b>	0.979	0.980	0.980
<b>C3'O-H</b>	-	-	-
<b>C3O-H</b>	0.991	0.985	-
<b>C6OH-OC4</b>	1.753	-	1.890
<b>C3OH-OC4</b>	2.089	2.137	-
<b>Ângulo B-C</b>	0.184	0.550	-0.069

Antes de mais, principia-se a discussão dos complexos CMF do Canferol com o facto de ambos os complexos incorrerem num paralelismo bastante acentuado no que respeita à variação nos comprimentos de ligação; o ângulo diedro entre as duas “secções” do esqueleto do cromóforo, no entanto, aumenta o seu valor absoluto para o complexo coordenado ao primeiro local, diminuindo-o (e invertendo o sentido da rotação) quando a complexação ocorre no local 2. No geral, ambas as coordenações diminuem o comprimento das ligações que compõem o sistema conjugado do anel B, excepção feita às ligações duplas em C2 e C4, assim como diminuem a ligação C2-C1' e as ligações aos hidroxilos 8 e 4'; pode afirmar-se que

independentemente de ocorrer no local 1 ou 2, a complexação do Canferol resulta principalmente na alteração dos parâmetros estruturais relativos aos anéis A e B. Em ambos os complexos, apenas a ligação do Oxigénio 4 ao esqueleto da molécula é afectada: ambos os outros átomos envolvidos (um em cada complexo) retêm o comprimento das suas ligações ao esqueleto. As ligações ao Oxigénio 4 por ponte de Hidrogénio aumentam o seu comprimento, em ambos os casos, com a complexação.

Tabela 17: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF da Quercetina; a azul assinalam-se incrementos nos valores face à referência (cromóforo isolado) e a amarelo diminuições.

	Q	Q(1,1)	Q(2,1)	Q(3,1)
<b>O1-C2</b>	1.405	1.386	1.388	1.406
<b>C2-C3</b>	1.380	1.409	1.402	1.382
<b>C3-C4</b>	1.455	1.414	1.422	1.452
<b>C4-C5</b>	1.440	1.426	1.408	1.440
<b>C5-C6</b>	1.430	1.441	1.435	1.430
<b>C6-C7</b>	1.398	1.391	1.394	1.399
<b>C7-C8</b>	1.414	1.420	1.418	1.414
<b>C8-C9</b>	1.407	1.408	1.413	1.406
<b>C9-C10</b>	1.396	1.390	1.387	1.396
<b>C10-O1</b>	1.390	1.389	1.395	1.389
<b>C10-C5</b>	1.417	1.425	1.430	1.416
<b>C2-C1'</b>	1.466	1.449	1.448	1.465
<b>C1'-C2'</b>	1.420	1.426	1.425	1.424
<b>C2'-C3'</b>	1.396	1.393	1.392	1.390
<b>C3'-C4'</b>	1.413	1.419	1.419	1.428
<b>C4'-C5'</b>	1.402	1.407	1.406	1.398
<b>C5'-C6'</b>	1.402	1.397	1.398	1.404
<b>C6'-C1'</b>	1.419	1.426	1.423	1.422
<b>C4=O/C4-OAI</b>	1.296	1.360	1.372	1.297
<b>C6-OH/C6-OAI</b>	1.371	1.371	1.370	1.372

Tabela 17: Comprimento de Ligação (Å) e ângulo diedro B-C (°) nos cromóforos dos complexos CMF da Quercetina (continuação); a azul assinalam-se incrementos nos valores face à referência (cromóforo isolado) e a amarelo diminuições.

	Q	Q(1,1)	Q(2,1)	Q(3,1)
<b>C8-OH</b>	1.391	1.376	1.375	1.392
<b>C4'-OH/C4'-OAI</b>	1.404	1.387	1.388	1.401
<b>C3'-OH/C3'-OAI</b>	1.392	1.383	1.384	1.408
<b>C3-OH/C3-OAI</b>	1.386	1.382	1.390	1.388
<b>C6O-H</b>	1.006	-	0.990	1.006
<b>C8O-H</b>	0.979	0.980	0.980	0.979
<b>C4'O-H</b>	0.977	0.978	0.978	-
<b>C3'O-H</b>	0.982	0.983	0.983	-
<b>C3O-H</b>	0.991	0.985	-	0.991
<b>C6OH-OC4</b>	1.755	-	1.890	1.748
<b>C3OH-OC4</b>	2.094	2.141	-	2.089
<b>Ângulo B-C</b>	0.107	1.687	0.234	-0.250

Similarmente ao observado nos complexos anteriores, o local da coordenação ao metal desempenha um papel preponderante nas estruturas dos complexos CMF da Quercetina. A estrutura do cromóforo no complexo Q(3,1) mantém-se intocada, exceção feita ao comprimento das ligações C3'-C4' e C3'-OH que, a par do ângulo A+B - C, aumentam o seu valor (o ângulo, quando comparado aos complexos Q(1,1) e Q(2,1), inverte o sentido da rotação). Quanto aos restantes complexos, as alterações mais visíveis face à referência ocorrem nas mesmas ligações e na mesma proporção; assim, como observado para os complexos dos outros cromóforos, verifica-se uma diminuição nas ligações componentes do sistema conjugado no anel B, à exceção das ligações duplas, que aumentam o seu comprimento; diminui o comprimento das ligações entre o esqueleto molecular e os hidroxilos 8, 3' e 4' e aumenta o ângulo diedro entre os anéis A+B e C

(em especial para o composto Q(1,1)). Em ambos, as pontes de Hidrogénio com o Oxigénio 4 aumentam o seu comprimento.

Como nota final sobre os comprimentos das ligações realça-se que, ao contrário dos cromóforos isolados, em que as principais diferenças de cariz estrutural ocorriam por influência dos auxocromos, tal não se verifica nos complexos CMF, onde o metal acarreta a responsabilidade da existência de tais diferenças. Excepções a esta regra nos complexos coordenados ao primeiro local são, por inclusão do 3-OH, a diminuição da ligação C4-C5 e aumento da ligação C4=O e, por inclusão do 3'-OH, a diminuição da ligação C4'-C5' e aumento de C4=O. Quanto aos complexos de coordenação ao local 2, as diferenças resultantes da inclusão do 3'-OH limitam-se ao aumento da ligação C4'-OH e respectiva diminuição do comprimento da ligação C4'-C5'. Nos complexos CMF em que a coordenação se dá no terceiro local, o efeito exercido pelo 3-OH (entre L(3,1) e Q(3,1)) é mais notável que nos complexos anteriores, manifestando-se no aumento do comprimento das ligações O1-C2, C2-C3 e C4=O e diminuição do comprimento das ligações C4-C5, C10-O1 e C2-C1'; tal efeito é predominantemente local.

Em seguida apresentam-se as Tabelas 18, 19, 20 e 21 com os valores das cargas parciais resultantes das populações atómicas. De modo semelhante ao anterior, as comparações serão referentes ao cromóforo isolado.

Tabela 18: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF da Apigenina; a azul, incrementos na população atômica relativamente ao cromóforo isolado, a amarelo reduções na população.

	<b>A</b>	<b>A(1,1)</b>
<b>C2</b>	0.156	0.192
<b>C3</b>	-0.199	-0.177
<b>C4</b>	0.153	0.204
<b>C5</b>	-0.155	-0.128
<b>C6</b>	0.141	0.166
<b>C7</b>	-0.218	-0.147
<b>C8</b>	0.120	0.142
<b>C9</b>	-0.191	-0.198
<b>C10</b>	0.141	0.154
<b>C1'</b>	-0.076	-0.087
<b>C2'</b>	-0.093	-0.079
<b>C3'</b>	-0.146	-0.131
<b>C4'</b>	0.096	0.123
<b>C5'</b>	-0.183	-0.167
<b>C6'</b>	-0.093	-0.073
<b>O1</b>	-0.188	-0.158
<b>O4</b>	-0.361	-0.458
<b>O6</b>	-0.340	-0.492
<b>O8</b>	-0.335	-0.299
<b>O3</b>	-	-
<b>O4'</b>	-0.338	-0.306
<b>O3'</b>	-	-
<b>Anel A+B</b>	-0.165	-0.319
<b>Anel C</b>	0.165	0.086

A complexação da Apigenina resulta na diminuição da população atômica dos átomos (do esqueleto molecular) circundantes às posições de coordenação (4 e 6; também no átomo O4' diminui a população), enquanto que os átomos que efectuam a coordenação propriamente dita vêm a sua população drasticamente aumentada. Este aumento dever-se-á, no Oxigénio 6, à desprotonação do grupo

hidroxilo, cuja carga resultante pode localizar-se neste Oxigénio ou transferir-se para o metal; a magnitude da carga neste átomo corresponde a metade da carga de um electrão e o aumento relativo ao hidroxilo na Apigenina isolada é de ~15% da carga electrónica, sugerindo a deslocalização de carga para o catião Al(III). Quanto ao Oxigénio 4, o aumento populacional dever-se-á sobretudo à diminuição da população nas posições 1-8, implicando uma deslocalização electrónica ao longo do sistema  $\pi$  nos anéis A+B que facilite a coordenação ao metal; o aumento da carga neste átomo é coerente com o aumento em O6. O aumento da população nos anéis A+B e C sugere uma transferência de carga a partir do catião metálico, o que pode corresponder ao fenómeno de retrodoação. A carga total no cromóforo é, por influência dos anéis A+B, negativa, correspondendo a cerca de 25% da carga de um electrão.

Tabela 19: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF da Luteolina; a azul, incrementos na população atómica relativamente ao cromóforo isolado, a amarelo reduções na população.

	L	L(1,1)	L(3,1)
<b>C2</b>	0.156	0.194	0.157
<b>C3</b>	-0.203	-0.173	-0.200
<b>C4</b>	0.152	0.205	0.152
<b>C5</b>	-0.156	-0.127	-0.156
<b>C6</b>	0.141	0.166	0.140
<b>C7</b>	-0.218	-0.147	-0.220
<b>C8</b>	0.120	0.142	0.119
<b>C9</b>	-0.189	-0.197	-0.191
<b>C10</b>	0.141	0.155	0.141
<b>C1'</b>	-0.063	-0.070	-0.065
<b>C2'</b>	-0.149	-0.110	-0.119
<b>C3'</b>	0.049	0.082	0.059
<b>C4'</b>	0.082	0.083	0.070

Tabela 19: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF da Luteolina (continuação); a azul, incrementos na população atômica relativamente ao cromóforo isolado, a amarelo reduções na população.

	L	L(1,1)	L(3,1)
<b>C5'</b>	-0.136	-0.153	-0.140
<b>C6'</b>	-0.107	-0.093	-0.114
<b>O1</b>	-0.186	-0.156	-0.187
<b>O4</b>	-0.363	-0.456	-0.364
<b>O6</b>	-0.340	-0.491	-0.342
<b>O8</b>	-0.334	-0.299	0.337
<b>O3</b>	-	-	-
<b>O4'</b>	-0.328	-0.341	-0.501
<b>O3'</b>	-0.376	-0.323	-0.506
<b>Anel A+B</b>	-0.165	-0.301	-0.120
<b>Anel C</b>	0.163	0.243	-0.830

A tendência observada nos complexos CMF da Luteolina é algo diferente da anterior. No complexo L(1,1), apenas os átomos nas posições 1' e 4' mantêm a sua população; os Oxigénios coordenantes aumentam-na de forma significativa (o átomo C5' também tem um aumento populacional, ainda que muito menos pronunciado), todos os outros sofrem uma redução. De novo, o sistema aparenta uma deslocalização electrónica direccionada à coordenação ao metal, se bem que mais efectiva (e deslocalizada) que no complexo da Apigenina; a diminuição da população no anel C (ao contrário de A(1,1)), incluindo no átomo O3', pressupõe um papel activo deste átomo na deslocalização  $\pi$ ; também de forma contrária a A(1,1), em que o cromóforo tem carga total negativa, no complexo L(1,1) a carga no cromóforo é apenas ligeiramente negativa, com o aumento da população nos anéis A+B acompanhado da redução no anel C. Já no complexo L(3,1) a situação é completamente diferente. Neste

complexo, mantém-se o habitual incremento da população nos átomos que estabelecem a coordenação ao metal (neste caso O3' e O4'); no entanto, as cargas nos restantes átomos do cromóforo não sofrem alterações palpáveis (à excepção duma ligeira redução da população em C2'), verificando-se apenas subtis alterações na população de alguns átomos do anel C. A carga total no cromóforo é praticamente unitária uma vez que a carga nos anéis A+B permanece negativa (ainda que sofra uma pequena diminuição) e a carga no anel C, contraditória à observada em A(1,1) e L(1,1), é fortemente negativa; de facto, neste complexo, os resultados sugerem a ocorrência de deslocalização electrónica em sentido contrário ao anteriormente observado, de modo a que o sistema deslocalizado dos anéis A+B actue como um activador do anel C o que, juntamente com a desprotonação dos hidroxilos 3' e 4', contribui para este aumento abrupto da carga negativa no anel C. Mais uma vez, a carga parcial nos hidroxilos desprotonados não atinge a unidade, pelo que, dada a ausência de oscilações nas populações do resto dos átomos da molécula, parte da carga nos hidroxilos desprotonados em 3' e 4' terá sido transferida para o metal.

Tabela 20: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF do Canferol; a azul, incrementos na população atómica relativamente ao cromóforo isolado, a amarelo reduções na população.

	C	C(1,1)	C(2,1)
<b>C2</b>	0.127	0.176	0.180
<b>C3</b>	0.024	0.046	0.038
<b>C4</b>	0.126	0.155	0.0141
<b>C5</b>	-0.150	-0.119	-0.113
<b>C6</b>	0.143	0.164	0.148
<b>C7</b>	-0.217	-0.183	-0.188
<b>C8</b>	0.122	0.139	0.142

Tabela 20: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF do Canferol (continuação); a azul, incrementos na população atômica relativamente ao cromóforo isolado, a amarelo reduções na população.

	<b>C</b>	<b>C(1,1)</b>	<b>C(2,1)</b>
<b>C9</b>	-0.188	-0.159	-0.164
<b>C10</b>	0.145	0.151	0.152
<b>C1'</b>	-0.070	-0.079	-0.080
<b>C2'</b>	-0.095	-0.076	-0.078
<b>C3'</b>	-0.151	-0.137	-0.138
<b>C4'</b>	0.094	0.124	0.123
<b>C5'</b>	-0.187	-0.169	-0.168
<b>C6'</b>	-0.097	-0.073	-0.072
<b>O1</b>	-0.181	-0.151	-0.154
<b>O4</b>	-0.396	-0.491	-0.480
<b>O6</b>	-0.334	-0.495	-0.305
<b>O8</b>	-0.332	-0.302	-0.301
<b>O3</b>	-0.341	-0.321	-0.489
<b>O4'</b>	-0.341	-0.305	-0.307
<b>O3'</b>	-	-	-
<b>Anel A+B</b>	-0.204	-0.538	-0.353
<b>Anel C</b>	0.204	0.291	0.284

Nos complexos CMF do Canferol a variação das cargas parciais no cromóforo com a coordenação ao metal é bastante concordante: a população diminui entre as posições 1 e 9 e entre as posições 3' e 6', aumentando apenas nos átomos de Oxigénio que estabelecem ligações ao catião metálico. É nestes últimos que se verifica a influência do 3-OH na distribuição de cargas: em ambos os complexos C(1,1) e C(2,1), a carga no Oxigénio 4 eleva-se a cerca de  $-0.5$ , da mesma magnitude da carga parcial no hidroxilo desprotonado (nos complexos anteriores, ao participar na ligação ao metal, o Oxigénio do carbonilo aumentava a sua população para uma carga resultante em redor de 0.45). Assim, a já comentada deslocalização electrónica que permitiria uma maior densidade de carga neste átomo do complexo face ao

cromóforo isolado parece exacerbada pela presença do hidroxilo em posição 3; no complexo C(2,1), em que este hidroxilo é co-participante na ligação ao metal, ambos os Oxigénios 3 e 4 apresentam menor carga negativa que os Oxigénios coordenantes em C(1,1), o que aparentemente surge em consequência do O3 ceder parte da sua população ao catião Al(III), não exercendo um efeito tão notável no aumento da população em O4. As cargas totais nos anéis da molécula revelam as maiores discrepâncias entre ambos os complexos: embora a população no anel C diminua na mesma quantidade (aproximadamente) em ambos os sistemas, o aumento da população nos anéis A+B em C(1,1) é sensivelmente o dobro do ocorrido em C(2,1); uma vez que as populações atómicas dos cromóforos apresentam uma variação equiparável entre os dois complexos, é plausível que o excesso de carga negativa nestes anéis em C(1,1) se deva unicamente a uma maior interacção do centro metálico com o sistema  $\pi$  destes anéis, conjugado com efeitos originados pelo hidroxilo 3 (note-se a carga  $\sim -0.5$  nestes anéis em C(1,1) e  $\sim -0.3$  em A(1,1) e L(1,1)).

Tabela 21: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF da Quercetina; a azul, incrementos na população atómica relativamente ao cromóforo isolado, a amarelo reduções na população.

	Q	Q(1,1)	Q(2,1)	Q(3,1)
C2	0.127	0.177	0.184	0.129
C3	0.027	0.049	0.041	0.023
C4	0.127	0.157	0.143	0.125
C5	-0.150	-0.118	-0.112	-0.150
C6	0.143	0.165	0.149	0.142
C7	-0.217	-0.183	-0.187	-0.219
C8	0.122	0.139	0.143	0.121

Tabela 21: Cargas Parciais (Löwdin) nos complexos CMF da Quercetina (continuação); a azul, incrementos na população atômica relativamente ao cromóforo isolado, a amarelo reduções na população.

	Q	Q(1,1)	Q(2,1)	Q(3,1)
<b>C9</b>	-0.188	-0.159	-0.164	-0.188
<b>C10</b>	0.146	0.151	0.153	0.146
<b>C1'</b>	-0.053	-0.063	-0.064	-0.059
<b>C2'</b>	-0.119	-0.105	-0.106	-0.118
<b>C3'</b>	0.068	0.076	0.075	0.055
<b>C4'</b>	0.052	0.084	0.083	0.067
<b>C5'</b>	-0.171	-0.155	-0.154	-0.143
<b>C6'</b>	-0.119	-0.094	-0.092	-0.119
<b>O1</b>	-0.180	-0.149	-0.151	-0.179
<b>O4</b>	-0.394	-0.489	-0.479	-0.399
<b>O6</b>	-0.334	-0.495	-0.305	-0.336
<b>O8</b>	-0.332	-0.302	-0.301	-0.334
<b>O3</b>	-0.336	-0.316	-0.485	-0.340
<b>O4'</b>	-0.372	-0.341	-0.343	-0.503
<b>O3'</b>	-0.340	-0.324	-0.327	-0.507
<b>Anel A+B</b>	-0.187	-0.331	-0.332	-0.123
<b>Anel C</b>	0.186	0.271	0.264	-0.817

A discussão dos resultados relativos aos complexos CMF da Quercetina é bastante similar ao discutido para os restantes complexos na medida em que as principais alterações se devem ao local da coordenação do metal ao cromóforo. Deste modo, nos complexos coordenados aos anéis A+B (Q(1,1) e Q(2,1)), as populações atômicas demonstram uma redução entre as posições 1 e 9 e da posição 4' à 6'. Os átomos de Oxigénio que se ligam ao centro metálico vêm a sua população aumentada para um valor equiparável, ainda que menor em Q(2,1) (possível efeito do 3-OH, como discutido para os complexos do Canferol); contrariamente aos complexos do Canferol, os complexos Q(1,1) e Q(2,1) exibem iguais aumentos e reduções na carga total dos anéis A+B e C, respectivamente, o que sugere que a

inclusão do 3'-OH inibe o efeito exercido pelo 3-OH na deslocalização electrónica entre o centro metálico e estes anéis. Já o complexo Q(3,1) apresenta resultados de distribuição de cargas bastante similares aos do complexo L(3,1). Apenas o átomo C5' vê a sua população efectivamente reduzida (simétrico, nas posições do anel C, ao átomo que demonstra o mesmo efeito em L(3,1)) e, salvo os aumentos populacionais em O3' e O4' (coordenados ao metal), não existe qualquer oscilação notável das cargas parciais relativamente ao cromóforo isolado. Tanto o aumento da população nestes átomos como a variação da carga total nos anéis obedece claramente ao efeito da coordenação na terceira posição já patente no complexo da Luteolina, resultando em valores bastante semelhantes; os anéis A+B sofrem uma ligeira redução na população enquanto o anel C tem a sua população aumentada por um valor unitário, o que sem dúvida resulta da desprotonação de ambos os hidroxilos neste anel. Neste complexo, o cromóforo tem carga total negativa equivalente à carga de um electrão; nos restantes, a carga no cromóforo é apenas ligeiramente negativa.

Na Tabela 22 expõem-se os valores da energia total e do *gap* HOMO-LUMO dos oito complexos CMF estudados. É óbvia, ao analisar as energias totais, a maior estabilidade dos complexos coordenados ao primeiro local (posições 4 e 6); observando a diferença energética entre a HOMO e a LUMO o panorama é algo diferente: embora os complexos com menor valor do *gap* para a Apigenina, Canferol e Quercetina continuem a ser os de coordenação ao primeiro local, no caso da Luteolina o complexo mais estável é o L(3,1). Ainda quanto à diferença energética entre as orbitais de

fronteira, o complexo com menor *gap* dos oito considerados é o Q(1,1); os complexos A(1,1), C(1,1) e Q(2,1) seguem-se em valor absoluto da energia, acompanhados de perto pelo L(3,1); finalmente, os complexos L(1,1), C(2,1) e Q(3,1) são os possuem maior *gap* HOMO-LUMO, sem motivo aparente dada a sua diferença estrutural.

Tabela 22: Energia Total (Hartree) e *gap* HOMO-LUMO (eV) dos complexos CMF.

	<b>Energia Total</b>	<b>HOMO-LUMO</b>
<b>A(1,1)</b>	-2197.018	0.229
<b>L(1,1)</b>	-2272.232	0.027
<b>L(3,1)</b>	-2271.843	0.117
<b>C(1,1)</b>	-2272.232	0.259
<b>C(2,1)</b>	-2272.222	0.082
<b>Q(1,1)</b>	-2347.440	0.465
<b>Q(2,1)</b>	-2347.431	0.253
<b>Q(3,1)</b>	-2347.052	0.063

### **3-2.4: Mordente – Comprimentos de ligação, Cargas e BDE**

O próximo conjunto de resultados (apresentado na Tabela 23) é referente ao centro metálico, o mordente no processo de tingimento, e o principal responsável pelas características estruturais até agora estudadas. Tanto os comprimentos de ligação como as cargas apresentadas em seguida foram retiradas dos cálculos de otimização de geometria; a Entalpia de Dissociação de Ligação (BDE, em diante; sigla anglógrafa) a 298K foi calculada com recurso às equações [131-133]

$$\text{BDE} = H_{\text{crom}} + H_{\text{Al}} + H_{\text{fibra}} - H_{\text{CMF}},$$

em que  $H_{\text{crom}}$ ,  $H_{\text{fibra}}$  e  $H_{\text{CMF}}$  são as Entalpias de Formação do cromóforo, da fibra e do complexo e  $H_{\text{Al}}$  é a Entalpia do catião. As Entalpias de Formação são calculadas como

$$H_{\text{form}} = E + \text{ZPE} + H_{\text{trans}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{rot}} + RT,$$

Em que  $H_{\text{form}}$  é a Entalpia de Formação duma dada espécie,  $E$  é a energia electrónica,  $\text{ZPE}$  é a correcção à energia vibracional a zero Kelvin,  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  a temperatura e  $H_{\text{trans}}$ ,  $H_{\text{vib}}$  e  $H_{\text{rot}}$  são a Entalpia translaccional, vibracional e rotacional. A BDE assim calculada corresponde à Entalpia de Dissociação das quatro ligações ao metal em simultâneo. A energia total foi retirada de um cálculo Single Point, a ZPE e contribuições translaccionais, rotacionais e vibracionais à Entalpia foram retiradas do *output* dum cálculo da matriz Hessiana. Note-se que, para cada Entalpia de Formação, o cromóforo tem carga  $-1$  ou  $-2$ , conforme o número de desprotonações, o catião tem carga  $+3$  e a fibra carga  $-1$ ; para o catião, investigou-se a energia total em função da multiplicidade (energia: singuleto=  $-41.6H$ , tripleto=  $-39.9H$  e quintupletto=  $-38.1H$ ), concluindo-se que o estado singuleto é o mais estável.

Tabela 23: Comprimentos de Ligação (Å), Entalpias de Formação (kJ/mol), BDE (kJ/mol) e Cargas no centro metálico dos complexos CMF.

Comprimento de Ligação								
	A(1,1)	L(1,1)	L(3,1)	C(1,1)	C(2,1)	Q(1,1)	Q(2,1)	Q(3,1)
<b>C4O-Al</b>	1.781	1.782	-	1.788	1.825	1.788	1.828	-
<b>C6O-Al</b>	1.747	1.747	-	1.745	-	1.745	-	-
<b>C3O-Al</b>	-	-	-	-	1.785	-	1.784	-
<b>C4'O-Al</b>	-	-	1.782	-	-	-	-	1.782
<b>C3'O-Al</b>	-	-	1.776	-	-	-	-	1.773
<b>Al-O1''</b>	1.911	1.911	1.940	1.910	1.907	1.910	1.907	1.943
<b>Al-O2''</b>	1.921	1.921	1.950	1.921	1.918	1.921	1.917	1.953

Tabela 23: Comprimentos de Ligação (Å), Entalpias de Formação (kJ/mol), BDE (kJ/mol) e Cargas no centro metálico dos complexos CMF (continuação).

<b>BDE</b>								
	<b>A(1,1)</b>	<b>L(1,1)</b>	<b>L(3,1)</b>	<b>C(1,1)</b>	<b>C(2,1)</b>	<b>Q(1,1)</b>	<b>Q(2,1)</b>	<b>Q(3,1)</b>
<b>H<sub>crom</sub></b>	-2501.05	-2698.51	-2697.94	-2698.53	-2698.57	-2895.98	-2896.01	-2894.28
<b>H<sub>Al</sub></b>	109.35	109.35	109.35	109.35	109.35	109.35	109.35	109.35
<b>H<sub>fibra</sub></b>	-3258.22	-3258.22	-3258.22	-3258.22	-3258.22	-3258.22	-3258.22	-3258.22
<b>H<sub>CMF</sub></b>	-5764.66	-5962.11	-5961.15	-5961.11	-5962.08	-6159.54	-6159.52	-6158.59
<b>BDE</b>	114.739	114.732	115.422	114.708	114.640	114.691	114.631	115.434
<b>Cargas Parciais</b>								
	<b>A(1,1)</b>	<b>L(1,1)</b>	<b>L(3,1)</b>	<b>C(1,1)</b>	<b>C(2,1)</b>	<b>Q(1,1)</b>	<b>Q(2,1)</b>	<b>Q(3,1)</b>
<b>O4</b>	-0.458	-0.456	-	-0.491	-0.480	-0.489	-0.479	-
<b>O6</b>	-0.492	-0.491	-	-0.495	-	-0.495	-	-
<b>O3</b>	-	-	-	-	-0.489	-	-0.485	-
<b>O4'</b>	-	-	-0.501	-	-	-	-	-0.503
<b>O3'</b>	-	-	-0.506	-	-	-	-	-0.507
<b>Al</b>	1.306	1.307	1.258	1.306	1.301	1.307	1.303	1.255
<b>O1''</b>	-0.396	-0.395	-0.389	-0.397	-0.397	-0.397	-0.396	-0.389
<b>O2''</b>	-0.405	-0.405	-0.400	-0.406	-0.406	-0.405	-0.406	-0.400

Principiando a discussão pelos comprimentos de ligação em torno do centro metálico, é novamente evidente que o local onde este se coordena ao cromóforo é o principal factor a considerar nas propriedades geométricas em torno do metal. Em todos os complexos com coordenação ao local 1 os comprimentos das ligações não variam significativamente com a mudança do cromóforo, assim como não variam com o cromóforo as ligações em torno do metal coordenado ao segundo local (nestes, relativamente aos anteriores, nota-se o aumento da ligação O4-Al; a ligação O3-Al tem comprimento pouco maior que o da ligação O6-Al nos restantes complexos); entre os complexos L(3,1) e Q(3,1) não se observam diferenças assinaláveis. Ainda quanto a estes complexos, as suas ligações ao Glutamato são maiores que nos demais complexos; já quanto às ligações coordenativas dos hidroxilos

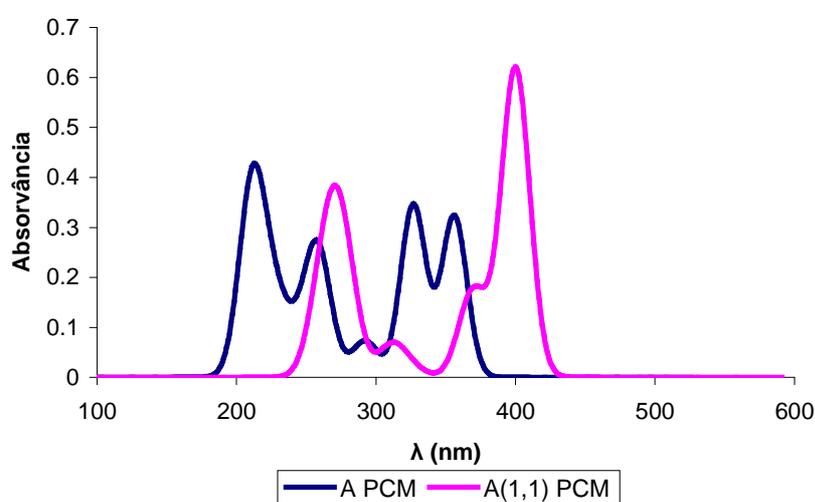
desprotonados em posição 3' e 4', estas assemelham-se mais à ligação O3-Al em C(2,1) e Q(2,1) que à ligação O6-Al em A(1,1), L(1,1), C(1,1) e Q(1,1).

As cargas parciais, nos átomos O1'' e O2'' (Oxigénios do ácido carboxílico no Glutamato, acima ou abaixo do plano definido pelo cromóforo, respectivamente) e no Alumínio têm um valor constante em todos os complexos à excepção de L(3,1) e Q(3,1), sendo que neles a população sofre um ligeiro decréscimo, para valores exactamente iguais, nos Oxigénios e um pequeno aumento no átomo de Alumínio. Nos complexos com carga formal +1, o catião Al(III) apresenta carga ~1.305 (um pouco menor para C(2,1) e Q(2,1) que para os restantes), nos de carga formal +2 o Alumínio apresenta uma carga cerca de 1.257, possível resultado da coordenação a dois grupos hidroxilo desprotonados, cujas populações nos Oxigénios são, como já se viu, as maiores de entre os átomos coordenantes.

Quanto às Entalpias de dissociação, estas são cerca de 700J/mol mais elevadas para os complexos L(3,1) e Q(3,1) comparativamente a todos os outros, e ligeiramente inferiores para os complexos L(2,1) e Q(2,1) que para os complexos com o metal coordenado ao local 1, sendo os valores de BDE para as ligações do centro metálico bastante semelhantes para os complexos de coordenação ao primeiro e segundo locais, para complexos do mesmo cromóforo. Assim, a força das ligações ao centro metálico depende essencialmente do número de hidroxilos desprotonados intervenientes, seguindo-se o número de membros do anel formado com a coordenação; a formação de anéis de 6 membros confere ligações mais fortes entre o cromóforo e o metal que a formação de anéis de 5 membros.

### 3-2.5: Transições Electrónicas –Espectros de Absorção UV-Vis

Os espectros de absorção dos complexos CMF foram calculados ao nível de teoria usado para os espectros dos cromóforos, igualmente para os 20 estados excitados de energia mais baixa, em vácuo e em Metanol. A informação exposta nas Figuras 16, 17, 18 e 19 respeita apenas às transições com maior força de oscilador em cada estado.



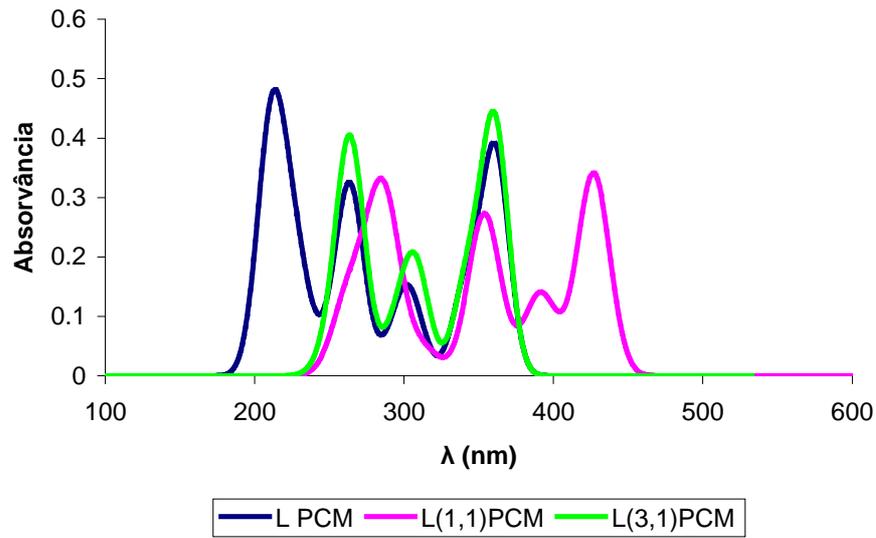
A

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	356.092	3.482	0.322
HOMO-1→LUMO	326.782	3.794	0.345
HOMO-1→LUMO+1	256.394	4.836	0.205
HOMO-2→LUMO+3	212.76	5.828	0.139

A(1,1)

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	400.065	3.099	0.619
HOMO-2→LUMO	369.650	3.354	0.172
HOMO→LUMO+2	272.577	4.549	0.197
HOMO-2→LUMO+2	262.273	4.727	0.160

Figura 16: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para a Apigenina e o seu complexo CMF em Metanol.



**L**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	361.101	3.434	0.374
HOMO-3→LUMO	304.52	4.071	0.112
HOMO-1→LUMO+1	262.212	4.723	0.240
HOMO-6→LUMO	213.998	5.794	0.149

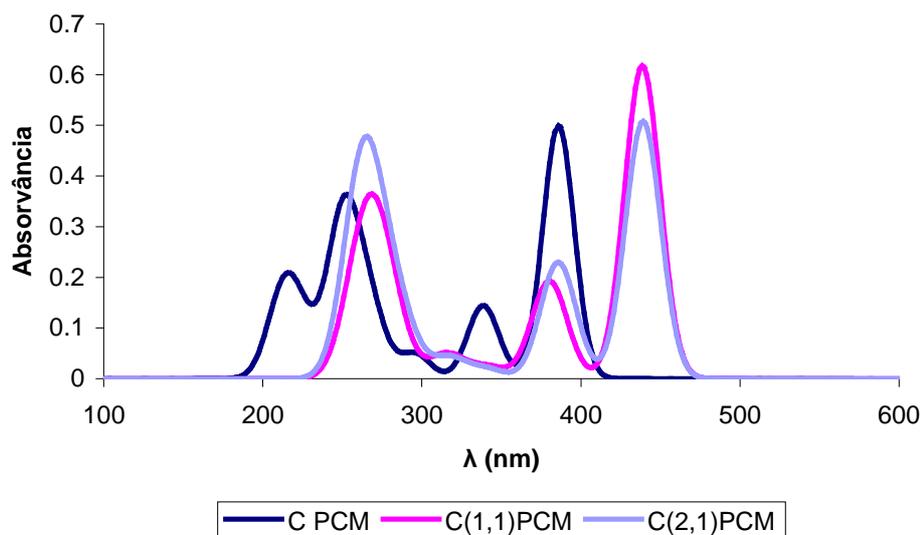
**L(1,1)**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	426.840	2.905	0.341
HOMO-2→LUMO	391.352	3.168	0.138
HOMO-3→LUMO	353.766	3.505	0.272
HOMO→LUMO+2	286.823	4.325	0.270

**L(3,1)**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	360.639	3.438	0.421
HOMO-3→LUMO	307.615	4.031	0.180
HOMO-1→LUMO+2	261.974	4.733	0.266

Figura 17: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para a Luteolina e os seus complexos CMF em Metanol.



C

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	385.895	3.213	0.500
HOMO-1→LUMO	338.570	3.662	0.144
HOMO→LUMO+2	252.900	4.903	0.076
HOMO-6→LUMO	216.547	5.726	0.054

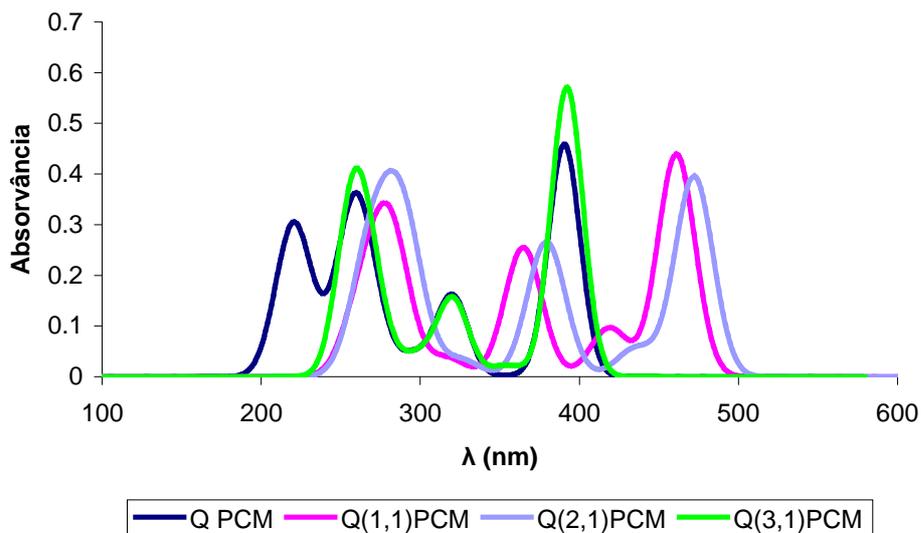
C(1,1)

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	438.603	2.827	0.617
HOMO-2→LUMO	380.168	3.261	0.192
HOMO→LUMO+2	270.195	4.589	0.188

C(2,1)

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	439.131	2.823	0.507
HOMO-2→LUMO	385.751	3.214	0.229
HOMO-2→LUMO+2	259.056	4.786	0.233

Figura 18: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para o Canferol e os seus complexos CMF em Metanol.



**Q**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	390.551	3.175	0.459
HOMO-2→LUMO	320.034	3.874	0.160
HOMO-1→LUMO+1	257.871	4.808	0.260
HOMO-6→LUMO	218.976	5.662	0.099

**Q(1,1)**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	461.011	2.689	0.439
HOMO-2→LUMO	418.852	2.960	0.096
HOMO-3→LUMO	364.767	3.399	0.255
HOMO-4→LUMO+1	280.412	4.395	0.186

**Q(2,1)**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	472.051	2.627	0.395
HOMO-3→LUMO	379.307	3.269	0.266
HOMO-1→LUMO+2	285.546	4.342	0.137

**Q(3,1)**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	392.243	3.161	0.571
HOMO-3→LUMO	320.207	3.872	0.154
HOMO-1→LUMO+2	256.92	4.826	0.301

Figura 19: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para a Quercetina e os seus complexos CMF em Metanol.

Em termos gerais, para todos os complexos CMF em Metanol, a introdução do metal provoca a alteração dos níveis energéticos do sistema, no sentido da redução do seu espaçamento; esta alteração é visível na energia das transições dos complexos em que, por vezes, a uma transição entre orbitais mais afastadas das orbitais de fronteira (comparativamente ao cromóforo isolado) corresponde uma energia inferior: tome-se como exemplo a segunda transição de menor energia na Apigenina e no seu complexo.

Em particular, o complexo A(1,1) demonstra, para todas as transições, um desvio dos  $\lambda$  das bandas de Absorção para valores mais elevados, da ordem dos 50nm nas transições de maior  $\lambda$ , acompanhado de maior intensidade da banda correspondente à transição menos energética. O desvio no  $\lambda$  desta transição coloca-a aos 400nm, nitidamente na região visível do espectro electromagnético; este máximo de absorção na região violeta corresponde, assim se viu na Introdução, a um composto que exhibe cor amarela, como de resto se prenunciava. Um espectro experimental [134] da Apigenina e do catião Alumínio em Metanol evidencia duas bandas a ~350nm e ~380nm; no entanto, a estequiometria A:Al é cerca de 1:100, pelo que provavelmente existem em solução complexos com mais que um catião coordenado e catiões isolados, o que sem dúvida altera o espectro de Absorção.

Os complexos da Luteolina manifestam comportamentos pouco concordantes. Por um lado, a coordenação em L(3,1) diminui o número de bandas para 3, sem qualquer oscilação assinalável nos  $\lambda$  das bandas (e, portanto, nas energias, claramente na região Ultravioleta); no entanto, as forças do oscilador exibem um ligeiro aumento. Por outro lado, o complexo L(1,1) verifica uma aumento

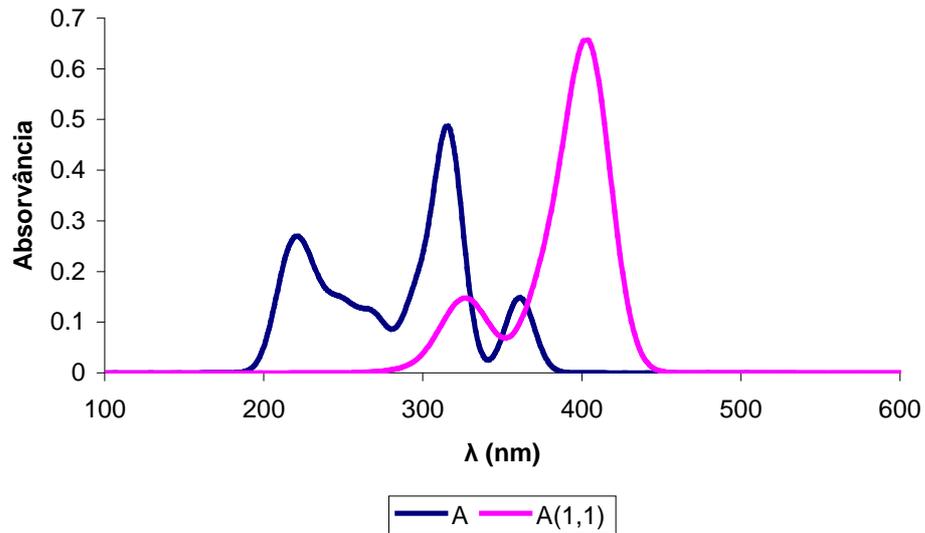
considerável nos  $\lambda$  das transições, com os valores da força do oscilador um pouco abaixo dos da Luteolina. Os desvios nos  $\lambda$  colocam as transições mais favoráveis nos 427nm (banda mais intensa) e 391nm, nitidamente na região visível. A transição mais favorável, em particular, desloca-se da região correspondente à cor violeta para o azul ( $\lambda$  superior ao da transição mais favorável em A(1,1)); em termos da cor exibida pelo complexo, esta deverá situar-se no amarelo, com alguma proximidade ao laranja. Experimentalmente [134], o espectro (em Metanol) da Luteolina com o catião Al(III) apresenta, para estequiometria L:Al 1:1, uma banda em torno dos 400nm; para estequiometria 1:10, a banda desloca-se para os 430nm.

No complexo C(1,1), com apenas três bandas no espectro UV-Vis, as duas transições de menor energia têm um  $\lambda$  ~50nm maior que as transições no Canferol, assim como as forças de oscilador destas transições são mais elevadas, em particular da mais favorável. Esta transição ocorre a um  $\lambda$  mais elevado que a transição mais favorável nos complexos da Apigenina ou Luteolina, a 439nm, no intervalo de cor azul, aproximando-se a cor deste complexo mais aos tons de laranja que aos de amarelo; a segunda transição mais favorável encontra-se no limiar entre a radiação UV e Visível, a 380nm, com menor valor de força do oscilador que a transição anterior. O complexo C(2,1), relativamente ao C(1,1), apresenta uma diferença no  $\lambda$  das bandas de Absorção inferior a 10nm; quanto às intensidades, as transições mais favorável e menos favorável são menos intensas que em C(1,1), invertendo-se a situação para a restante. O efeito da coordenação ao local 2 é, para todos os efeitos, semelhante à coordenação no primeiro local: relativamente ao Canferol, as bandas

do espectro deslocam-se no sentido dos  $\lambda$  vermelhos, sendo que a cor final do complexo deverá situar-se também no amarelo-laranja, e o número de bandas diminui para três.

Os complexos da Quercetina comportam-se de forma semelhante aos anteriores, com principal preponderância no efeito do local de coordenação do cromóforo ao metal. O complexo Q(3,1) não exhibe grandes diferenças nos  $\lambda$  das transições e, além da transição mais favorável que é mais intensa que a da Quercetina, as forças de oscilador não se afastam significativamente das observadas no espectro do cromóforo. Apenas a transição mais favorável se encontra na região visível do espectro, a 392nm. Os complexos Q(1,1) e Q(2,1), analogamente aos equivalentes do Canferol, têm espectros UV-Vis bastante semelhantes. Relativamente à Quercetina, ambos deslocam as bandas do espectro para  $\lambda$  mais elevados, numa magnitude de 70- - 80nm, e em ambos a intensidade da transição mais favorável é menor que na Quercetina. O complexo Q(1,1) apresenta uma segunda transição (muito pouco intensa; o Q(2,1) apresenta um ombro na mesma região, sem uma transição univocamente definida) na região violeta do espectro visível o que, juntamente com a excitação de menor energia a 461nm, resultaria na cor laranja para este cromóforo assim coordenado. Quanto à cor do complexo Q(2,1), esta estará ainda nos tons de laranja, mas mais cerca do vermelho que qualquer dos outros complexos CMF estudados, com um máximo de Absorção calculado por TD-DFT a 472nm; a transição seguinte ocorre a mais 0.64eV, já no Ultravioleta.

As Figuras 20, 21, 22 e 23 contêm a informação relativa aos espectros dos complexos CMF em vácuo.



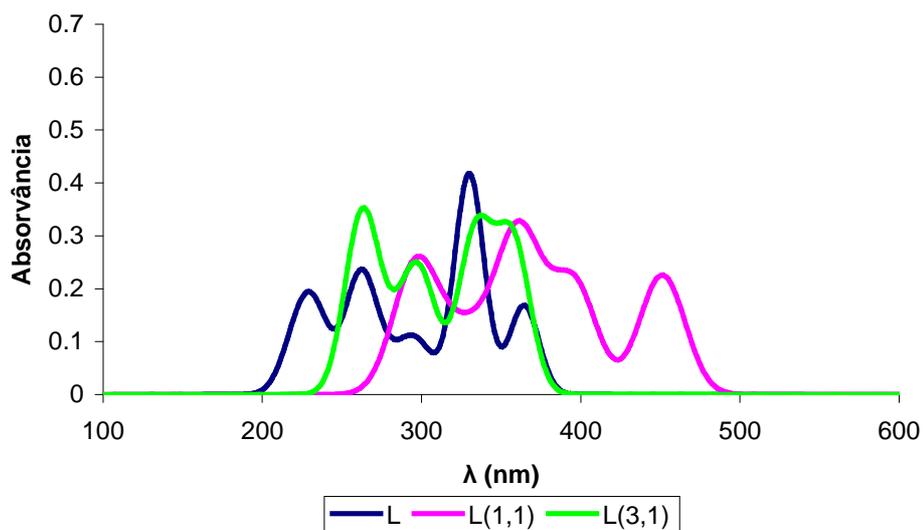
**A**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	360.87	3.436	0.148
HOMO-1→LUMO	315.956	3.924	0.473
HOMO-2→LUMO+2	221.286	5.603	0.077

**A(1,1)**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO-3→LUMO	404.055	3.069	0.628
HOMO-2→LUMO+1	330.431	3.752	0.093

Figura 20: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para a Apigenina e o seu complexo CMF em vácuo.



**L**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	364.465	3.402	0.168
HOMO-1→LUMO	330.017	3.757	0.417
HOMO-1→LUMO+1	260.493	4.760	0.188
HOMO→LUMO+4	226.327	5.478	0.069

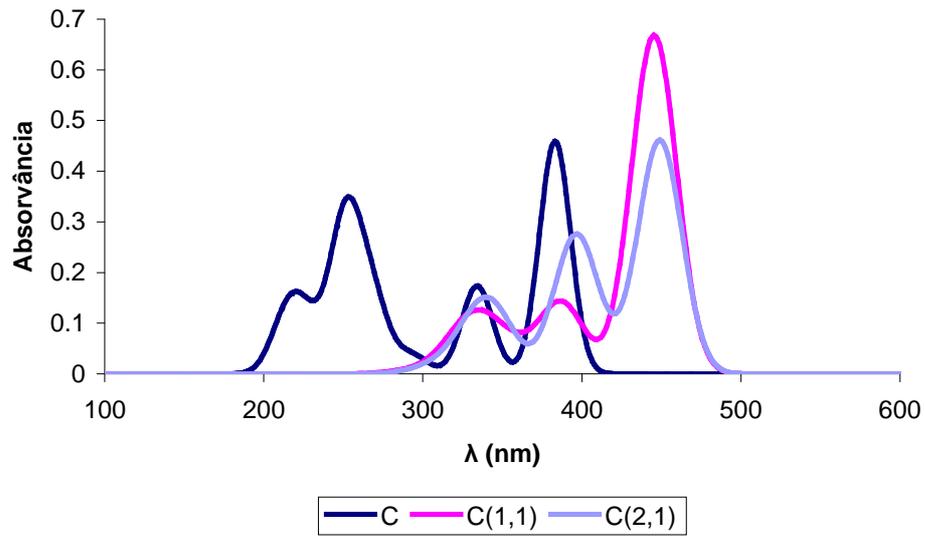
**L(1,1)**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO-2→LUMO	451.262	2.748	0.226
HOMO-6→LUMO	395.560	3.134	0.210
HOMO-7→LUMO	360.975	3.435	0.306
HOMO-2→LUMO+2	296.514	4.181	0.243

**L(3,1)**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO+1	357.468	3.468	0.287
HOMO-1→LUMO+1	334.045	3.712	0.298
HOMO-3→LUMO+1	300.088	4.132	0.151
HOMO-1→LUMO+5	261.996	4.732	0.248

Figura 21: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para a Luteolina e os seus complexos CMF em vácuo.



C

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	383.129	3.236	0.459
HOMO-1→LUMO	334.135	3.711	0.173
HOMO→LUMO+2	255.548	4.852	0.093
HOMO-2→LUMO+1	224.854	5.514	0.048

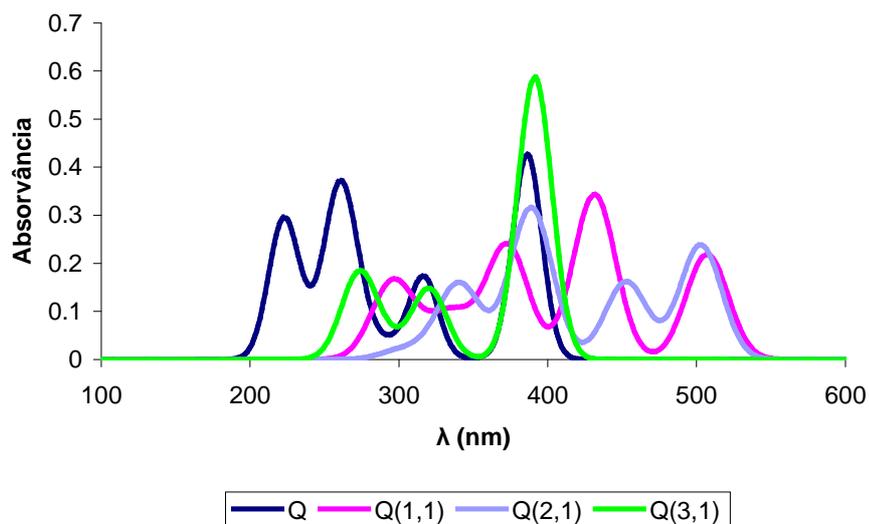
C(1,1)

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO-1→LUMO	445.442	2.783	0.615
HOMO-6→LUMO	386.919	3.204	0.140
HOMO-2→LUMO+1	337.069	3.678	0.054

C(2,1)

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO-1→LUMO	449.056	2.761	0.461
HOMO-4→LUMO	396.559	3.127	0.274
HOMO-3→LUMO+1	339.060	3.657	0.095

Figura 22: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para o Canferol e os seus complexos CMF em vácuo.



**Q**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO	386.244	3.210	0.427
HOMO-2→LUMO	316.634	3.916	0.171
HOMO-4→LUMO+1	261.603	4.740	0.045
HOMO→LUMO+6	224.707	5.518	0.154

**Q(1,1)**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO-1→LUMO	507.052	2.445	0.218
HOMO-4→LUMO	431.475	2.874	0.342
HOMO-7→LUMO	372.638	3.327	0.237
HOMO-1→LUMO+2	296.046	4.188	0.157

**Q(2,1)**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO-1→LUMO	502.815	2.466	0.238
HOMO-4→LUMO	452.729	2.739	0.162
HOMO-7→LUMO	388.860	3.188	0.314
HOMO-3→LUMO+1	342.243	3.623	0.112

**Q(3,1)**

Transição	$\lambda$ (nm)	Energia (eV)	Força de Oscilador
HOMO→LUMO+1	391.278	3.169	0.587
HOMO-2→LUMO+1	320.638	3.867	0.145
HOMO→LUMO+6	273.322	4.536	0.122

Figura 23: Espectro de Absorção UV-Vis e dados relativos para a Quercetina e os seus complexos CMF em vácuo.

Os espectros dos complexos da Apigenina em vácuo demonstram a mesma tendência que os espectros em Metanol, com as bandas deslocadas para  $\lambda$  mais elevados (máximo a 404nm, próximo do máximo do complexo solvatado) que no cromóforo, e força do oscilador mais elevada na transição mais favorável. O complexo absorve na região violeta do espectro visível.

O espectro do complexo L(3,1) é razoavelmente parecido ao da Luteolina, com bandas mais intensas a maior energia; o máximo de Absorção ocorre a menor  $\lambda$  que o do cromóforo, no Ultravioleta. Quando comparado ao da Luteolina, o espectro do complexo L(1,1) exhibe o já habitual desvio das bandas para energias mais baixas, com máximo a 451nm (superior ao máximo em Metanol), a que corresponde a cor laranja para este cromóforo assim complexado.

No Canferol, os complexos possuem espectros TD-DFT bastante similares, ambos com os máximos a menor energia que no Canferol, e com a intensidade da primeira transição em C(1,1) superior à de C(2,1) (inversamente para a segunda transição) e os  $\lambda$ , respectivamente, 445nm e 449nm, aproximadamente 10nm superiores aos dos complexos solvatados; as restantes excitações electrónicas ocorrem a  $\lambda$  na gama dos Ultravioleta. Este complexos exibirão cor laranja.

Finalmente, nos espectros dos complexos da Quercetina, o espectro do complexo Q(3,1) é mais uma vez razoavelmente idêntico ao do cromóforo, aumentando apenas a intensidade da transição principal, cujo  $\lambda$  aumenta para os 390nm, nos princípios do violeta, comparável ao calculado em Metanol. Já os complexos Q(1,1) e Q(2,1) exibem uma primeira banda a 507nm e 503nm, de intensidade comparável; a segunda banda localiza-se a  $\lambda$  ligeiramente mais

elevado no complexo Q(2,1), a metade da intensidade da do espectro de Q(1,1), ambas na região azul do espectro. Assim, estes complexos apresentam uma cor vermelha associada à primeira transição, suavizada em laranja pelo amarelo associado à outra transição na gama visível.

Como nota final, lembra-se que os espectros dos cromóforos complexados no local 3 não variam significativamente dos espectros dos cromóforos, enquanto os restantes complexos têm diferenças notáveis quanto aos espectros de Absorção dos cromóforos. Nestes últimos, o desvio nas bandas localizadas a menor energia ocorre sempre no sentido de  $\lambda$  mais elevados. A maior diferença entre os espectros solvatados e em vácuo ocorre no espectro do complexo L(3,1) em vácuo, algo inesperado face à tendência observada em todos os outros; de resto, os  $\lambda$  das bandas de Absorção em vácuo são ligeiramente superiores aos calculados em Metanol e as cores finais resultantes para os complexos em Metanol aproximam-se mais das medidas colorimetricamente em [22]. Para os complexos da Apigenina e Luteolina, relativamente aos quais existem (poucos e imprecisos) dados experimentais, os espectros solvatados aproximam-se mais dos valores de  $\lambda$  medidos experimentalmente.

### **3-2.5: Transições Electrónicas – Orbitais**

Nas Figuras 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 31 inclui-se a representação das orbitais envolvidas em cada transição (traçadas para 99% de probabilidade); para cada estado apenas foi considerada a única orbital com contribuição superior a 80%.

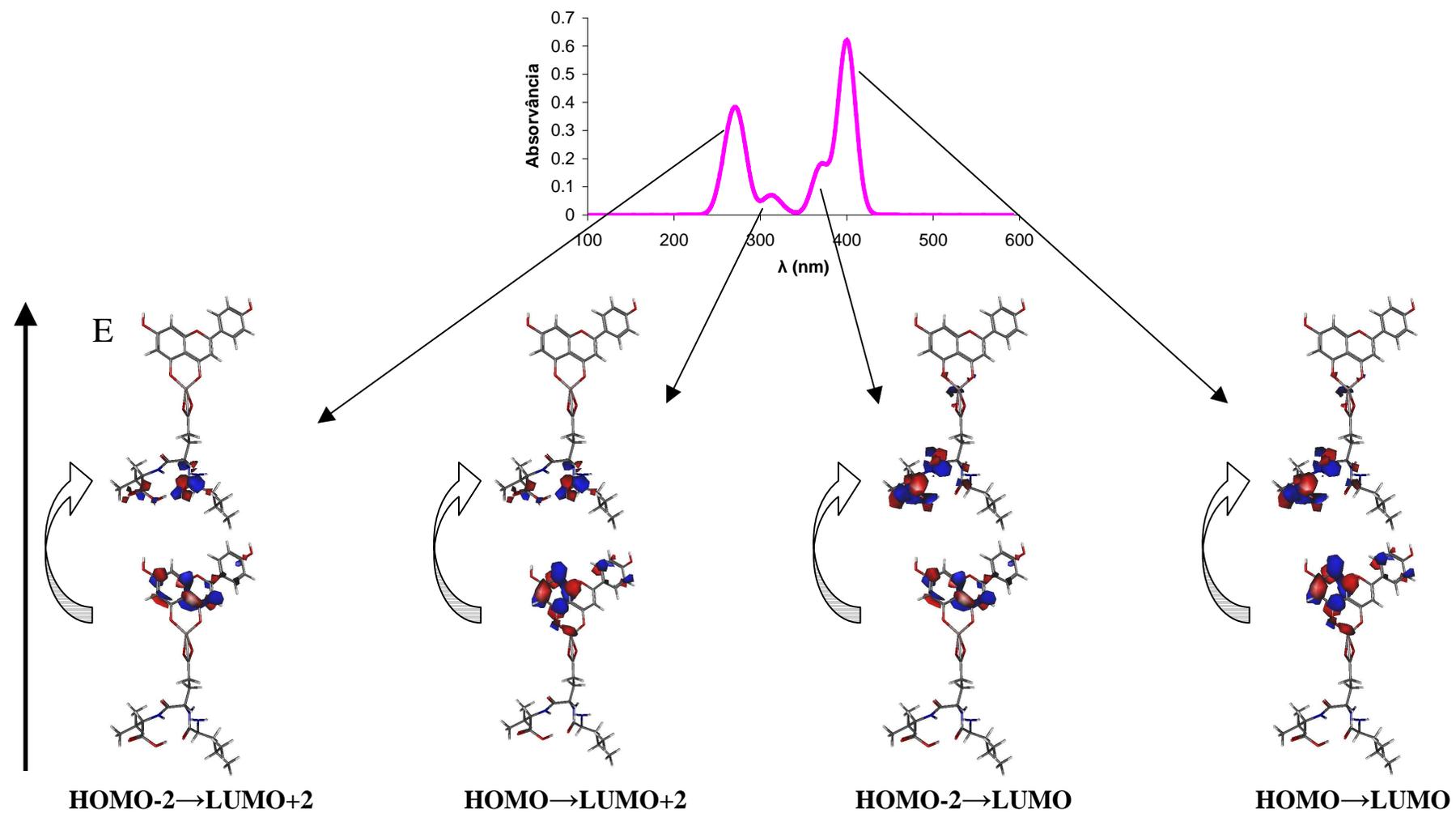


Figura 24: Transições Eletrônicas do complexo A(1,1) (Metanol).

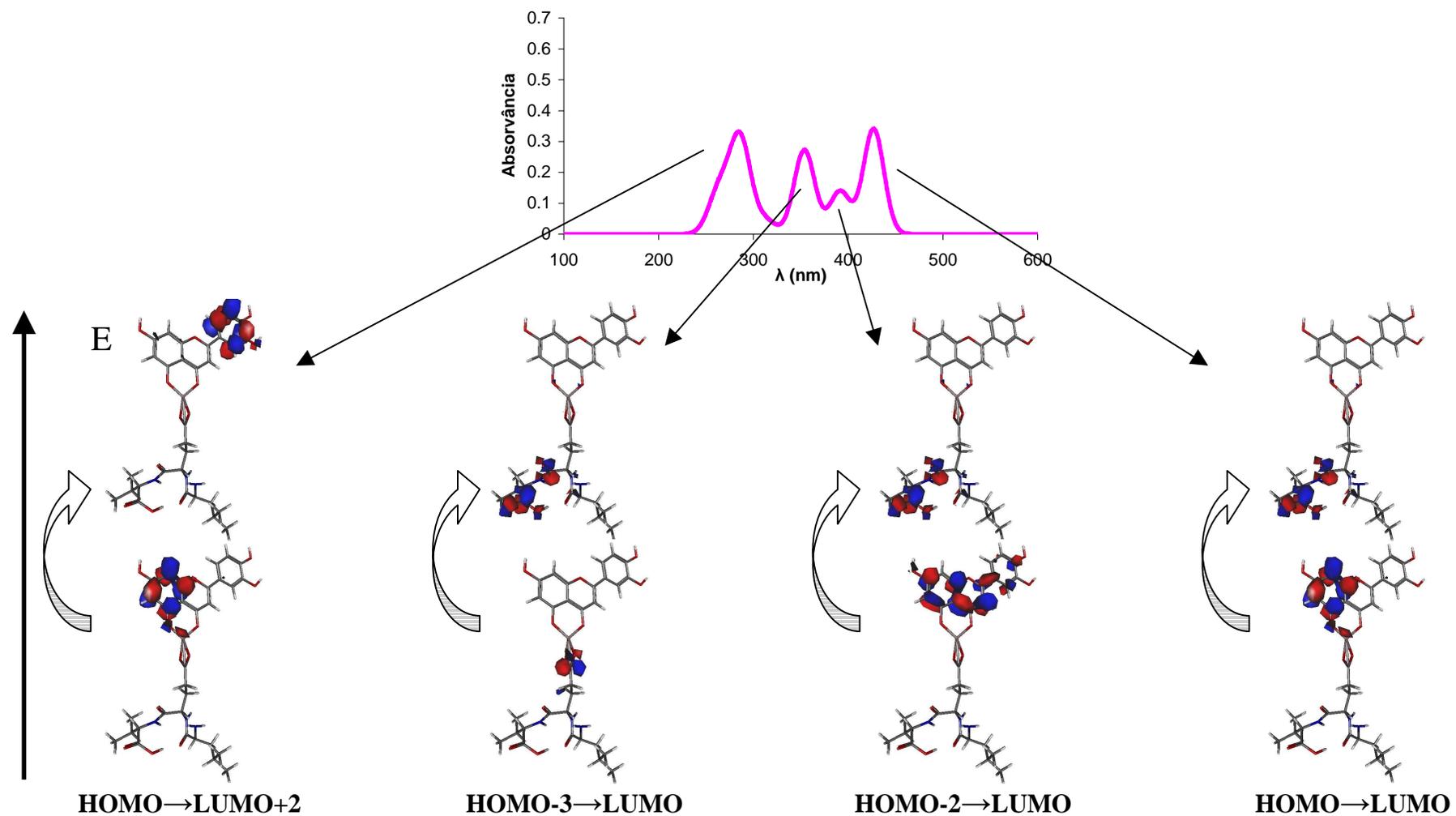


Figura 25: Transições Electrónicas do complexo L(1,1) (Metanol).

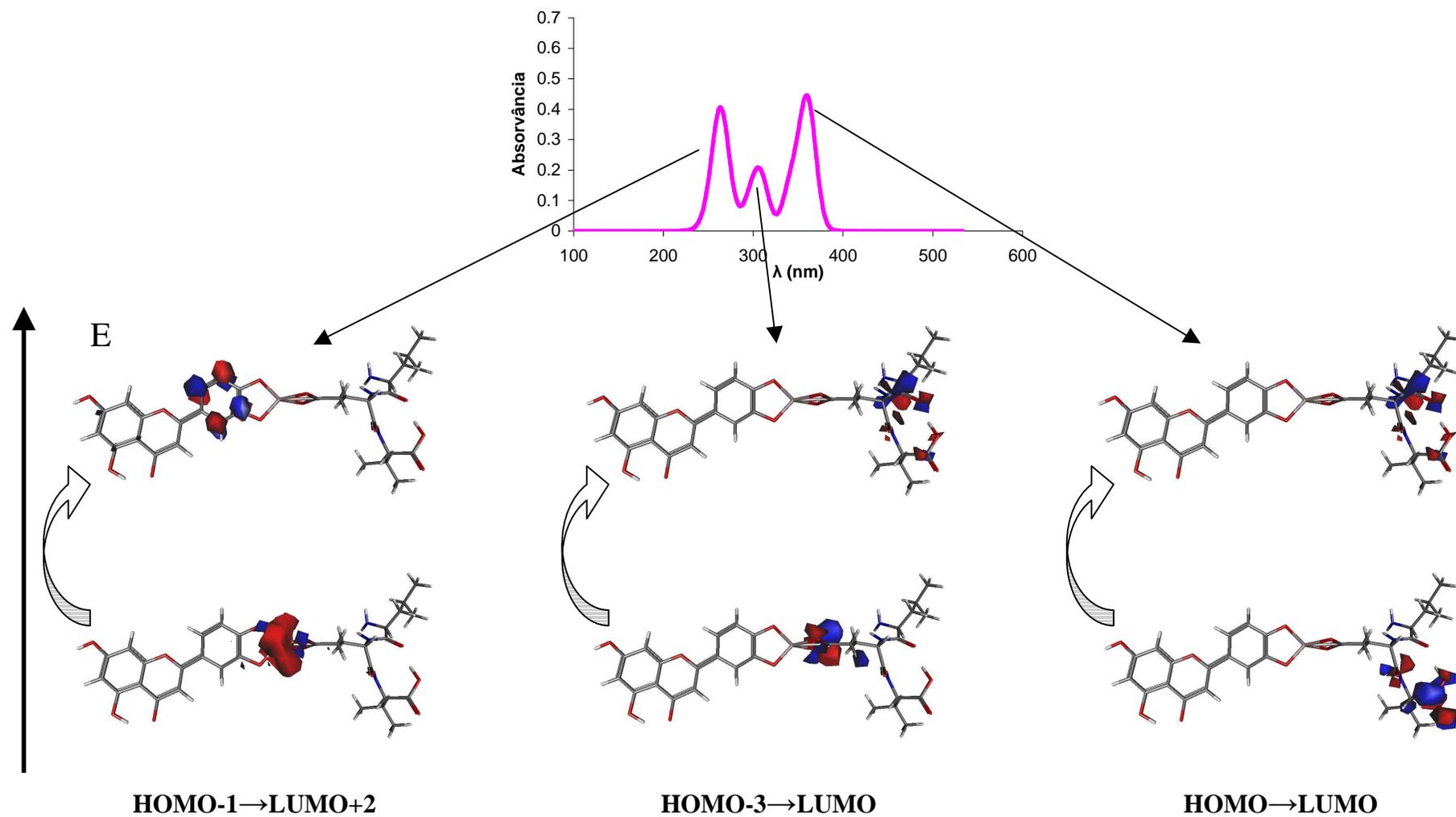


Figura 26: Transições Electrónicas do complexo L(3,1) (Metanol).

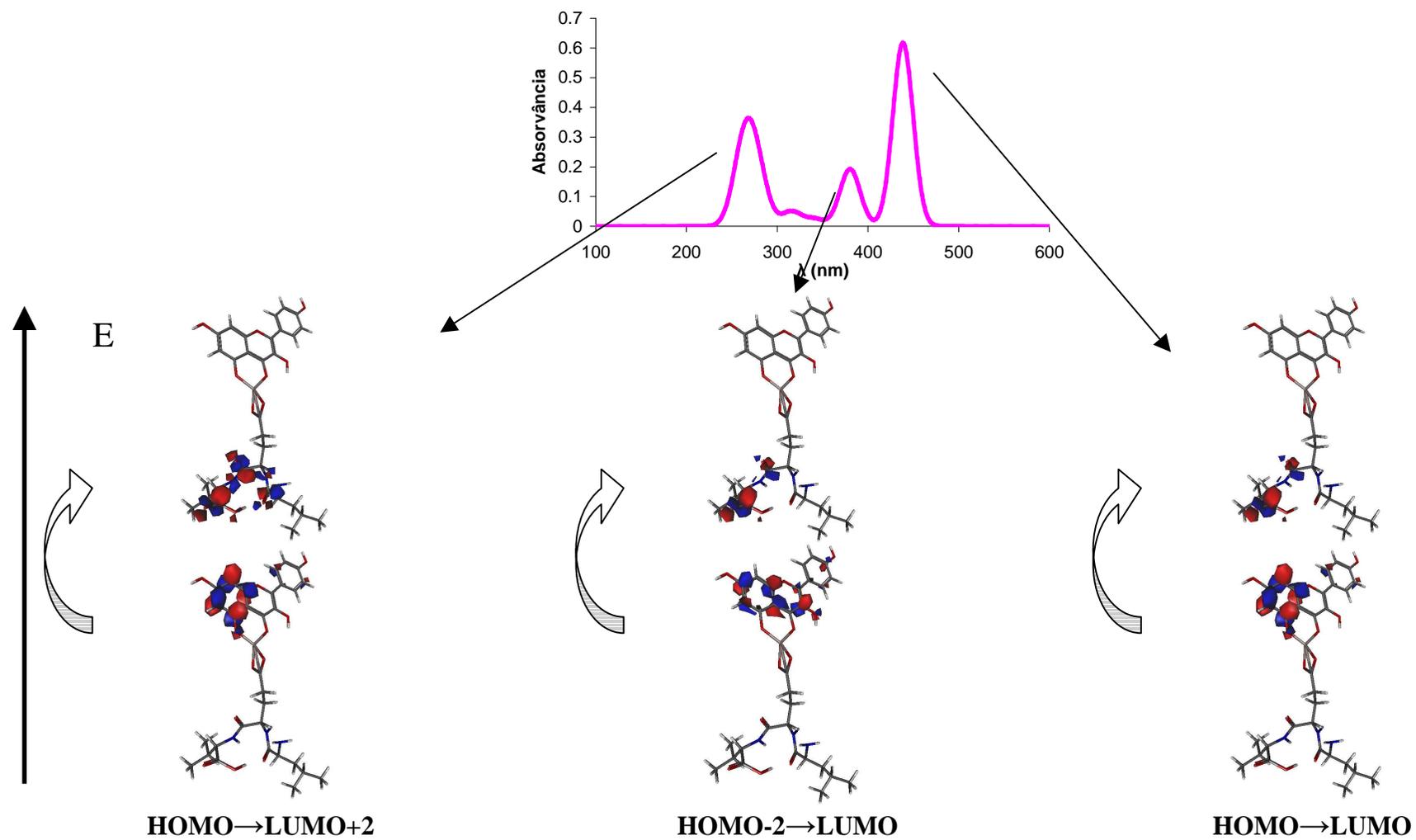


Figura 27: Transições Electrónicas do complexo C(1,1) (Metanol).

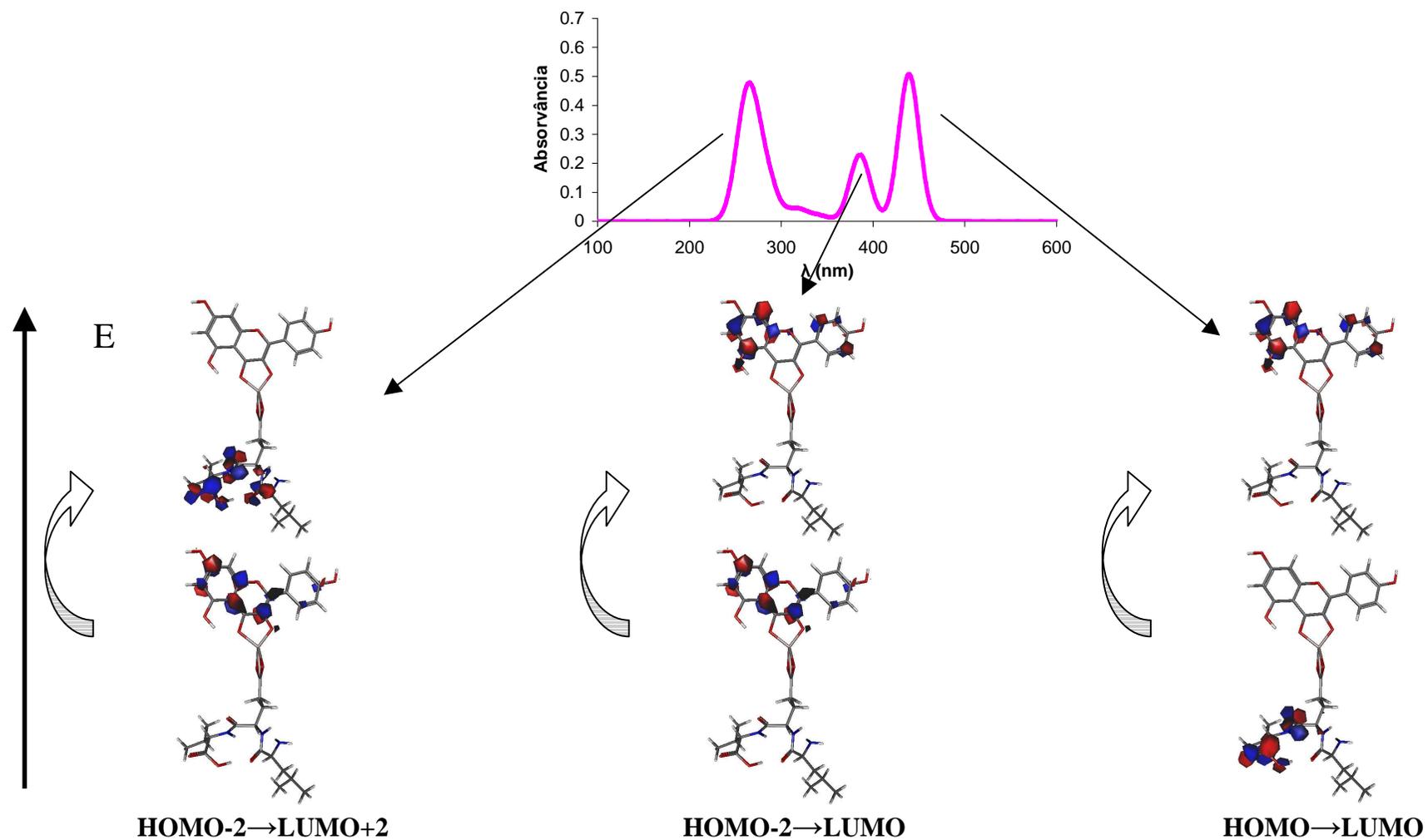


Figura 28: Transições Electrónicas do complexo C(2,1) (Metanol).

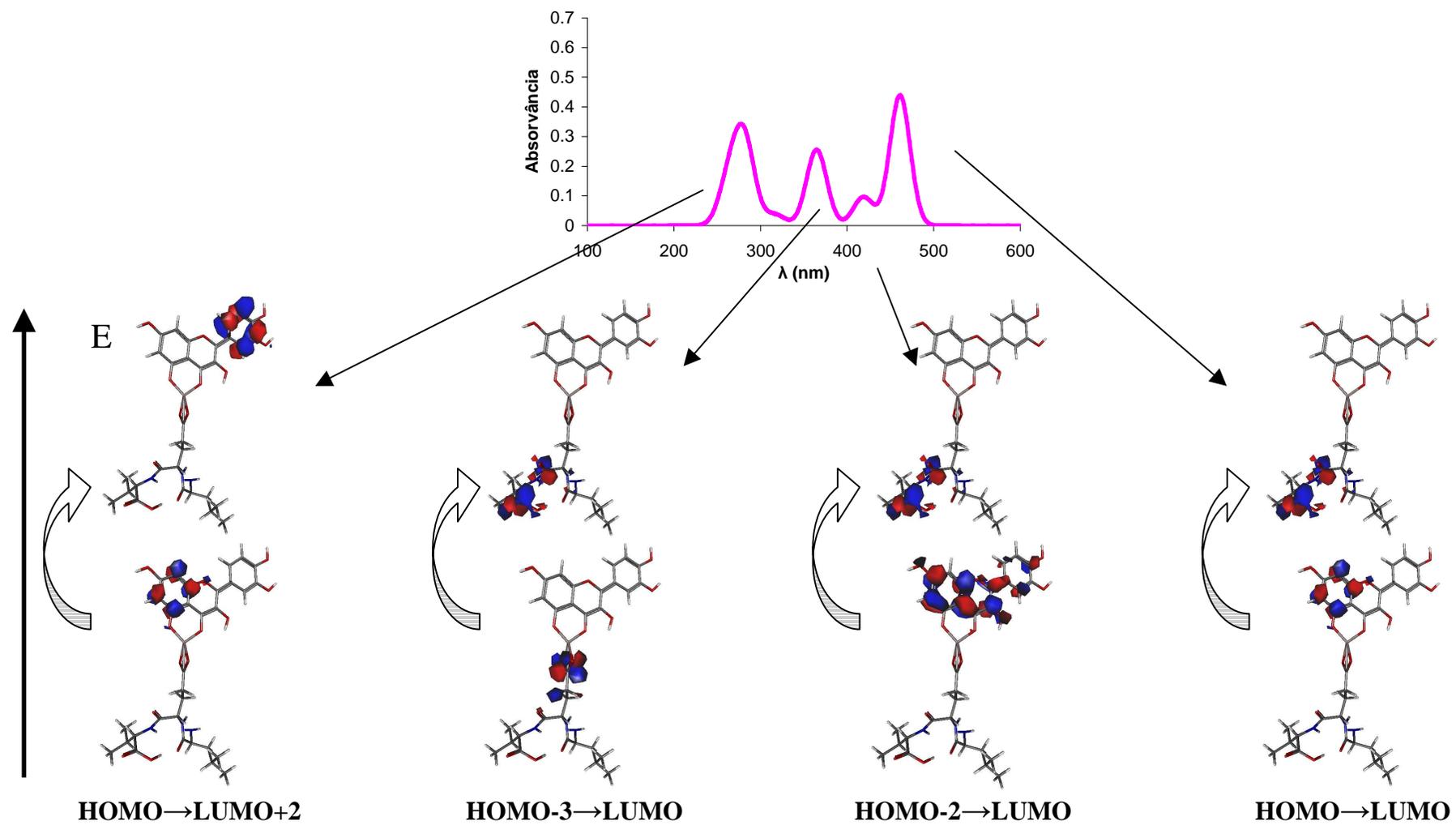


Figura 29: Transições Electrónicas do complexo Q(1,1) (Metanol).

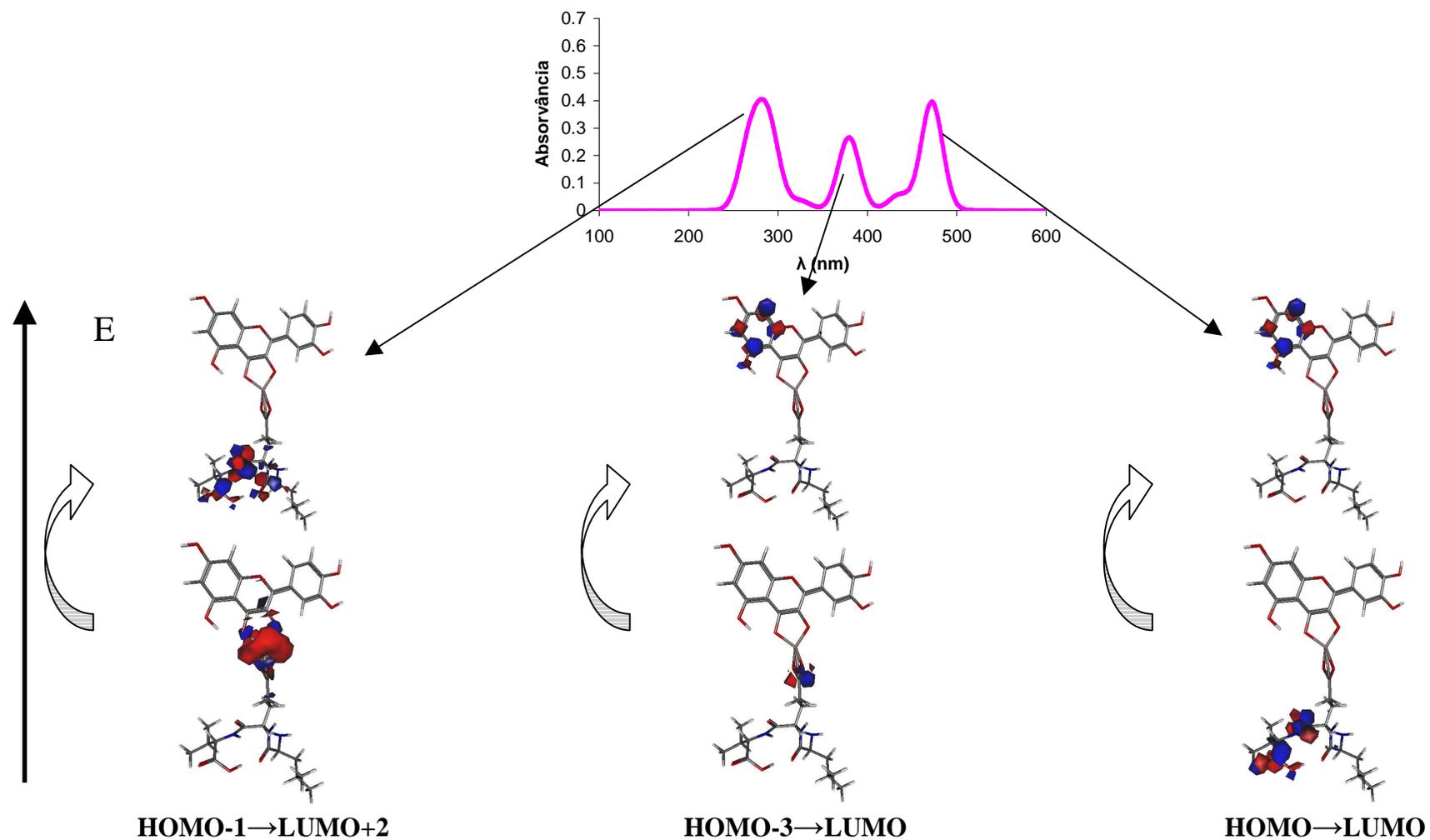


Figura 30: Transições Electrónicas do complexo Q(2,1) (Metanol).

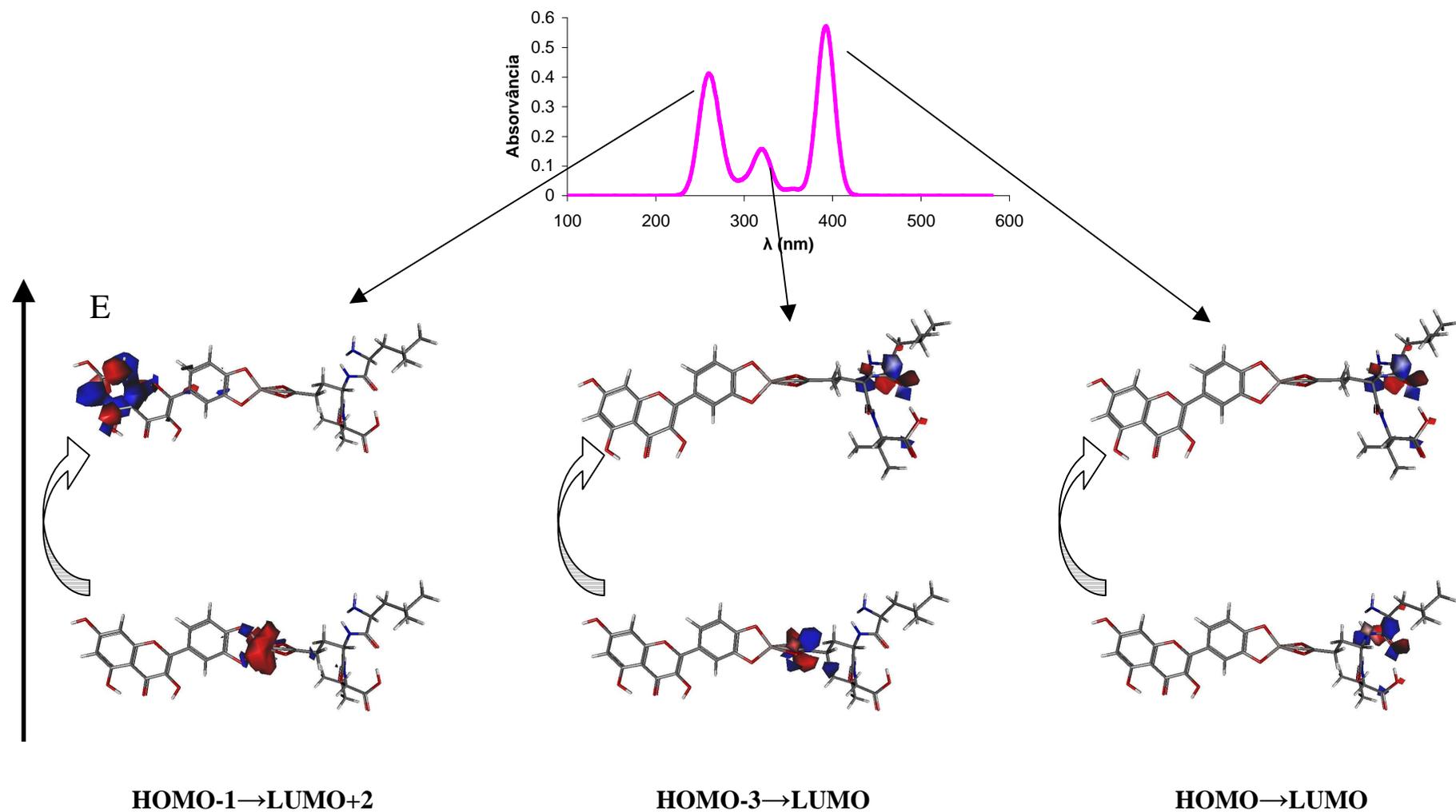


Figura 31: Transições Electrónicas do complexo Q(3,1) (Metanol).

As transições electrónicas responsáveis pelo espectro de Absorção UV-Vis dos complexos CMF em Metanol ocorrem, salvo raras excepções, entre dois dos três componentes do complexo: cromóforo, mordente ou fibra. De facto, no complexo A(1,1), a transição mais favorável ocorre entre uma orbital localizada maioritariamente no anel A e uma orbital localizada na Leucina (fibra; note-se que esta orbital tem lobos no aceitador electrónico da fibra que se encontra mais “perto” do cromóforo, um carbonilo, bem como no carbonilo terminal deste aminoácido); a transição seguinte ocorre dos anéis A+B, com especial incidência no sistema pi em B, para a região da fibra já mencionada; ambas as transições menos favoráveis implicam igualmente uma excitação entre estes anéis e a fibra. A coordenação ao metal aparenta assim permitir alargar o “percurso” das excitações electrónicas a todo o âmbito do complexo.

Os complexos da Luteolina demonstram, como foi dito nas análises anteriores, propriedades bastante díspares. O espectro de L(1,1) é bastante similar ao do complexo da Apigenina: as duas transições de menor energia ocorrem entre as mesmas orbitais nos dois complexos, e estas localizam-se nas mesmas regiões, embora os lobos da HOMO-2 sejam mais pronunciados nos anéis A+B e na ligação C2-C1'. A terceira transição dá-se entre o centro metálico e a Leucina, enquanto a transição de maior energia se exerce entre do anel A e do centro metálico para o anel C. Já o complexo L(3,1) tem a transição menos energética exclusivamente localizada na fibra, entre a Leucina e o Glutamato, uma segunda transição entre o centro metálico e o Glutamato e a transição menos favorável, de muito curto alcance nas regiões que a definem, entre o centro metálico e o anel C.

As duas transições de maior  $\lambda$  assinaladas no espectro do complexo C(1,1) são claramente equivalentes às duas transições mais favoráveis em A(1,1) e L(1,1), respectivamente entre o anel C e a Leucina e entre os anéis A+B e a Leucina; a terceira transição, similar à transição mais energética em A(1,1), ocorre novamente entre o anel A e a Leucina, mas os lobos da orbital (LUMO+2) na Leucina são razoavelmente diferentes dos lobos da LUMO na mesma região da fibra. O espectro do complexo C(2,1) inverte completamente a tendência, uma vez que a transição mais favorável está associada a uma excitação que parte da Leucina e termina no anel A (com alguns lobos da LUMO no anel C); a segunda transição ocorre entre os anéis A+B (especialmente B) e os anéis A e C (particularmente A) e a última transição, mais concordante com a norma até agora imposta, dá-se entre os anéis A+B e os aminoácidos Leucina e Glutamato.

Por fim, os complexos da Quercetina em Metanol exibem espectros de Absorção UV-Vis bastante similares aos observados até agora. Em Q(1,1), à semelhança dos demais complexos de coordenação ao primeiro local, as duas transições mais favoráveis ocorrem entre o anel A ou entre os anéis A+B e a Leucina; a terceira transição parte do centro metálico para a Leucina e a transição menos favorável dá-se do anel A para o anel C. No complexo Q(2,1) observa-se a transição HOMO-LUMO entre a Leucina e o anel A (tal como em C(2,1)) e as seguintes entre o centro metálico (com lobos mais pronunciados na orbital do estado fundamental da transição menos favorável) e o anel A ou a Leucina, respectivamente. O complexo Q(3,1) exhibe a transição HOMO-LUMO já vista em L(3,1), entre duas porções da fibra (desta vez unicamente no Glutamato); ambas as transições seguintes têm origem no centro metálico, a mais favorável

com uma orbital recipiente centrada no Glutamato e a menos favorável com uma orbital fortemente concentrada no anel A.

Em suma, de todos os espectros dos complexos CMF em Metanol destaca-se o facto das transições acima dos 400nm (e, portanto, as transições responsáveis pela cor dos complexos) ocorrerem, sem excepção, entre o cromóforo e a fibra (complexos de coordenação ao primeiro local) ou entre a fibra e o cromóforo (complexos de coordenação ao segundo local); da fibra, nas diversas transições, apenas participam os resíduos Leucina (principal, presente em todas as transições de  $\lambda$  visível) e Glutamato (apenas em algumas transições menos favoráveis). Tal facto revoluciona o mecanismo até agora aceite para as excitações de  $\lambda$  visível em fibras tingidas, no qual a fibra é constantemente desprezada enquanto participante na cor final dos materiais; adicionalmente, a inversão no “sentido” das excitações electrónicas dos complexos (2,1), implica o metal como orientador da capacidade electrodoadora/aceitadora dos cromóforos e fibra, mais que um local de concentração das orbitais intervenientes nas excitações. Os complexos (3,1), cujas bandas de Absorção se localizam praticamente na região Ultravioleta, não exibem qualquer transição entre a fibra e o cromóforo (em qualquer dos “sentidos”).

As Figuras 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38 e 39 contêm as orbitais responsáveis pelo espectro UV-Vis dos complexos CMF em vácuo.

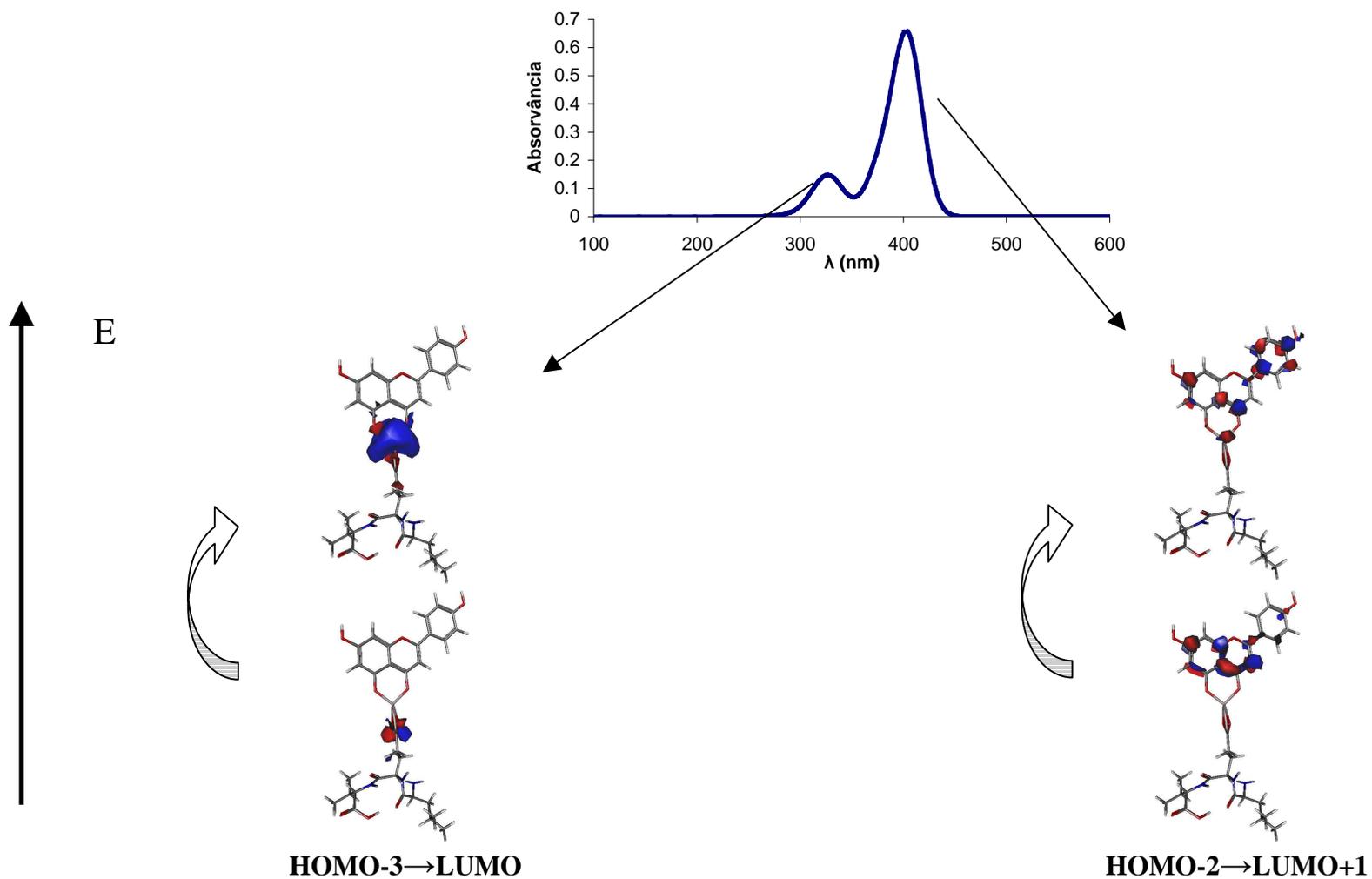


Figura 32: Transições Electrónicas do complexo A(1,1) (vácuo).

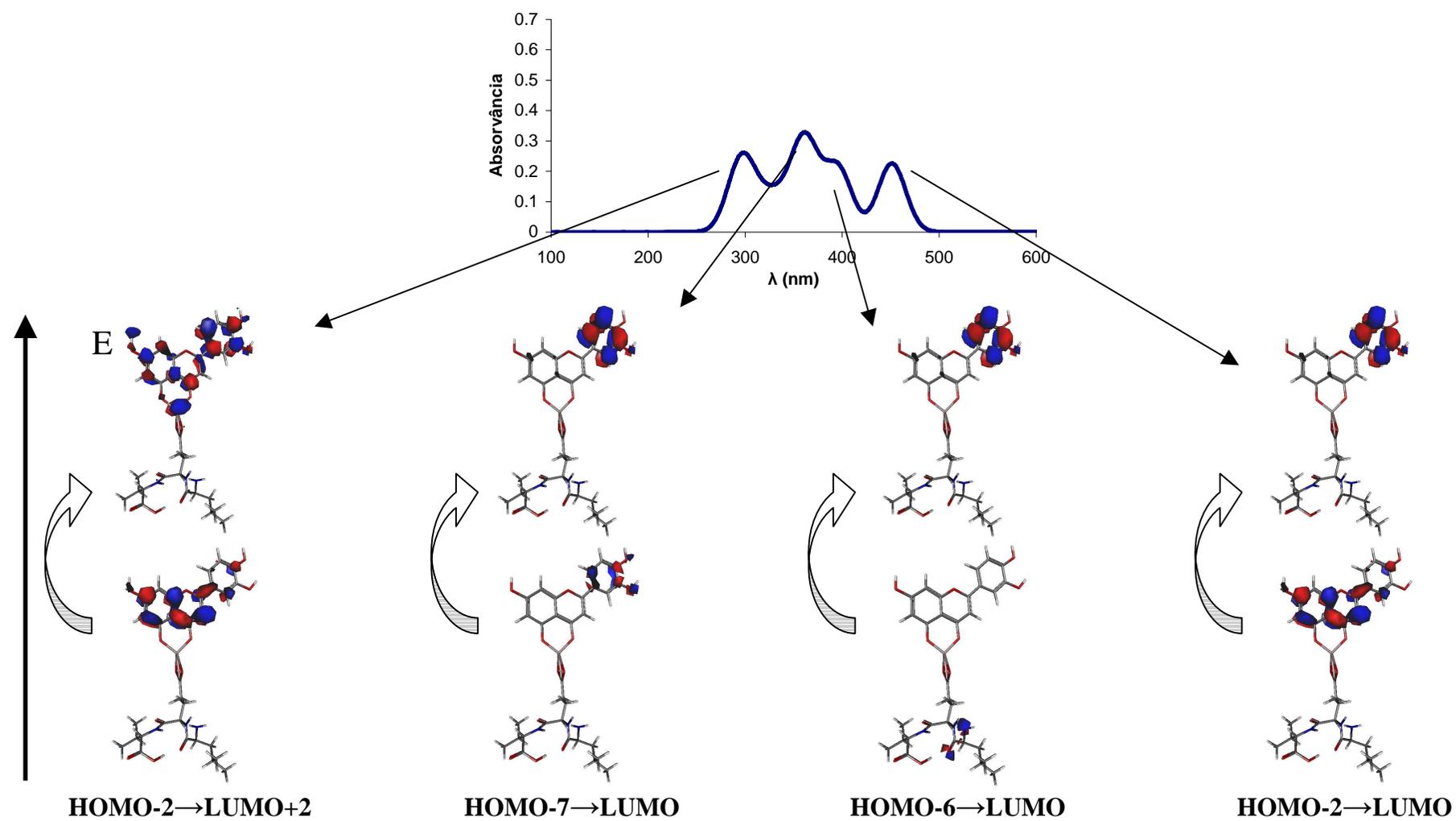


Figura 33: Transições Electrónicas do complexo L(1,1) (vácuo).

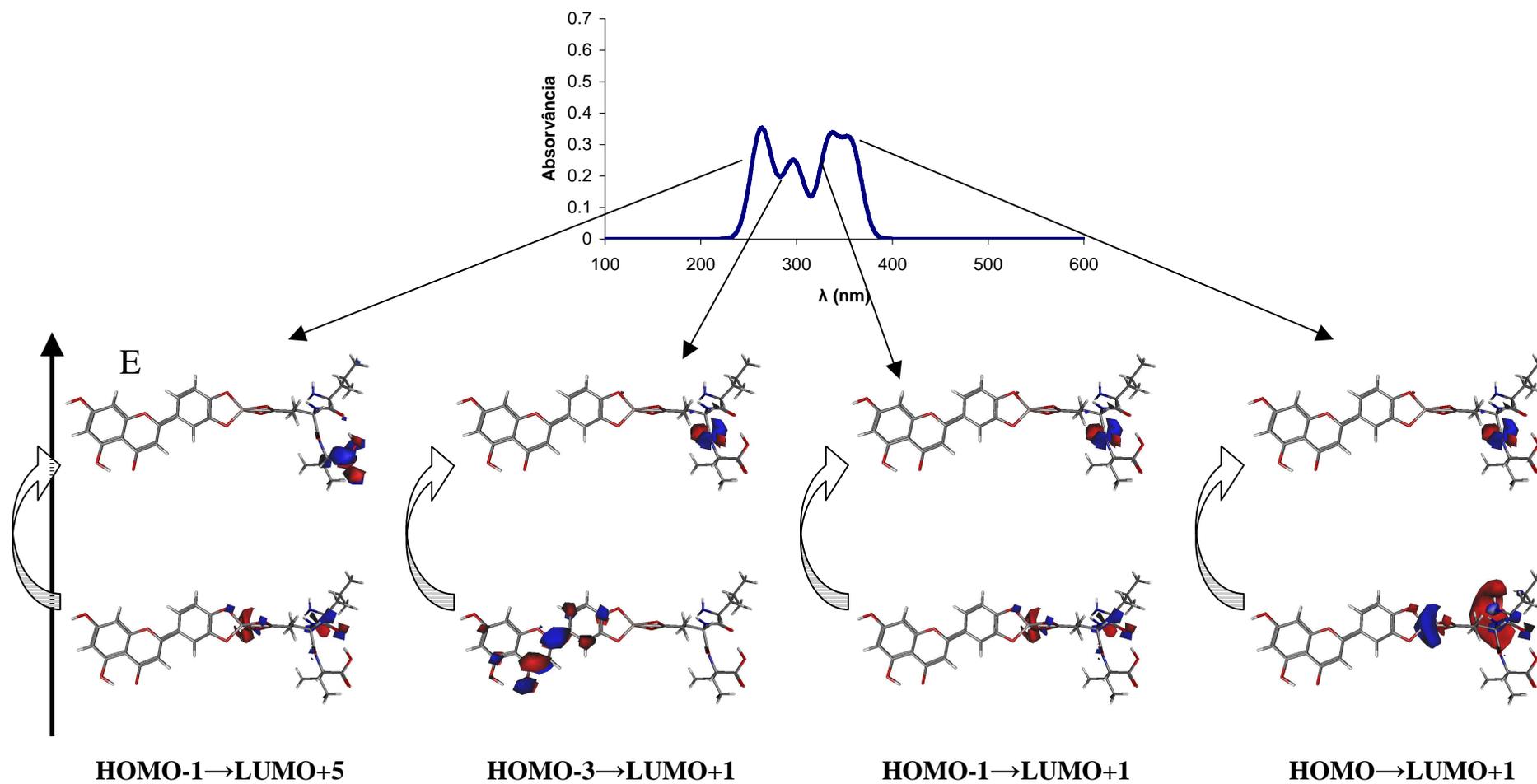


Figura 34: Transições Electrónicas do complexo L(3,1) (vácuo).

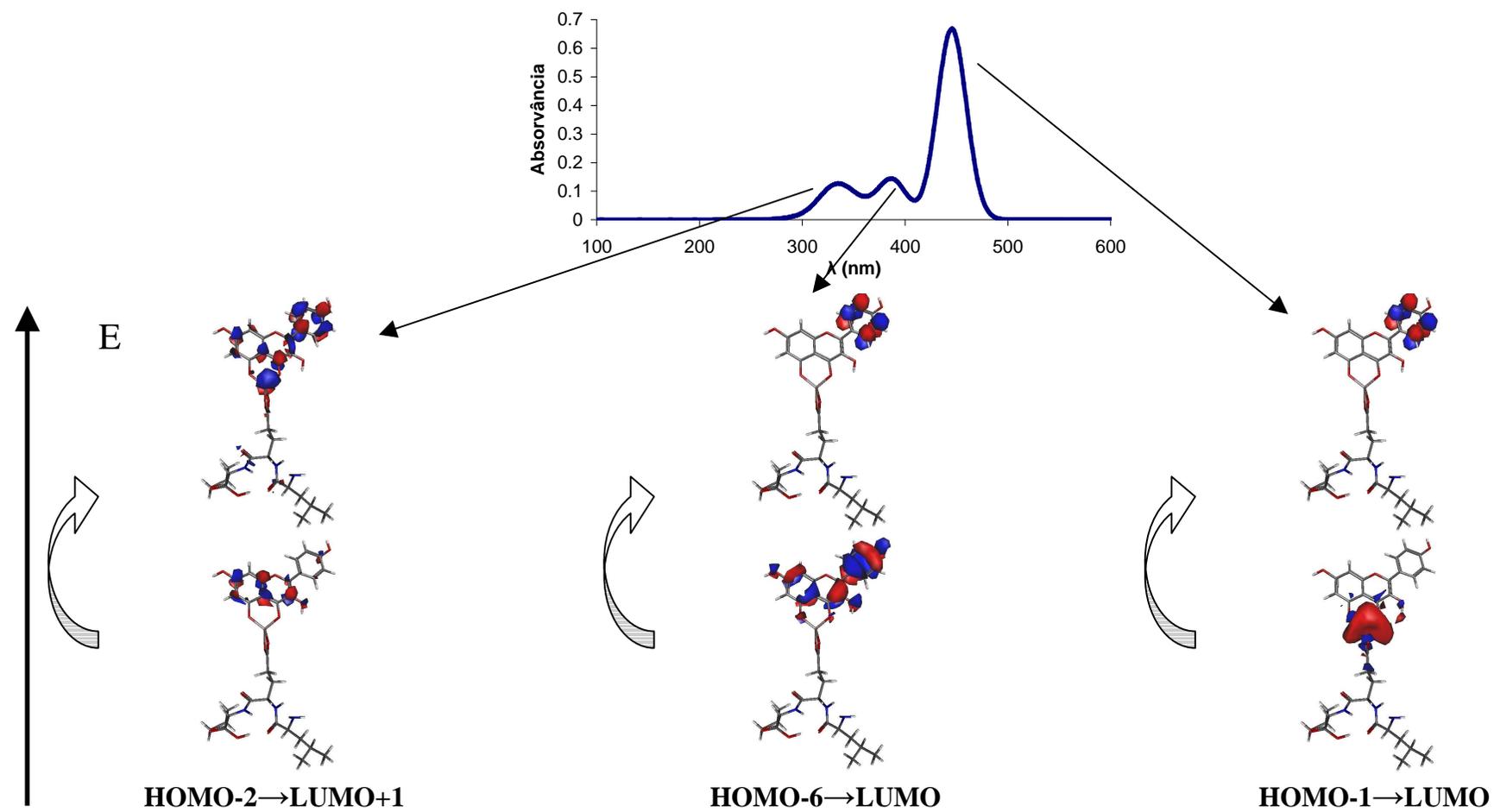


Figura 35: Transições Electrónicas do complexo C(1,1) (vácuo).

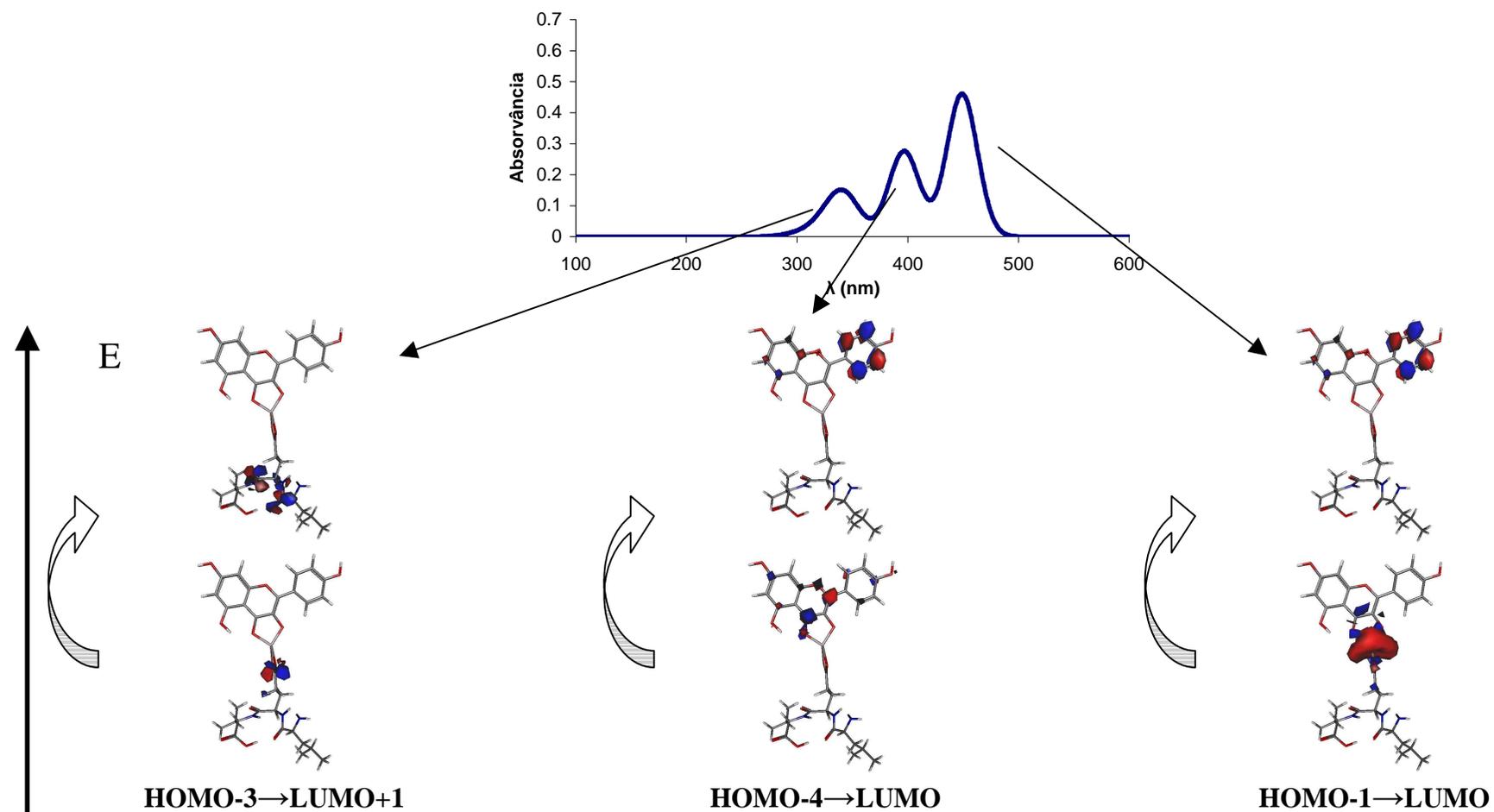


Figura 36: Transições Eletrônicas do complexo C(2,1) (vácuo).

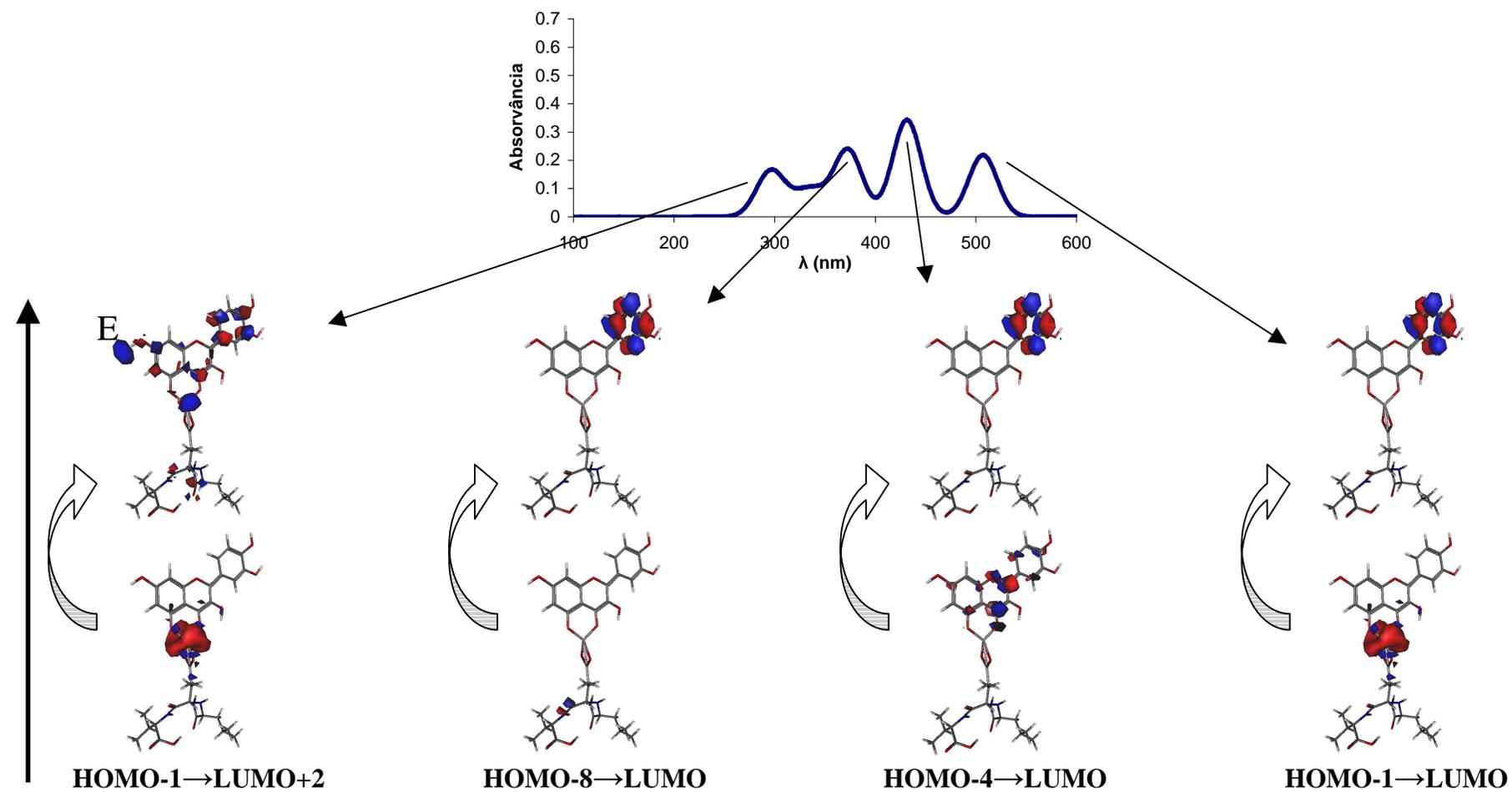


Figura 37: Transições Electrónicas do complexo Q(1,1) (vácuo).

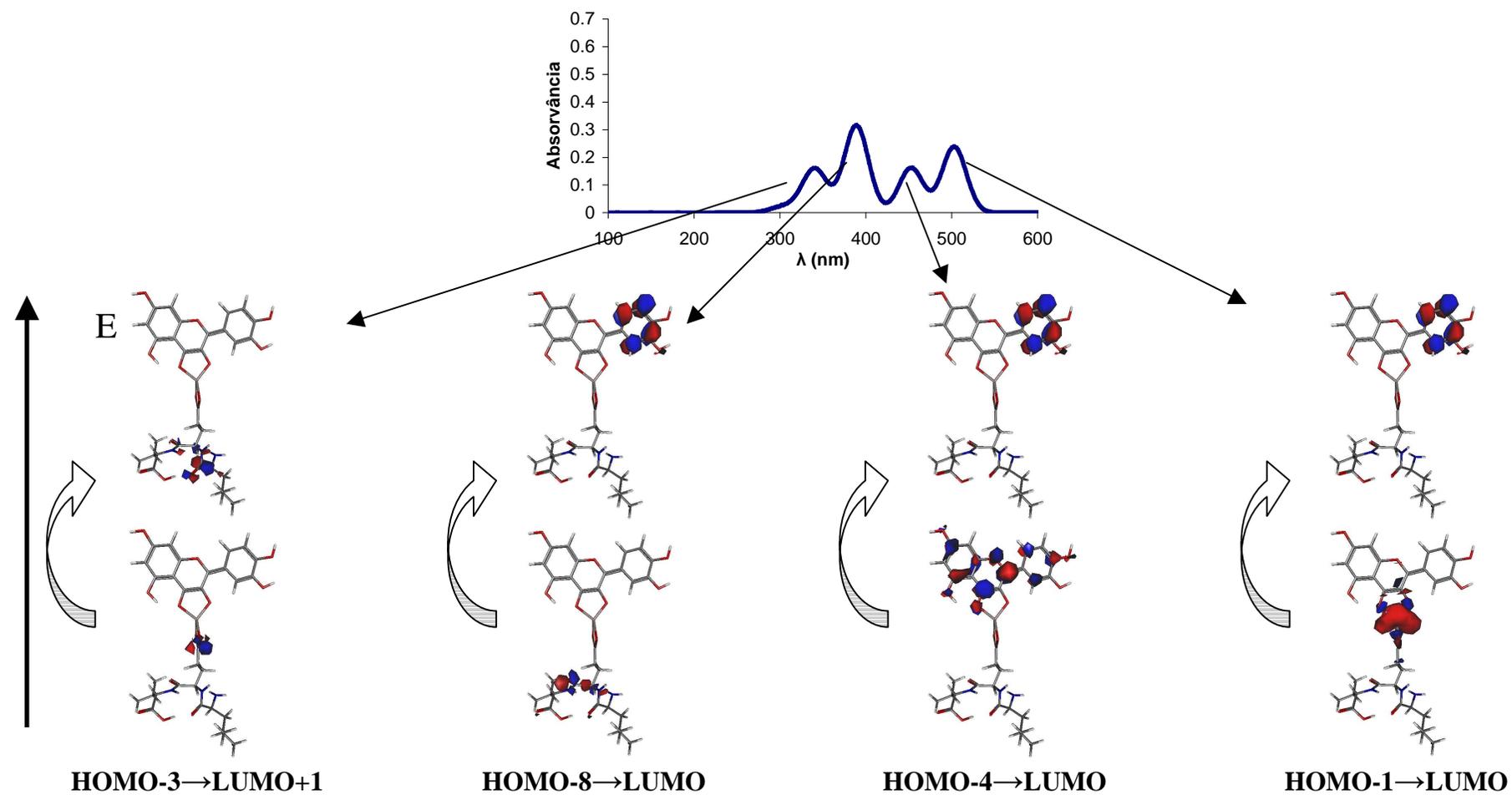


Figura 38: Transições Electrónicas do complexo Q(2,1) (vácuo).

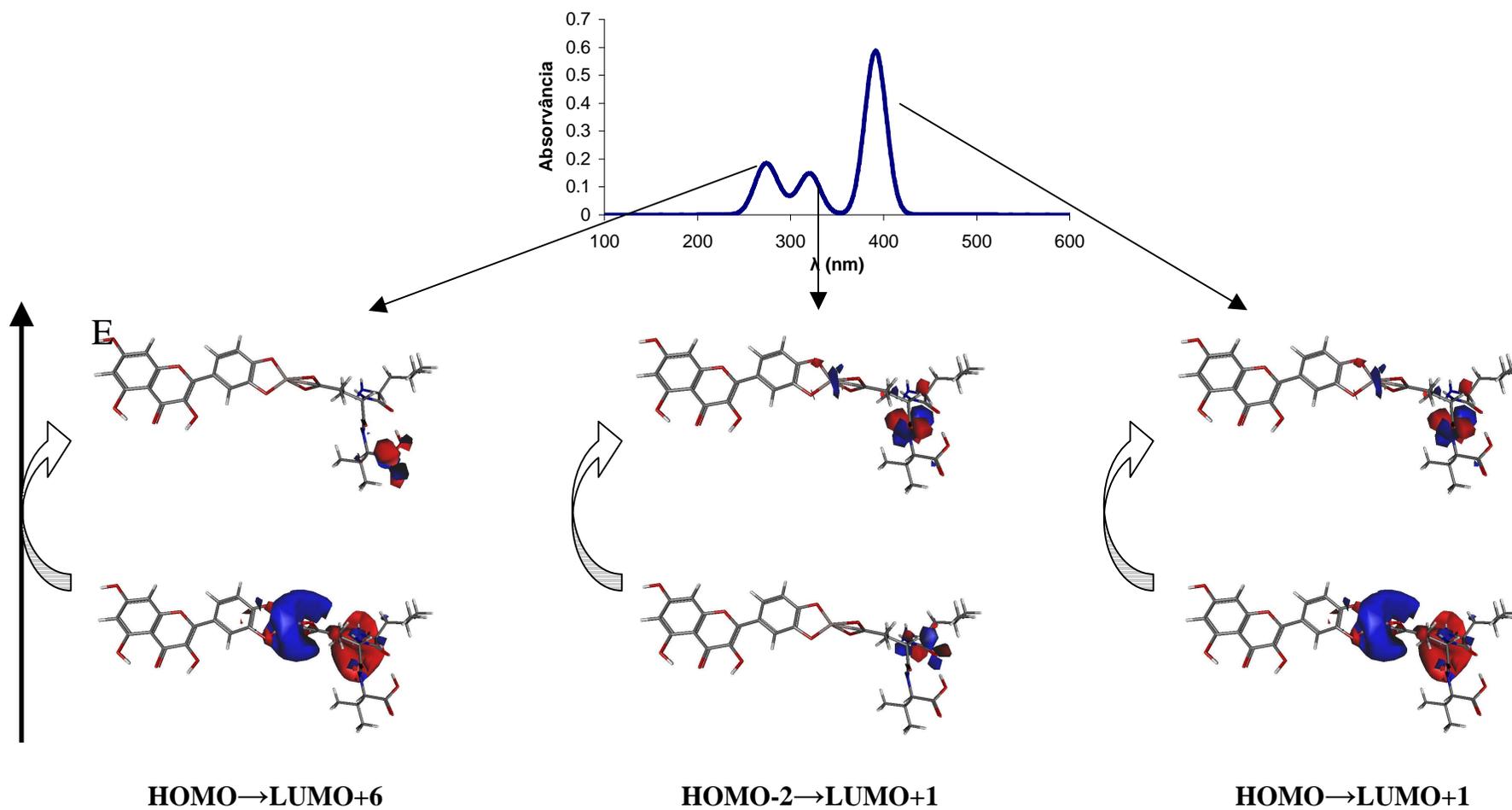


Figura 39: Transições Electrónicas do complexo Q(3,1) (vácuo).

Associada às disparidades dos  $\lambda$ , forças de oscilador, etc, encontradas entre os espectros dos complexos solvatados e em vácuo, também as orbitais envolvidas nas transições responsáveis pelos espectros em vácuo parecem menos “razoáveis” que as orbitais calculadas em Metanol. Salvaguardando este ponto, prossegue-se para a análise das orbitais envolvidas nas transições dos espectros TD-DFT.

Muito em contrário ao espectro solvatado do complexo A(1,1), a transição principal do seu espectro em vácuo ocorre entre os anéis A+B e C, sem o mínimo envolvimento da fibra, ainda que com alguma participação do centro metálico. Já a segunda transição ocorre entre duas orbitais localizadas no centro metálico, de novo a despropósito do verificado no espectro em Metanol. Lembra-se que a maior banda deste espectro se encontra nos  $\lambda$  visíveis.

Nos complexos da Luteolina, no caso da coordenação do Alumínio ao primeiro local, a transição mais favorável ( $\lambda$  visível) é bastante semelhante à do complexo anterior entre A+B e C; a segunda transição parte da fibra (Glutamato) para o anel C e a terceira ocorre *intra* anel C. A transição de maior energia parte de todo o cromóforo e do centro metálico para os anéis A+B (e região C2-C1'). No espectro de L(3,1), ambas as transições menos energéticas e a mais energética ocorrem entre a fibra e o centro metálico (e fibra); apenas uma transição ocorre da fibra para os anéis B e C mas, ao contrário do que se verificava para os espectros em Metanol, esta transição corresponde a um  $\lambda$  na gama Ultravioleta.

Em C(1,1), apenas a primeira transição (visível) não se exerce entre orbitais localizadas essencialmente no cromóforo, mas sim do centro metálico para o anel C, ainda assim sem o carácter

deslocalizado das transições visíveis dos complexos em Metanol. Em C(2,1), a segunda transição mais favorável segue do anel B para o anel C; a transição de maior  $\lambda$  parte do centro metálico também para o anel C, enquanto a de menor  $\lambda$  parte do centro metálico para a fibra, nomeadamente para uma orbital localizada no Glutamato.

Na Quercetina o padrão mantém-se: em Q(1,1) as três transições menos energéticas têm uma orbital do estado excitado localizada no anel C, com a orbital do estado fundamental no metal (primeira), no sistema pi do anel B (segunda) e no carbonilo da ligação peptídica Leu-Glu; a última transição parte do metal para uma orbital deslocalizada sobre o cromóforo. As transições patentes no espectro de Q(2,1) seguem o mesmo esquema de Q(1,1) e em Q(3,1) observam-se três transições entre orbitais concentradas quase exclusivamente na fibra.

Salienta-se que, nos espectros em vácuo, a transição mais favorável ocorre geralmente para uma orbital do estado excitado no anel C; já a orbital no estado fundamental pode encontrar-se no centro metálico ou nos anéis A+B. A nota final sobre os espectros TD-DFT respeita à solvatação: ainda que de forma por vezes intuitiva, os espectros solvatados aparentam uma maior fidedignidade que os respectivos em vácuo, aos diversos níveis aqui estudados. Este facto é agravado nos complexos CMF, sem dúvida por motivo da sua complexidade não só estrutural como electrónica, por vias do mordente. Os espectros solvatados demonstram ser coerentes com os (parcos) resultados experimentais, tornando-se inequívoca a necessidade de solvatação na aferição das propriedades ópticas destas moléculas.



# *Conclusões*



Após a execução do trabalho anteriormente descrito, conclui-se, para os cromóforos quando isolados, que as principais diferenças nas propriedades ópticas ou geométricas estudadas residem na inclusão de um ou dois dos auxocromos identificados, os hidroxilos nas posições 3 e 3'. A deslocalização electrónica induzida por ambos (em especial pelo 3-OH) está na origem do espectro de Absorção destes compostos o qual tem as transições mais perto da região visível do espectro electromagnético a ocorrer de orbitais localizadas nos anéis A e C para orbitais localizadas nas posições 2-4; a presença do auxocromo 3-OH provoca o aumento dos  $\lambda$  e intensidades das bandas de Absorção.

Quanto aos complexos Cromóforo-Mordente-Fibra, o caso de estudo da multiplicidade de spin no catião revela que os complexos no estado singuleto são os mais estáveis, assim como são mais estáveis os complexos com o Alumínio coordenado ao local 1 (embora, dada a reduzida diferença energética entre complexos coordenados ao primeiro ou ao segundo local, a sua ocorrência deverá ser equiprovável). Tanto as cargas como os parâmetros geométricos dos cromóforos nos complexos não apresentam grandes diferenças face aos cromóforos isolados, excepto na região onde o metal se coordena e particularmente no caso das cargas parciais se a coordenação for feita a dois grupos hidroxilo. O centro metálico exhibe variações estruturais nos complexos de coordenação ao local 3, com a maior Entalpia de Dissociação de Ligação para estes complexos e a menor para os complexos (2,1) sendo que o principal efeito estabilizante nas BDE é o número de hidroxilos desprotonados intervenientes na coordenação, seguido pela formação de anéis de seis membros.

As cores amarelo e laranja exibidas nos Tapetes de Arraiolos tingidos com estes cromóforos por mordentagem foi obtida para estes complexos através dos cálculos TD-DFT, revelando que apenas os

complexos de coordenação ao primeiro e segundo locais apresentam a cor final observada nos Tapetes. A mordentagem é vital, não apenas na fixação do cromóforo como na alteração do seu espectro UV-Vis: à excepção dos complexos (3,1), todos os outros demonstram um aumento no  $\lambda$  das suas bandas de Absorção, também controlado pelos auxocromos, de novo em especial pelo 3-OH. As transições electrónicas na gama visível dos espectros em Metanol ocorrem entre o cromóforo e a fibra nos complexos (1,1) e no sentido contrário nos complexos (2,1), o que desmente o conceito da fibra como ausente do fenómeno da cor; em vácuo, as transições ocorrem do metal ou dos anéis A+B para o anel C. Quanto ao uso de um modelo de solvatação, presume-se pela diferença entre os espectros solvatados e em vácuo que o sistema real terá um “grau de solvatação” intermédio: o impedimento estereoquímico em torno do centro metálico pode invalidar a descrição do solvente como um contínuo nesta região; também a presença das orbitais *d* no metal pode, nos espectros em vácuo, originar transições diferentes das observadas em Metanol, com orbitais igualmente diferentes.

Como trabalho futuro, planeia-se o estudo destes compostos com recurso a outros modelos de solvatação, por forma a esclarecer inequivocamente a origem das transições electrónicas responsáveis pela cor dos Tapetes de Arraiolos.

# *Bibliografia*

- [1] E. Kampasakali, E. Varella, *Journal of Cultural Heritage* 9, 77 (2008)
- [2] X. Zhang, R. Laursen, *International Journal of Mass Spectrometry* (2008) doi :10.1016/j.ijms.2008.07.014
- [3] E. Mikropoulou, E. Tsatsaroni, E. Varella, *Journal of Cultural Heritage* 10, 447 (2009)
- [4] J. Hoyo-Meléndez, M. Mecklenburg, *Journal of Cultural Heritage* (2010) doi:10.1016/j.culher.2010.01.004
- [5] R. Mazzeo, D. Cam, G. Chiavari, D. Fabbri, H. Ling, S. Prati, *Journal of Cultural Heritage* 5, 273 (2004)
- [6] F. Engels, “A Origem da Família, da Propriedade Privada e do Estado”, Editorial Presença, Coleção Síntese 3
- [7] T. Bechtold, R. Mussak, “Handbook of Natural Colorants”, John Wiley and Sons (2009)
- [8] K. Frei, I. Berghe, R. Frei, U. Mannering, H. Lingstrøm, *Journal of Archaeological Science* (2010) doi:10.1016/j.jas.2010.02.12
- [9] “Collier’s Encyclopedia”, Macmillan Educational Company (1995)
- [10] L. Jardine, J. Brotton, “Global Interests”, Reaktion Books (2000)
- [11] R. Christie, *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry (2001)
- [12] H. Kuhn, *Journal of Chemical Physics* 17, 1198 (1949)
- [13] D. Cristea, G. Vilarem, *Dyes and Pigments* 70, 238 (2006)
- [14] Ø. Andersen, K. Markham, “Flavonoids”, CRC Press (2006)
- [15] E. Ferreira, “New Approaches Towards the Identification of Yellow Dyes in Ancient Textiles”, Tese de Doutorado, Universidade de Edimburgo (2001)
- [16] J. Phillipson, *Phytochemistry* 38, 1319 (1995)

- [17] W. Bancroft, *Journal of Physical and Colloid Chemistry* 51, 1078 (1947)
- [18] W. Czajkowski, M. Szymczyk, *Dyes and Pigments* 37, 197 (1998)
- [19] M. Saleem, T. Pirzada, R. Qadeer, *Colloids and Surfaces A* 260, 183 (2005)
- [20] K. Sawada, M. Ueda, *Dyes and Pigments* 58, 99 (2003)
- [21] F. Nagia, R. El-Mohamedy, *Dyes and Pigments* 75, 550 (2007)
- [22] V. Pimenta, “Corel: a Cor dos Corantes”, Tese de Licenciatura, Universidade de Évora (2008)
- [23] W. Vermerris, R. Nicholson, “Phenolic Compound Biochemistry”, Springer (2006)
- [24] E. Grotewold, “The Science of Flavonoids”, Springer (2006)
- [25] M. Aboud-Zaid, D. Lombardo, G. Kite, R. Grayer, N. Veitch, *Phytochemistry* 58, 167 (2001)
- [26] R. Miller, S. Owens, B. Rørslett, *Optics & Laser Technology* (2009) doi:10.1016/j.optlastec.2008.12.018
- [27] G. Smith, K. Markham, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 118, 99 (1998)
- [28] J. Carvalho, L. Ferreira, L. Santos, M. Corrêa, L. Campos, J. Bastos, S. Sarti, *Journal of Ethnopharmacology* 64, 173 (1999)
- [29] P. Guinot, A. Gargadennec, P. Fisca, A. Fruchier, C. Andary, L. Mondolot, *Industrial Crops and Products* 29, 320 (2009)
- [30] J. Meyer, “The Herbalist”, Meyerbooks (1975)
- [31] A. Franke, L. Custer, C. Arakaki, S. Murphy, *Journal of Food Composition and Analysis* 17, 1 (2004)
- [32] R. Grayer, S. Bryan, N. Veitch, F. Goldstone, A. Paton, E. Wollenweber, *Phytochemistry* 43, 1041 (1996)
- [33] R. Grayer, N. Veitch, G. Kite, A. Price, T. Kokubun, *Phytochemistry* 56, 559 (2001)

- [34] P. Marin, R. Grayer, G. Kite, M. Veljic, *Biochemical Systematics and Ecology* 33, 1179 (2005)
- [35] M. Skoula, R. Grayer, G. Kite, N. Veitch, *Biochemical Systematics and Ecology* 36, 646 (2008)
- [36] X. Zhang, I. Good, R. Laursen, *Journal of Archaeological Science* 35, 1095 (2008)
- [37] M. Meskin, W. Bidlack, A. Davies, D. Lewis, R. Randolph, "Phytochemicals: Mechanisms of Action", CRC Press (2004)
- [38] G. Carlo, N. Mascolo, A. Izzo, F. Capasso, *Life Sciences* 65, 373 (1999)
- [39] P. Pietta, *Journal of Natural Products* 63, 1035 (2000)
- [40] W. Wang, P. Alstyne, K. Irons, S. Chen, J. Stewart, D. Birt, *Nutrition and Cancer* 48, 106 (2004)
- [41] B. Havsteen, *Pharmacology & Therapeutics* 96, 67 (2002)
- [42] A. Amat, F. Angelis, A. Sgamelloti, S. Fantacci, *Theochem* 868, 12 (2008)
- [43] H. Martins, J. Leal, M. Fernandez, V. Lopes, M. Cordeiro, *Journal of the American Society of Mass Spectrometry* 15, 848 (2004)
- [44] M. Redrejo-Rodriguez, A. Tejada-Cano, M. Pinto, P. Macías, *Theochem* 674, 121 (2004)
- [45] S. Antonczak, *Theochem* 856, 38 (2008)
- [46] S. Fiorucci, J. Golebiowski, D. Cabrol-Bass, S. Antonczak, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 903 (2007)
- [47] S. Fiorucci, J. Golebiowski, D. Cabrol-Bass, S. Antonczak, *Chem-PhysChem* 5, 1726 (2004)
- [48] D. Ofman, K. Markham, C. Vilain, B. Molloy, *Phytochemistry* 38, 1223 (1995)
- [49] R. Barón, M. Mayen, J. Merida, M. Medina, *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und Forschung A* 205, 474 (2007)

- [50] A. Ortín, J. Fernández, J. Roca, E. Plaza, *Journal of Food Composition and Analysis* 20, 546 (2007)
- [51] J. Peterson, J. Dwyer, *Nutrition Research* 18, 1995 (1998)
- [52] H. Zare, M. Namazian, N. Nasiriazadeh, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 584, 77 (2005)
- [53] Ş. Erkoç, F. Erkoç, N. Keskin, *Theochem* 631, 141 (2003)
- [54] R. Steiner, H. Kalk, B. Dijkstra, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99, 16625 (2002)
- [55] J. Cornard, J. Merlin, A. Boudet, L. Vrielynck, *Biospectroscopy* 3, 183 (1997)
- [56] N. Russo, M. Toscano, N. Ucella, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 3232 (2000)
- [57] T. Andrade-Filho, T. Ribeiro, J. Nero, *The European Physical Journal E* 29, 253 (2009)
- [58] K. Robards, P. Prenzler, G. Tucker, P. Swatsitang, W. Glover, *Food Chem.* 66, 401 (1999)
- [59] J. Cornard, L. Dangleterre, C. Lapouge, *J. Phys. Chem. A* 109, 10044 (2005)
- [60] P. Trouillas, P. Marsal, D. Siri, R. Lazzaroni, J. Duroux, *Food Chemistry* 97, 679 (2006)
- [61] M. Leopoldini, N. Russo, S. Chiodo, M. Toscano, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 6343 (2006)
- [62] M. Fernandez, L. Mira, M. Florêncio, K. Jennings, *Journal of Inorganic Biochemistry* 92, 105 (2002)
- [63] M. Satterfield, J. Brodbelt, *Analytical Chemistry* 72, 5898 (2000)
- [64] S. Sun, W. Chen, W. Cao, F. Zhang, J. Song, C. Tian, *Theochem* 860, 40 (2008)
- [65] A. Wilson, D. Mitnik, *Theochem* 681, 71 (2004)

- [66] A. Wilson, D. Gutiérrez, E. Moye, L. Cobas, R. Quintana, A. Dávila, A. Ramos, D. Mitnik, *Journal of Molecular Structure* 871, 114 (2007)
- [67] J. Plowman, W. Bryson, L. Flanagan, T. Jordan, *Anal. Bioch.* 300, 221 (2002)
- [68] A. Moiz, M. Ahmed, N. Kausar, K. Ahmed, M. Sohail, *Journal of Saudi Chemical Society* 14, 69 (2010)
- [69] J. Hearle, B. Lomas, W. Cooke, “Atlas of Fibre Fracture and Damage to Textiles”, CRC Press (2000)
- [70] W. Ingamells, “Colour for Textiles”, Society of Dyers and Colourists (1993)
- [71] A. Broadbent, “Basic Principles of Textile Coloration”, Society of Dyers and Colourists, (2001)
- [72] <http://www2.mf.uni-lj.si/~stojan/stojan.html>
- [73] F. Jensen, “Introduction to Computational Chemistry”, 2<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons (2007)
- [74] E. Lewars, “Computational Chemistry: An Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics”, Kluwer Academic Publishers (2004)
- [75] P. Hay, W. Wadt, *Journal of Chemical Physics* 82, 299 (1985)
- [76] P. Hay, W. Wadt, *Journal of Chemical Physics* 82, 284 (1985)
- [77] P. Hay, W. Wadt, *Journal of Chemical Physics* 82, 270 (1985)
- [78] T. Dunning, P. Hay, “Methods of Electronic Structure Theory”, 2<sup>o</sup> Volume, PLENUM PRESS (1977)
- [79] <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
- [80] P. Hay, W. Wadt, *Journal of Chemical Physics* 68, 3059 (1978)
- [81] A. Clark, J. Sonnenberg, P. Hay, R. Martin, *Journal of Chemical Physics*, 121, 2563 (2004)
- [82] G. Bruhn, E. Davidson, I. Mayer, A. Clark, *International Journal of Quantum Chemistry*, 106, 2065 (2006)

- [83] P. Widget, J. Thompson, J. Xidos, C. Cramer, D. Truhlar, *Journal of Physical Chemistry A*, 106, 10707 (2002)
- [84] R. Olson, A. Marenich, C. Cramer, D. Truhlar, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3, 2046 (2007)
- [85] J. Li, T. Zhu, C. Cramer, D. Truhlar, *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 1820 (1998)
- [86] [http://www.gaussian.com/g\\_whitepap/vib.htm](http://www.gaussian.com/g_whitepap/vib.htm)
- [87] E. Wilson Jr., J. Decius, P. Cross, “Molecular Vibrations – The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra”, Dover Publications (1955)
- [88] L. Magalhães, “Álgebra Linear Como Introdução a Matemática Aplicada”, Texto Editora (2001)
- [89] H. Li, J. Jensen, *Theoretical Chemistry Accounts*, 107, 211 (2002)
- [90] L. Curtiss, K. Raghavachari, P. Redfern, J. Pople, *Chemical Physics Letters*, 270, 419 (1997)
- [91] W. Koch, M. Holthausen, “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”, John Wiley & Sons (2001)
- [92] W. Ebeling, M. Pilkuhn, B. Wilhelmi, “The Fundamentals of Density Functional Theory”, Teubner Verlagsgesellschaft (1996)
- [93] R. Dreizler, E. Gross, “Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem”, Springer-Verlag (1990)
- [94] R. Parr, W. Yang, “Density Functional Theory of Atoms and Molecules”, Oxford University Press (1989)
- [95] A. Becke, *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648 (1993)
- [96] C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Physics Review B*, 37, 785 (1988)
- [97] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics*, 58, 1200 (1980)
- [98] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, M. Frisch, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 11623 (1994)

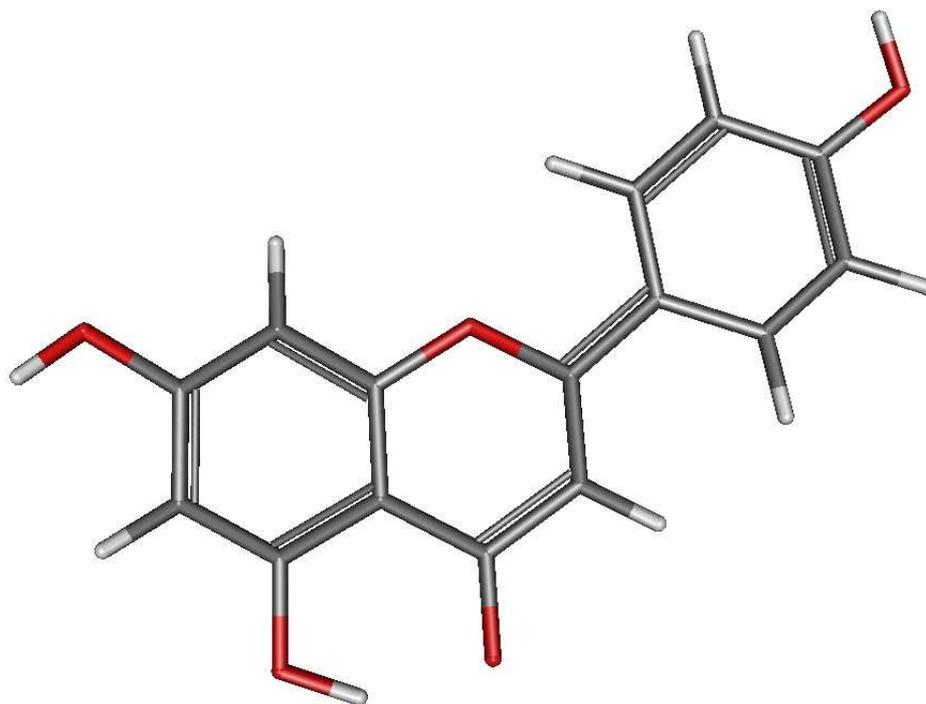
- [99] D. Jacquemin, E. Perpète, X. Assfeld, G. Scalmani, M. Frisch, C. Adamo, *Chemical Physics Letters* 438, 208 (2007)
- [100] M. Makowski, M. Pawlilowski, *Chemical Physics Letters* 376, 631 (2003)
- [101] A. Dreuw, M. Gordon, *Chemical Review* 105, 4009 (2005)
- [102] D. Jacquemin, E. Perpète, G. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, *Journal of Chemical Theory* 4, 123 (2008)
- [103] I. Tavernelli, Psi-K Summer School (2009)
- [104] M. Cossi, V. Barone, *Journal of Chemical Physics* 115, 4708 (2001)
- [105] D. Guillaumont, S. Nakamura, *Dyes and Pigments* 46, 85 (2000)
- [106] J. Preat, D. Jacquemin, E. Perpète, *Dyes and Pigments* 72, 185 (2007)
- [107] V. Galasso *Chemical Physics Letters* 457, 250 (2008)
- [108] D. Jacquemin, J. Preat, V. Wathelet, E. Perpète, *Chemical Physics* 328, 324 (2006)
- [109] D. Jacquemin, E. Perpète, C. Adamo, *Journal of Molecular Structure : Theochem* 863, 123 (2008)
- [110] J. Fabian, N. Komihara, R. Linguerril, P. Rosmus, *Journal of Molecular Structure: Theochem* 801, 63 (2006)
- [111] F. Furche, R. Ahlrichs, *Journal of Chemical Physics* 117, 7433 (2002)
- [112] F. Furche, *Journal of Chemical Physics* 114, 5982, (2001)
- [113] D. Jacquemin, E. Perpète, *Journal of Molecular Structure: Theochem* 804, 31 (2007)
- [114] S. Hirata, M. Gordon, *Chemical Physics Letters* 314, 291 (1999)
- [115] E. Gross, W. Kohn, *Advanced Quantum Chemistry* 21, 255 (1990)
- [116] E. Gross, K. Burke, *Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer (2006)
- [117] E. Runge, E. Gross, *Physical Review Letters* 52, 997 (1984)

- [118] K. Burke, J. Werschnik, E. Gross, *Journal of Chemical Physics* 123, 062206 (2005)
- [119] M. Cossi, V. Barone, *Journal of Chemical Physics* 112, 2427 (2000)
- [120] B. Mennucci, C. Cappelli, C. Guido, R. Cammi, J. Tomasi, *Journal of Physical Chemistry A* 113, 3009 (2009)
- [121] M. Caricato, F. Ingrosso, B. Mennucci, J. Tomasi, *Journal of Chemical Physics* 122, 154501 (2005)
- [122] J. Tomasi, R. Cammi, B. Mennucci, *International Journal of Quantum Chemistry* 75, 783 (1999)
- [123] J. Stewart, *Journal of Computational Chemistry*, 10, 209 (1989)
- [124] J. Stewart, *Journal of Computational Chemistry*, 10, 221 (1989)
- [125] M. Thompson, ArgusLab 4.0.1 <http://www.arguslab.com>
- [126] A. Granovsky, Firefly version 7.1.G,  
<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- [127] A. ALLOUCHE, Gabedit - A graphical user interface for computational chemistry softwares, *Journal of Computational Chemistry* 32, 174 (2011)
- [128] A. Timoshkin, *Theoretical Inorganic Chemistry* 54, 86 (2009)
- [129] D. Romanova, A. Vachalkova, *Arch Pharmalab Research* 22, 173 (1999)
- [130] T. Zhapova, L. Modonova, N. Pogodaeva, A. Vereshchagin, A. Gorshkov, S. Zinchenko, A. Semenov, Plenum Publishing Corporation, 0009-3130/92/2805 (1993)
- [131] Y. Feng, L. Lin, J. Wang, H. Huang, Q. Guo, *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 43, 2005 (2003)
- [132] P. Nam, M. Nguyen, A. Chandra, *Journal of Physical Chemistry A* 109, 10342 (2005)
- [133] E. Klein, J. Rimarčík, V. Lukeš, *Acta Chimica Slovaca* 2, 37 (2009)

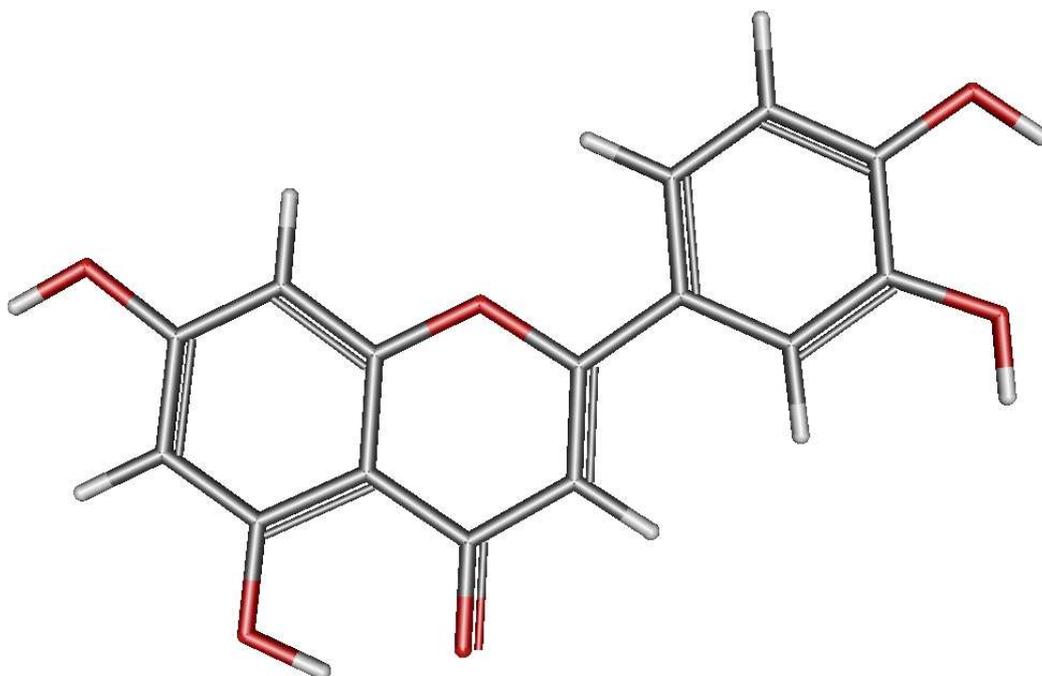
[134] G. Favaro, C. Clementi, A. Romani, V. Vickackaite, *Journal of Fluorescence* 17, 707 (2007)



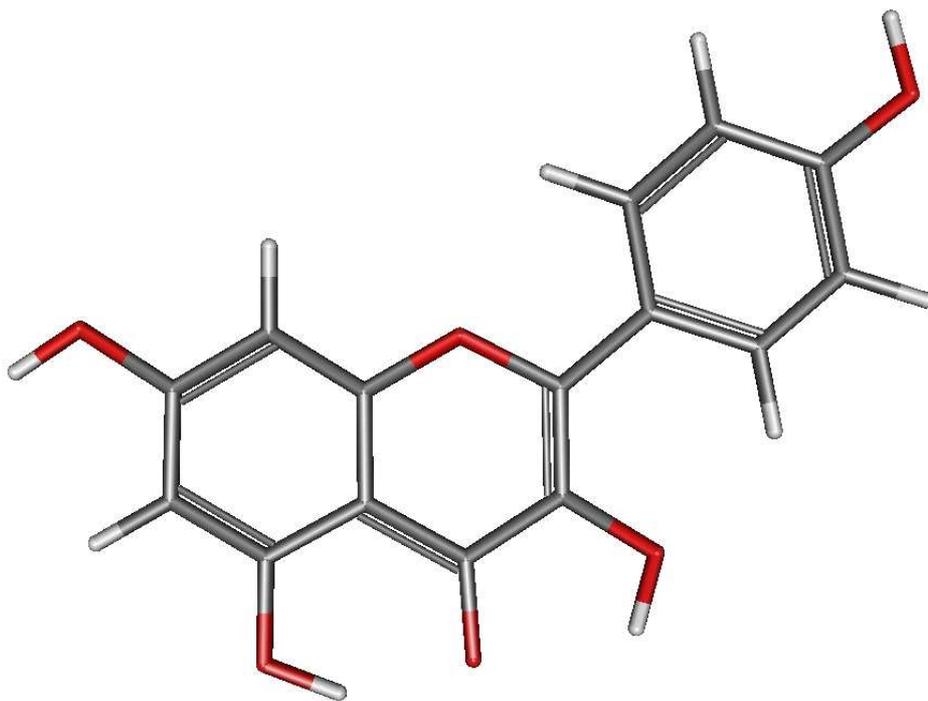
# *Anexo A*



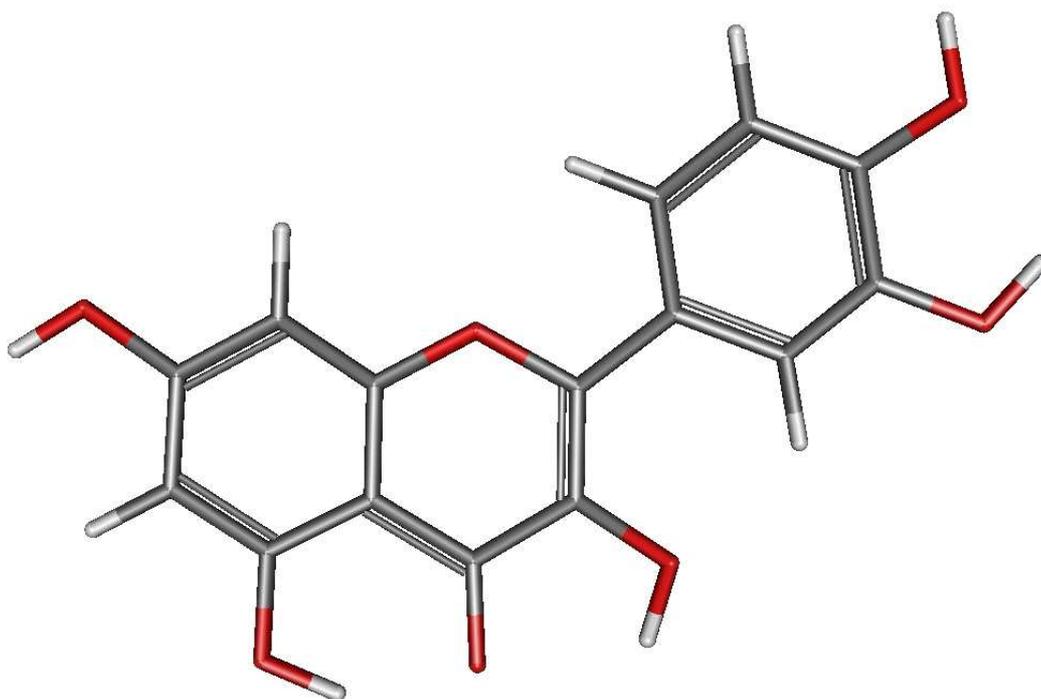
Apigenina



Luteolina

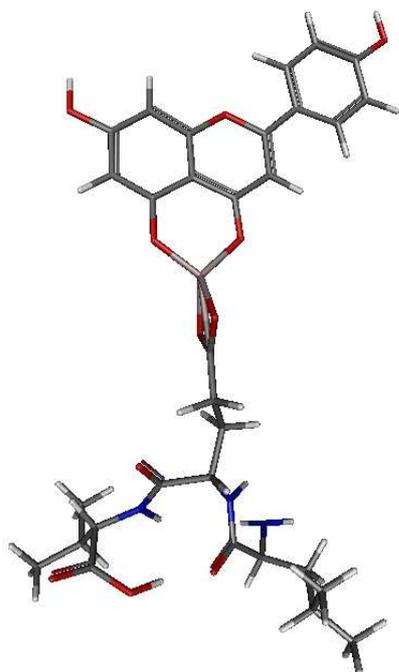


Canferol

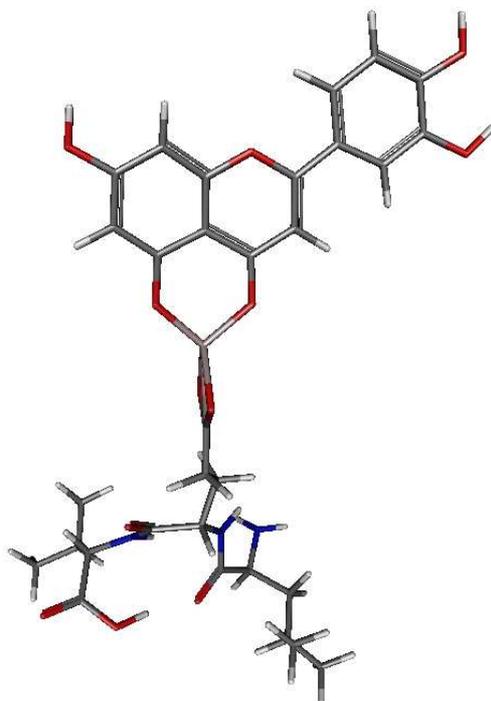


Quercetina

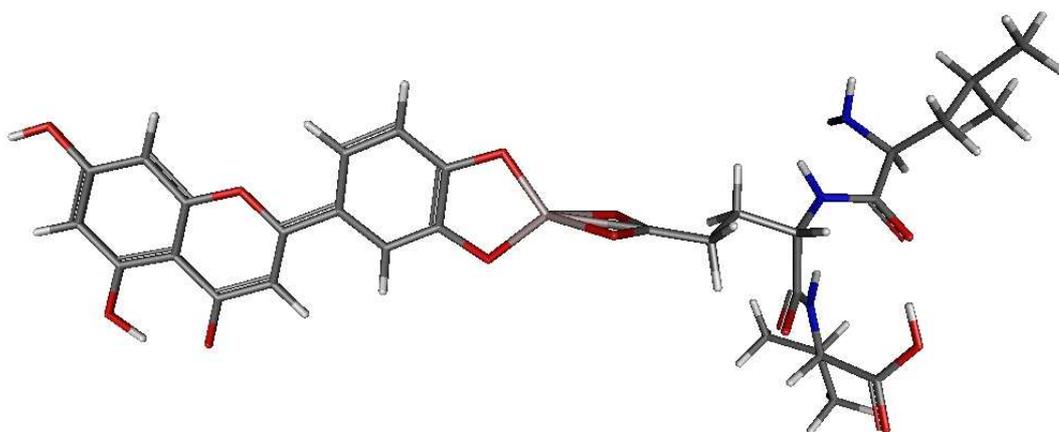
# *Anexo B*



A(1,1)

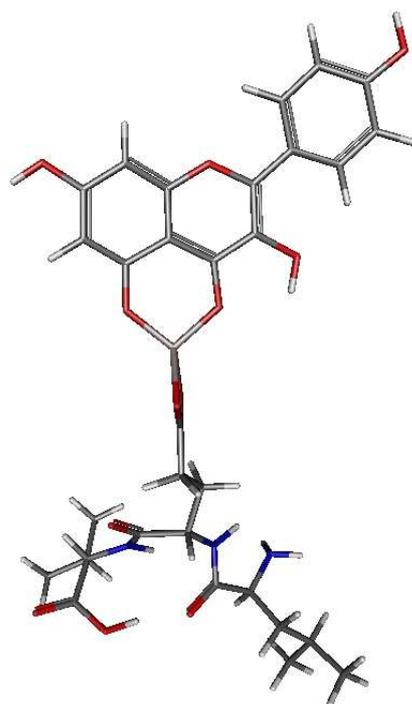


L(1,1)



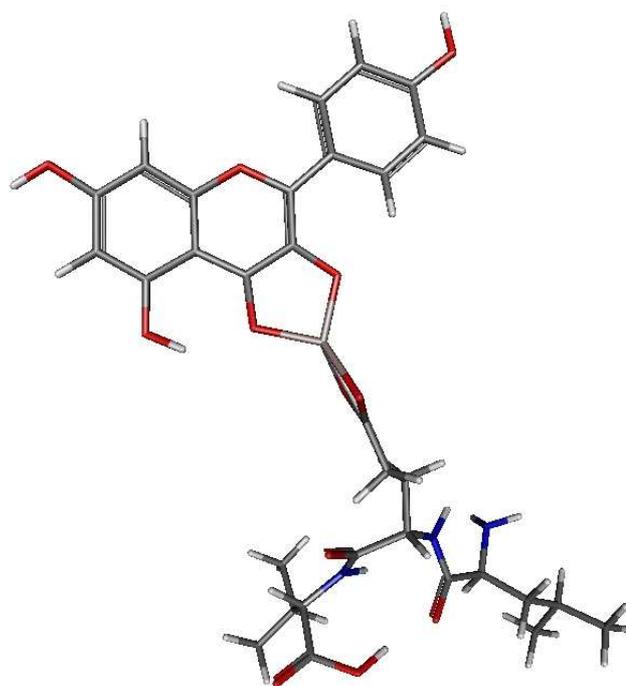
---

L(3,1)

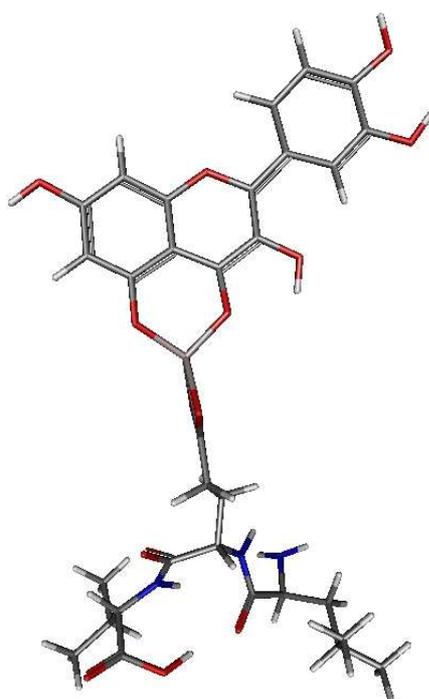


---

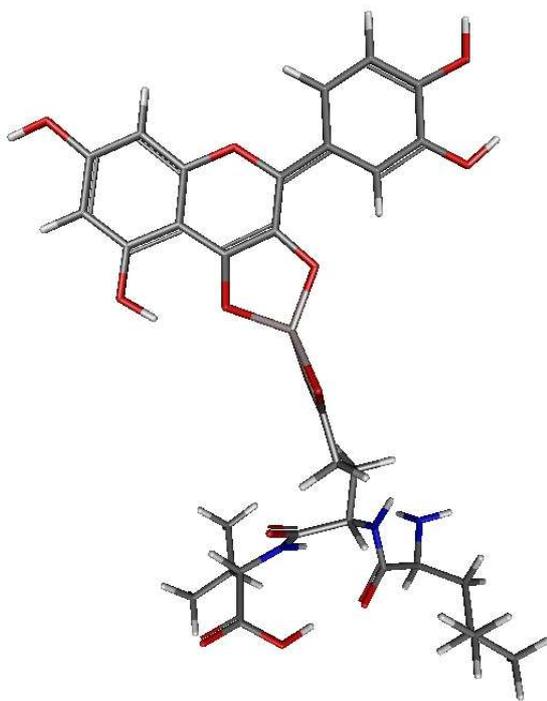
C(1,1)



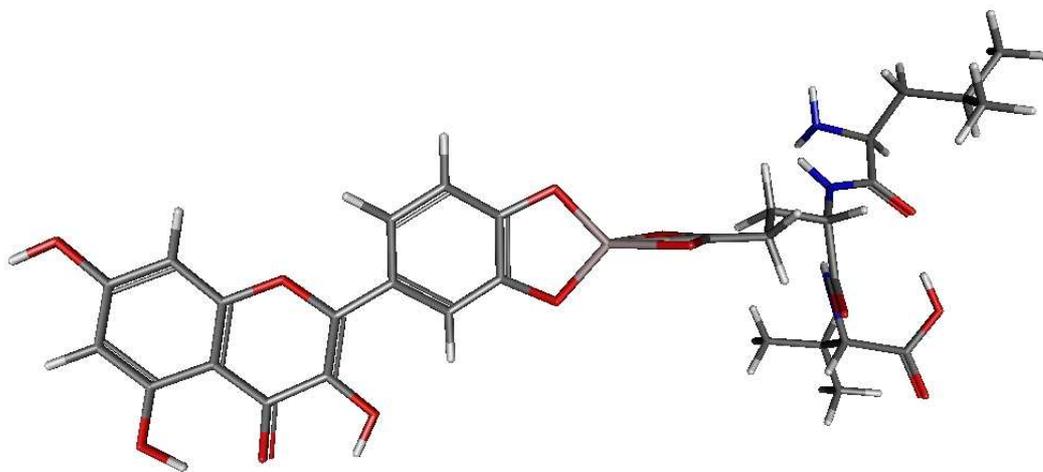
C(2,1)



Q(1,1)



Q(2,1)



Q(3,1)