

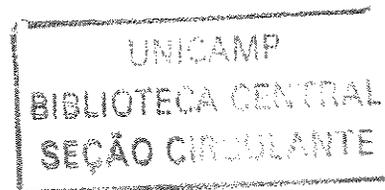
Dinâmica de Solvatação em Meios Microscopicamente Heterogêneos.

Doutoranda: Lucimara R. Martins

Orientador: Prof. Dr. Munir S. Skaf

Instituto de Química
Departamento de Físico-Química
Universidade Estadual de Campinas

Campinas, Outubro 2004 ✓



UNIDADE	BC
1ª CHAMADA	UNICAMP
	M366d
EX	
COMBO BCI	65401
PROC.	16-06-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	24-08/05
Nº CPD	

316.id.361756

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

M366d Martins, Lucimara R. *Revista*
Dinâmica de solvatação em meios
microscopicamente heterogêneos / Lucimara R.
Martins. -- Campinas, SP: [s.n]. 2004.

Tese
2004

Orientador: Munir S. Skaf.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual
de Campinas, Instituto de Química.

1. Simulação computacional. 2. Interface.
3. Zeólito. 4. Misturas. I. Skaf, Munir *Salomão*.
II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

(= base
Acesso)

Agradecimentos

- Ao orientador deste trabalho Prof. Dr. Munir S. Skaf;
- Ao órgão financiador FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pela bolsa de estudos concedida;
- A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de estágio no exterior concedida;
- Aos professores Branka M. Ladanyi, Daniel Laria e Mauro C. C. Ribeiro pelas colaborações;
- Aos professores Yoshiyuki Hase e Pedro Antônio Muniz Vazquez pelo impulso inicial ao trabalho;
- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas por proporcionar o pessoal e infra-estrutura necessários;
- Aos meus colegas de grupo Frank Favero, Leandro Martinez, Milton Taidi Sonoda e Ney Henrique Morreira;
- Ao meu marido Miki Mochizuki e meu filhinho Henrique Ken pelo apoio em todos os momentos;
- À todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Curriculum Vitae

Lucimara Ramos Martins

Formação Acadêmica

Mestrado em Química 1998 – 2000

Instituto de Química - Unicamp, Campinas, SP

Título da dissertação: “Estudo das Estruturas de Solvatação e das Propriedades Dinâmicas de Soluções Aquosas de $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ por Simulações de Dinâmica Molecular”.

Orientador: Prof. Dr. Munir Salomão Skaf

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro A. M. Vazquez

Graduação em Licenciatura em Química 1998 – 1999

Instituto de Química - Unicamp, Campinas, SP

Graduação em Bacharelado em Química 1994 – 1997

Instituto de Química - Unicamp, Campinas, SP

Trabalhos Publicados e/ou Submetidos

1. M. T. Sonoda, N. H. Moreira, L. Martínez, F. W. Favero, S. M. Vechi, L. R. Martins, M. S. Skaf, *A Review on the Dynamics of Water*, Brazilian Journal of Physics (34), 3-16 (2004)
2. L. R. Martins, M. S. Skaf, *Computer Simulations of the Solvation Dynamics of Coumarin 153 in Dimethylsulfoxide.*, Chem. Phys. Lett. **370**, 683-689 (2003).
3. L. R. Martins, A. Tamashiro, D. Laria, M. S. Skaf, *Solvation Dynamics of Coumarin 153 in Dimethylsulfoxide-Water Mixtures: Molecular Dynamics Simulations.*, J. Chem. Phys. **118**, 5955-5963 (2003).

4. L. R. Martins, M. C. C. Ribeiro, M. S. Skaf, *Molecular Dynamics Simulation of the Squarate Dianion in Aqueous Solution.*, J. Phys. Chem. B. **106**, 5492-5499 (2002).
5. L. R. Martins, P. A. M. Vazquez, M. S. Skaf, *Hydration structures of the squarate dianion $C_4O_4^{2-}$. A combined molecular dynamics simulation and quantum ab initio study.*, J. Mol. Struct. (Theochem) **580**, 137-145 (2002).
6. A. S. P. Gomes, L. R. Martins, P. A. M. Vazques, *Técnicas de Análise do Perfil de Execução e Otimização de Programas em Química Computacional.*, Química Nova **25**, 465-469 (2002).

Iniciação Científica

Estudos Preliminares para a Síntese do Composto MY336-a

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues

Departamento de Química Orgânica - IQ - Unicamp

Período: Jan/1997 a Dez/1997 — FAPESP

Caos Determinístico em Química Analítica

Orientador: Profa. Dra. Maria Isabel Mareti Bueno

Departamento de Química Analítica - IQ - Unicamp

Período: Nov/1995 a Jul/1996 — CNPq

O Efeito de Vários Íons em Dois Cultivares de Milho - Análise da Especificidade da Toxidez do Alumínio

Orientador: Prof. Dr. Renato Atilio Jorge

Departamento de Físico-Química - IQ - Unicamp

Período: Mai/1995 a Out/1995 — SAE

Prêmios

2000 Prêmio Lavoisier, Conselho Regional de Química — IV Região

1998 Prêmio Lavoisier, Conselho Regional de Química — IV Região

Resumo

Dinâmica de Solvatação em Meios Microscopicamente Heterogêneos

Doutoranda: Lucimara Ramos Martins

Orientador: Prof. Dr. Munir S. Skaf

Líquidos polares confinados em regiões microscopicamente heterogêneas tais como no interior de cavidades zeolíticas, matrizes poliméricas, interfaces, cavidades proteicas, micelas e outros ambientes de geometria restrita, apresentam movimentos rotacionais e translacionais profundamente distintos daqueles observados em fase homogênea e isotrópica (*bulk*). Recentemente, técnicas de espectroscopia transiente ultra-rápida, capazes de acompanhar o desvio da banda fluorescente (*Stokes's shift*) de cromóforas de prova em escalas temporais da ordem de 30-200 fs, têm sido empregadas no estudo da resposta dinâmica de líquidos em tais meios. Em inúmeros casos, a resposta do solvente apresenta um comportamento intrigante e contra-intuitivo, com expressivas discrepâncias qualitativas em relação ao comportamento exibido em fases homogêneas. Simulações computacionais por dinâmica molecular (DM) têm sido apenas recentemente introduzidas a fim de se investigar a origem microscópica dos processos de relaxação do solvente em ambientes confinados. Tais processos, entretanto, ainda são largamente desconhecidos nestes sistemas. Nesse trabalho, empregamos simulações por DM no estudo da dinâmica de solvatação e respostas dinâmicas afins de líquidos polares em uma variedade de ambientes distintos visando alcançar uma compreensão mais detalhada a respeito dos principais mecanismos envolvidos na dinâmica de solvatação em sistemas microscopicamente heterogêneos. Sendo assim, com o intuito de abordar diferentes tipos de ambientes, estudamos misturas de líquidos (DMSO/H₂O), interface (H₂O/ZrO₂) e cavidades zeolíticas (NaX e NaX hidratada). A natureza deste trabalho é estritamente computacional, mas com uma forte conexão com medidas experimentais recentes.

Abstract

Solvation Dynamics in Microscopic Heterogeneous Environments

Lucimara Ramos Martins

Prof. Dr. Munir S. Skaf

Polar liquids confined in microscopic heterogeneous environments such as zeolite cages, polymeric matrices, interfaces, proteic cavities, micelles and other environments with restricted geometry, show rotational and translational dynamics quite different from those observed in homogeneous and isotropic phases (bulk). Recently, ultra-fast transient spectroscopic methods, capable of following the temporal displacement of the fluorescence band (Stokes shift) of dyes on time scale of 30-200 fs, have been applied to the study of the dynamic response of liquids in such environments. In many cases, the solvent response in these environments shows a distinct behavior, with qualitative differences between heterogeneous and homogeneous phases. Molecular dynamics (MD) simulations have been used only recently to investigate the microscopic origins of solvent relaxation processes in confined environments. Such processes are still widely unknown in those systems. In this work, we use MD simulations to study the solvation dynamics and related dynamical properties of coumarins in different environments aiming to better understand the main mechanism involved on the solvation dynamics of microscopic heterogeneous systems. The study includes different types of environments: polar liquid mixtures (DMSO/H₂O), interface (H₂O/ZrO₂), and zeolite cages (NaX and hydrated NaX). This is a computational work with a strong connection with recent experimental measurements.

Lista de Figuras

1.1	Diagrama esquemático de como uma transição eletrônica do soluto pode ser utilizada para o estudo da dinâmica de solvatação. Como a transição eletrônica é rápida comparada com o movimento das moléculas do solvente, o estado excitado inicialmente se encontra em um meio de solvatação característico do equilíbrio com o estado fundamental e não com o estado excitado. Com o decorrer do tempo, o solvente se reorganiza ao longo da “coordenada de solvatação” em direção ao equilíbrio com o estado excitado.	3
2.1	Estrutura e numeração dos sítios da C480. Na parte superior esquerda: estado fundamental; direita: estado excitado. Na parte inferior: superposição das duas estruturas em dois diferentes ângulos. As setas azuis representam os momentos de dipolo dos estados eletrônicos fundamental e excitado.	12
3.1	Estrutura molecular da C153 com a numeração dos átomos. Painel central: variação de cargas dos sítios no modelo MNDO. Painel inferior: variação de cargas dos sítios no modelo RHF/CIS. Esferas pretas significam variação negativa e esferas brancas variação positiva. Os tamanho das esferas estão relacionados com a magnitude da variação. As setas são os momentos de dipolo do estado fundamental (setas pretas) e do estado excitado (setas vermelhas) do respectivo modelo.	30

- 3.2 Respostas da dinâmica de solvatação. Experimental [9]: linhas grossas; Não-equilíbrio: linhas cheia; resposta linear (RL) com a C153 no S_0 : linhas pontilhadas; RL com a C153 no S_1 : linhas tracejadas. Painéis a — f: $x_{DMSO} = 0,00; 0,25; 0,32; 0,50; 0,75$ e $1,00$, respectivamente. 32
- 3.3 Respostas da dinâmica de solvatação. Total ($S(t)$): linha cheia; Parcial ($S_{parcial}$): linha pontilhada; Contribuição do DMSO para a $S_{parcial}$ ($S_{parcial}^{DMSO}$): linha tracejada. a — d correspondem respectivamente a $x_{DMSO} = 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$ 36
- 3.4 Resposta de Solvatação Total (linha grossa) e contribuições relativas da Água (linha tracejada) e do DMSO (linha pontilhada). Painéis a — d correspondem, respectivamente, as misturas $x_{DMSO} = 0,25, 0,32, 0,50$ e $0,75$ 38
- 3.5 Contribuição relativa da água para a resposta de solvatação da mistura $x_{DMSO} = 0,50$ (linha grossa com quadrados) e contribuições dos principais sítios da C153 para essa $S^{H_2O}(t)$ 39
- 3.6 Comparação entre respostas experimentais e simuladas após convolução por uma função gaussiana representante da resolução temporal do instrumento. A gaussiana é centrada em 200 fs para DMSO puro e mistura $x_{DMSO} = 0,75$ e em 140 fs para outras misturas. 41
- 3.7 Estruturas de solvatação ao redor do sítios da C153 mais importantes para a dinâmica de solvatação. Água pura: H — curvas superiores; O_w curvas do meio. DMSO puro: O_D curvas inferiores. Funções de distribuição radial do equilíbrio no estado fundamental (S_0): linhas sólida; do equilíbrio no estado escitado (S_1): linhas tracejada; de não-equilíbrio utilizando para média as configuração no intervalo de tempo $6,8 < t > 8,0$ ps: linhas pontilhadas. 43
- 3.8 Equivalente a figura 3.7 para a mistura $x_{DMSO} = 0,25$ 45

3.9	Comparação de funções resposta de solvatação utilizando diferentes modelos para a C153. Curvas superiores: modelo MNDO; curvas no meio: modelo RHF/CIS; curvas inferiores: modelo RHF/CIS após convolução (linha sólida) e experimental (linha grossa). Linhas sólidas: simulações de não-equilíbrio; linhas tracejadas: simulações de equilíbrio no estado excitado; linhas pontilhadas: simulações de equilíbrio no estado fundamental.	47
4.1	(a) Cella unitária da $m - ZrO_2$ (b) Zircônia no interior da caixa de simulação.	55
4.2	Estrutura da Cumarina 343 com a numeração dos sítios.	57
4.3	(a) Distribuição de probabilidade da distância entre o centro de massa da C343 e a interface; (b)-(d) Distribuição de probabilidade de ângulos entre o vetor normal à superfície e diferentes vetores da cumarina. A figura inferior mostra a orientação média relativa da C343 nos estados fundamental e excitado adsorvida na superfície da zircônia.	61
4.4	Deslocamento quadrático médio da C343 (linha sólida) e da $C343^-$ (linha tracejada) em solução aquosa (esquerda) e nos sistemas interfaciais (direita).	63
4.5	Função de correlação temporal reorientacional, $C_2(t)$, para C343 (painéis da esquerda) e $C343^-$ (painéis da direita) em solução aquosa (painéis superiores) e sistemas interfaciais (painéis inferiores). Linha sólida: C_2^{perp} ; linha tracejada: C_2^{pl} ; linha pontilhada: C_2^{dip}	66
4.6	Funções de distribuição radial de equilíbrio entre sítios do soluto e do solvente na presença da zircônia.	68
4.7	Respostas de solvatação de não-equilíbrio da C343 em solução aquosa e em H_2O/ZrO_2 com as contribuições individuais do solvente e da interface.	69
4.8	Respostas de solvatação da C343 em H_2O/ZrO_2 . Resposta de não-equilíbrio: linha sólida; Equilíbrio com a C343 no estado fundamental: linha pontilhada; Equilíbrio com a C343 no estado excitado: linha tracejada.	70

4.9	Comparação entre as respostas calculadas (linhas tracejadas) e experimentais (linhas sólidas). Painel superior: C343 ⁻ em solução aquosa; painel inferior: C343 na interface.	73
4.10	Resposta de Solvatação para os vários sistemas simulados.	74
4.11	Distribuição de probabilidade para a distância entre as moléculas de água e a interface.	77
4.12	Distribuição de probabilidade dos ângulos entre o vetor momento de dipolo das moléculas de água e o vetor normal à interface.	78
4.13	Deslocamentos quadrático médios da H ₂ O (linha sólida) e da D ₂ O (linha pontilhada) para as diferentes regiões do solvente relativo à interface. Também mostradas são os deslocamentos da H ₂ O separados por diferentes direções.	80
5.1	(a) Estrutura dos átomos T da zeolita 13X com indicação dos sítios cristalográficos I e II dos cátions Na ⁺ ; (b) Cella unitária da zeolita faujasita Na-X desidratada sem os cátions; (c) Cavidade β mais conexões com cavidades β 's vizinhas.	89
5.2	Funções de distribuição de cátions ao redor dos sítios cristalográficos. a) origem no sítio Na ₁ ; b) origem no sítio Na ₂ ; c) origem no sítio Na ₄ ; d) origem no sítio Na ₅ . Simulações a 298 K: linha preta; simulações a 600 K: linha vermelha. Pontos coloridos são referentes a uma situação fictícia em que há 1 Na ⁺ em cada posição catiônica experimental [6](um total de 400 cátions Na ⁺). A informação mais importante em cada um destes painéis é a distância em que o primeiro pico cai a zero.	93
5.3	Posição dos sítios cristalográficos de tipo III.	94
5.4	Distribuição de distância entre cátions que ocupam simultaneamente o prisma hexagonal que conecta duas cavidades β	96
5.5	Função de probabilidade $\frac{n_{i^*}(t)}{n_0}$ para cátions do tipo III e o respectivo ajuste biexponencial (a=0,6364; t=91,3402; a2=0,1237; t2=4,6956)	98

5.6	Funções de distribuição de cátions sódio ao redor dos diferentes tipo de oxigênio da estrutura zeolítica. Simulações à 298 K: linha preta; simulações à 600 K: linha vermelha. Pontos coloridos são referentes a estrutura cristalográfica [6] com todas as posições catiônicas experimentais preenchidas (situação fictícia que requer 400 cátions).	99
5.7	Funções de correlação de velocidades dos cátions sódio total e específicas para cada tipo de cátion.	102
5.8	Espectro de IV experimental para a zeolita faujaista com Si/Al = 1,25 [2] e atribuição das bandas.	103
5.9	Transformada de Fourier das funções de correlação de velocidades dos cátions sódios.a) FCV(t) de todos os cátions sódio e de cada tipo de sítio cristalográfico separadamente. Linha verde: cátions localizados em sítios do tipo I/I'; linha laranja: cátions localizados nos sítios do tipo II; linha azul: cátions em sítios do tipo III; linha sólida grossa: todos os cátions. (b) Efeito da temperatura no espectro simulado. Linha preta: simulação à 298 K; linha vermelha: simulação à 600 K.	104
5.10	Funções de correlação e respectivas transformadas de Fourier. Linha sólida: função de correlação de velocidades; linha tracejada: função de correlação da corrente iônica. Painéis superiores: simulações à 298 K; painéis inferiores: simulação à 600 K.	107
6.1	Estrutura da Cumarina 480 com a numeração dos sítios.	115
6.2	Funções de distribuição de distâncias entre o centro de massa da cumarina C480 e o centro da janela de 12 átomos T. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada.	117
6.3	Funções de distribuição de distâncias entre o centro de massa da cumarina C480 e o centro da cavidade α . Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada.	118

- 6.4 Funções de distribuição de pares entre os sítios C4, C12 e O19 da C480 e os cátions Na^+ da zeólita. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada. No estado excitado, estes sítios da cumarina tendem a se distanciar ligeiramente dos cátions Na^+ 119
- 6.5 Funções de distribuição de pares entre os sítios C6, C7, C8, C14, C16 e O19 da C480 e os oxigênio O_1 da zeólita. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada. De modo geral, há uma maior correlação entre os oxigênio O_1 da matriz zeolítica e os sítios da C480 no estado excitado. Este efeito se deve, em parte, às propriedades da orientação da C480 nos estados S_0 e S_1 120
- 6.6 Funções de distribuição de ângulos entre o vetor no plano do anel benzênico (C2-C12) e o vetor que conecta duas janelas. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada. 121
- 6.7 Deslocamento quadrático médio da C480 no interior da cavidade α para simulações com a C480 próxima ao centro da cavidade e na região da janela de 12 átomo T. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada. 122
- 6.8 Funções de correlação temporal para vetores no plano do anel benzênico (\mathbf{u}_{pl}) e perpendicular ao plano (\mathbf{u}_{perp}) com a C480 próxima ao centro da cavidade e na região da janela de 12 átomo T. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada. 123
- 6.9 a) Função de correlação de velocidades da C480; b) Transformada de Fourier da função de correlação de velocidades da C480. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada. 125
- 6.10 Funções de distribuição de distâncias entre o centro de massa da cumarina C480 e o centro da cavidade α . Zeólita desidratada: linha sólida; zeólita com 100 moléculas de água: linha pontilhada; zeólita completamente hidratada: linha tracejada. 127

- 6.11 Funções de distribuição de pares entre os sítios C1, C7 e O19 da C480 e os cátions Na^+ da zeólita completamente hidratada. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada. 128
- 6.12 Deslocamento quadrático médio da C480 no interior da cavidade α para simulações com a C480 próxima ao centro da cavidade. Estado fundamental na zeólita com 100 moléculas de água: linha pontilhada; estado fundamental na zeólita completamente hidratada: linha sólida; estado excitado na zeólita completamente hidratada: linha tracejada. 129
- 6.13 Funções de correlação temporal para vetores no plano do anel benzênico (\mathbf{u}_{pl}) e perpendicular ao plano (\mathbf{u}_{perp}) com a C480 próxima ao centro da cavidade de zeólitas com diferentes graus de hidratação. Zeólita com 100 moléculas de água: linha pontilhada; zeólita completamente hidratada: linha sólida. 129
- 6.14 Comparação das funções resposta de solvatação simulada (linha sólida) e experimental (linha grossa). Também mostradas são as componentes da resposta simulada. Linha pontilhada: cátions sódio; linha tracejada: estrutura zeolítica rígida (Si, Al, O). 131
- 6.15 Funções resposta de solvatação obtidas com teoria de resposta linear para simulações de equilíbrio no estado fundamental (linha sólida) e excitado (linha tracejada). As respectivas funções para as simulações com a C480 próxima a janela (linhas superiores) foram deslocada para cima para facilitar a visualização. 132
- 6.16 Comparação das funções resposta de solvatação obtidas das simulações. Zeólita desidratada: linha pontilhada; Zeólita completamente hidratada: linha sólida. a) Resposta Total; b) Contribuição dos cátions Na^+ ; c) Contribuição da rede zeolítica (Si, Al, O); d) Contribuição das moléculas de água. 133

6.17	Função de distribuição de pares entre o sítio C12 da cumarina e os cátions na zeólita desidratada (linha tracejada), os cátions na zeólita hidratada (linha sólida), os oxigênios das moléculas de água (linha pontilhada) e os hidrogênios das moléculas de água (linha com traços e pontos).	135
6.18	Configuração de um passo arbitrário da simulação da C480 no interior da cavidade zeolítica semi-hidratada.	136
6.19	Configuração de um passo arbitrário da simulação da C480 no interior da cavidade zeolítica totalmente hidratada.	137
6.20	a) Deslocamento quadrático médio das moléculas de água no interior da estrutura zeolítica; b) Função de correlação temporal do vetor momento de dipolo das moléculas de água. Linha pontilhada: zeólita parcialmente hidratada; linha cheia: zeólita completamente hidratada.	138
6.21	Transformada de Fourier da função de correlação de velocidades dos cátions. Simulação da C480 em NaX desidratada: linha sólida; simulação da NaX desidratada: linha tracejada.	139

Lista de Tabelas

2.1	Cargas (e) derivadas do potencial eletrostático (MK) para a C480 no estado fundamental (S_0), no estado excitado antes ($S_1^{n\text{opt}}$) e após (S_1^{opt}) relaxar a geometria. Δq é a variação de carga que ocorre em cada sítio com a excitação ($S_1^{\text{opt}} - S_0$). μ (D) na última linha é o momento de dipolo correspondente a cada distribuição de carga.	13
2.2	Comparação das cargas sobre o átomo de N da C480 obtidas por diferentes metodologias e funções de base	17
2.3	RMS e RRMS dos ajustes ao potencial eletrostático utilizados na obtenção das cargas derivadas do potencial para o estado fundamental	18
3.1	Parâmetros de potencial dos solventes	27
3.2	Momentos de dipolo e cargas para os sítios da C153.	29
3.3	Constantes de tempo da dinâmica de solvatação (ps).	33
3.4	Contribuições relativas dos solventes (t=0) e deslocamentos de Stokes em cm^{-1}	34
3.5	Principais contribuições relativas dos sítios da C153 para o deslocamento de Stokes. As variações de cargas estão listadas na coluna da direita.	34
3.6	Comparação da contribuição dos sítios para o desvio de Stokes.	48
4.1	Resultados do refinamento de Rietveld dos dados de difração de nêutrons a 300K [10].	55
4.2	Parâmetros do potencial para os sítios da zircônia.	56

4.3	Momentos de dipolo e cargas para os sítios da C343.	58
4.4	Parâmetros (a e b) do ajuste ($DQM = a*t + b$) dos deslocamentos quadrático médio mostrados na figura 4.4.	64
4.5	Tempos de relaxação reorientacional (τ_2) em ps para o soluto em solução aquosa e na interface.	65
4.6	Parâmetros do ajuste multi-exponencial das funções resposta de solvatação e desvios de Stokes (cm^{-1}). Tempos são dados em ps.	71
4.7	Contribuições individuais dos sítios da C343 em H_2O/ZrO_2	76
4.8	Estatística das ligações de hidrogênio em diferentes regiões da interface. A quantidade f_i se refere a fração de moléculas envolvidas em i ligações de hidrogênio.	79
4.9	Coefficiente angular (dividido por 6) dos deslocamentos quadráticos médios e tempos reorientacionais do solvente para diferentes regiões.	79
5.1	Dados experimentais da zeolita faujasita Na-X desidratada obtida por Raio-X [6].	88
5.2	Cargas (e) e parâmetros de Lennard-Jones para os sítios da zeolita	90
5.3	Ocupação dos diferentes tipos de sítios.	96
5.4	Distâncias (Å) entre os cátions Na^+ e os diferentes tipos oxigênio da estrutura zeolítica.	100
6.1	Tempos de relaxação reorientacional em ns para a C480 no interior da cavidade zeolítica.	123
6.2	Contribuições individuais dos sítios da C480 para a resposta de solvatação.	131

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia	8
2.1	Potencial de Interação	9
2.1.1	Modelos Desenvolvidos para as Sondas Espectroscópicas	10
2.2	Detalhes Adicionais das Simulações	18
2.3	Dinâmica de Solvatação	19
3	Cumarina 153 em Misturas de DMSO/H₂O	25
3.1	Dados do Sistema	26
3.1.1	Solventes	26
3.1.2	Cumarina 153	27
3.1.3	Simulações	28
3.2	Dinâmica de Solvatação	31
3.2.1	Resposta de Solvatação Total	31
3.2.2	Contribuições da Água e do DMSO	33
3.2.3	Comparação com os Resultados Experimentais	37
3.2.4	Interpretação Microscópica da Dinâmica de Solvatação	42
3.2.5	Influência da Parametrização da C153	46
3.3	Conclusões	48

4	Cumarina 343 na interface H₂O/ZrO₂	52
4.1	Dados do Sistema	54
4.1.1	Solvente	54
4.1.2	Zircônia	54
4.1.3	Cumarina 343	56
4.1.4	Simulações	59
4.2	Resultados	60
4.2.1	Adsorção da Cumarina	60
4.2.2	Propriedades Dinâmicas da Cumarina	62
4.2.3	Estruturas de Solvatação	65
4.2.4	Dinâmica de Solvatação	67
4.2.5	Interpretação Microscópica da Dinâmica de Solvatação	75
4.2.6	Análise Microscópica do Solvente	76
4.3	Conclusões	81
5	Mapeamento Estrutural da Zeólita NaX	85
5.1	Dados do Sistema	86
5.1.1	Zeólita	86
5.1.2	Simulação	90
5.2	Resultados	91
5.2.1	Classificação dos Cátions	91
5.2.2	Desdobramento dos Sítios I	94
5.2.3	Efeito da Temperatura	95
5.2.4	Ocupação dos Sítios Cristalográficos	95
5.2.5	Comparação de distâncias entre Na ⁺ e oxigênios da estrutura zeolítica	98
5.2.6	Atribuição das bandas do espectro IV	100
5.2.7	Função de Correlação da Corrente Iônica	104

5.3	Conclusões	108
6	Cumarina 480 na Zeolita NaX	113
6.1	Dados do Sistema	114
6.2	Solvente	114
6.3	Zeólita	114
6.4	Cumarina C480	114
6.5	Simulações	115
6.6	Resultados	116
6.6.1	Posição da Cumarina	116
6.6.2	Dinâmica da Cumarina	121
6.6.3	Efeito da Hidratação	126
6.6.4	Dinâmica de Solvatação	127
6.6.5	Análises Complementares	134
6.7	Conclusões	140
A	Influência da Flexibilidade do Retículo	146

Capítulo 1

Introdução

O solvente não é apenas um observador durante as reações químicas nem simplesmente um meio contínuo no qual as reações químicas ocorrem. Os movimentos específicos das moléculas do solvente podem afetar diretamente as reações químicas em solução [1]. O estudo do acoplamento entre as alterações eletrônicas nos solutos e o movimento das moléculas do solvente é conhecido como dinâmica de solvatação. A compreensão da resposta dependente do tempo de um solvente a uma alteração na distribuição de cargas do soluto é essencial para entender a função do solvente em muitos processos químicos e biológicos importantes [2–5].

A nível microscópico, a manifestação mais clara da resposta de solvatação é refletida nas modificações graduais que ocorrem na densidade do solvente próximo à molécula-prova após uma mudança na distribuição eletrônica desta. Essas modificações envolvem dois regimes temporais diferenciados. Inicialmente, ocorrem rotações rápidas na escala de centenas de femtosegundos, muitas vezes acompanhadas por rotações impedidas de pequenas amplitudes denominadas librações. Estas são particularmente evidentes em solventes associativos (formadores de ligações de hidrogênio). Posteriormente, numa escala de tempo maior (da ordem de picosegundos) é observado um regime difusional durante o qual ocorre uma reorganização espacial global do solvente ao redor das moléculas de soluto [6]. O comportamento ultrarrápido foi observado inicialmente em simulações computacionais por Dinâmica Molecular e

posteriormente em experimentos com o advento de técnicas capazes de alcançar melhores resoluções temporais. Isso mostra a importância da utilização de simulações computacionais de dinâmica molecular para a compreensão da dinâmica de solvatação [7].

A espectroscopia resolvida no tempo, com resolução experimental da ordem de dezenas ou centenas de femtosegundos, tem sido aplicada para estudar a dinâmica de solvatação através do espectro eletrônico de moléculas em solução. Em geral, um pulso de luz ultracurto é usado para excitar a molécula do soluto de seu estado eletrônico fundamental (S_0) para um estado excitado, normalmente S_1 . No estado excitado, as interações com o solvente diferem significativamente. O solvente, inicialmente em equilíbrio com o estado fundamental do corante, gradualmente reduz a energia livre relaxando em direção a solvatar o estado excitado (figura 1.1). Essa mudança de energia do sistema soluto-solvente com o decorrer da reorganização do solvente possibilita o estudo da dinâmica de solvatação pois leva a um deslocamento da fluorescência para o vermelho conforme a relaxação prossegue [7]. A evolução temporal do deslocamento de Stokes é descrita por funções normalizadas da resposta espectral

$$S(t) = \frac{\nu(t) - \nu(\infty)}{\nu(0) - \nu(\infty)} \quad (1.1)$$

onde $\nu(t)$ se refere ao máximo da banda de emissão no tempo t . O instante da fotoexcitação da sonda corresponde a $t = 0$ e a situação do solvente em equilíbrio ao redor da sonda em seu estado excitado corresponde a $t = \infty$, ou seja, $\nu(\infty)$ é a frequência do centro da banda fluorescente no espectro estacionário.

A solvatação envolve diferentes interações intermoleculares. Dispersão, interações do tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, interações multipolares ou interações específicas, tais como ligações de hidrogênio, contribuem para a solvatação em um determinado sistema. Em princípio, seria possível selecionar moléculas-prova cujas transições eletrônicas afetassem apenas um tipo de interação permitindo estudar a dinâmica de cada tipo separadamente. No entanto, na prática, encontrar tais moléculas-provas é muito difícil. Embora as interações

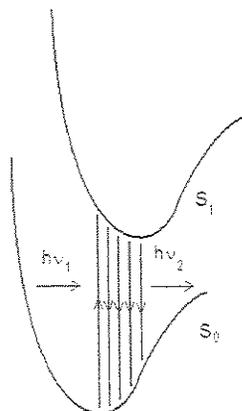


Figura 1.1: Diagrama esquemático de como uma transição eletrônica do soluto pode ser utilizada para o estudo da dinâmica de solvatação. Como a transição eletrônica é rápida comparada com o movimento das moléculas do solvente, o estado excitado inicialmente se encontra em um meio de solvatação característico do equilíbrio com o estado fundamental e não com o estado excitado. Com o decorrer do tempo, o solvente se reorganiza ao longo da “coordenada de solvatação” em direção ao equilíbrio com o estado excitado.

de dispersão estejam presentes em todos os sistemas soluto/solvente, os deslocamentos que produzem são relativamente pequenos exigindo uma interpretação muito cuidadosa do espectro para extrair informação a respeito dessa dinâmica [7]. Mudanças espectrais maiores estão relacionadas com as interações mais fortes tais como ligações de hidrogênio e interações dipolares. A grande maioria dos estudos de dinâmica de solvatação envolve a solvatação dipolar na qual o soluto sofre uma grande mudança no momento de dipolo com a excitação.

Do ponto de vista teórico, a resposta de solvatação tem sido investigada para uma variedade de solventes e distintas excitações da sonda através de simulações por MD. A evolução temporal das energias soluto-solvente é acompanhada após uma redistribuição de cargas do soluto que caracteriza a transição do estado fundamental para o excitado induzida pelo pulso de laser no instante $t = 0$. Os mecanismos primários responsáveis pela dinâmica de solvatação de líquidos puros onde as moléculas do solvente estão “livres” para executar movimentos rotacionais e translacionais são hoje relativamente bem compreendidos [2, 3, 8]. Nestes casos, a função $S(t)$ exibe um comportamento típico caracterizado por um decaimento inicial

rápido (~ 60 fs) do tipo Gaussiano, o qual pode ser responsável por até 40–70% da relaxação em alguns líquidos, seguido de pequenas oscilações devido a movimentos reorientacionais impedidos (librações) das moléculas do solvente, e posteriormente um decaimento mais lento tipo exponencial ou multi-exponencial governado por movimentos translacionais e rotacionais acoplados (regime de difusão rotacional). A importância de cada um destes distintos modos de relaxação depende do líquido em questão e de seu estado termodinâmico. No entanto, outros mecanismos de solvatação podem ser importantes em sistemas heterogêneos.

Muitos processos tecnologicamente importantes ocorrem em interfaces sólido/líquido. Entender a estrutura e a dinâmica de líquidos em interfaces sólidas é importante para processos eletroquímicos, catálise heterogênea, conversão de energia solar, cromatografia, transporte de fluidos através de minerais além de outros processos naturais e de aplicações tecnológicas. A espectroscopia resolvida no tempo, usando corantes que adsorvem na interface, fornece informações da dinâmica de solvatação em meios heterogêneos. Vários estudos experimentais e de simulação molecular tem sido relatados envolvendo interfaces sólido/líquido [9–12], líquido/líquido [13, 14] e líquido/vapor [15–19].

Há um considerável interesse em se compreender a relaxação de solventes em ambientes heterogêneos onde as propriedades locais são distintas das propriedades de *bulk*. Em tais ambientes, pode haver uma restrição de determinados modos de relaxação do solvente, como a perda de graus de liberdade translacionais, fazendo com que a resposta de solvatação decaia em tempos muito mais longos do que na ausência de confinamento. No caso de sistemas em que a molécula-prova se encontra em uma interface líquido/sólido ou confinada em uma cavidade, a dinâmica de solvatação pode ser influenciada pela localização da molécula-prova e pelas interações entre a superfície e o solvente. É difícil determinar o quanto estes mecanismos adicionais contribuem para a dinâmica de solvatação por meios puramente experimentais. Nesse contexto, experimentos por simulação computacional surgem como uma das poucas ferramentas capazes de fornecer detalhes microscópicos que ocorrem durante a solvatação [20].

Neste trabalho, tentamos abordar, através de simulações por dinâmica molecular, diferentes tipos de ambientes visando alcançar uma compreensão mais detalhada a respeito dos principais mecanismos envolvidos na dinâmica de solvatação de sistemas microscopicamente heterogêneos. A natureza deste trabalho é estritamente computacional, mas com uma forte conexão com medidas experimentais recentes.

Iniciamos nosso estudo em misturas de DMSO/H₂O em diferentes proporções. Embora sejam termodinamicamente homogêneas, essas misturas são consideradas microscopicamente heterogêneas devido a formação de agregados moleculares entre DMSO e água. Em seguida, estudamos a dinâmica de solvatação de uma sonda adsorvida na superfície de nanopartículas de zircônia em suspensão aquosa. Devido à dimensão das partículas em suspensão ($\sim 3 - 4nm$), o sistema pode ser representado por uma interface plana, sendo de um lado a ZrO₂ e de outro o solvente (água), com a molécula-sonda na região interfacial. O intrigante nesse sistema é a observação experimental de uma resposta mais rápida na presença da superfície sólida e para a qual acreditamos fornecer uma explicação fisicamente plausível. Por fim, estudamos a dinâmica de solvatação no interior de uma cavidade zeolítica, em que o confinamento nas supercavidades faz com que a dinâmica de solvatação seja bem distinta daquela encontrada no seio da solução (*bulk*). Este estudo também foi inspirado por resultados experimentais.

No capítulo seguinte faremos uma breve descrição dos procedimentos utilizados na parametrização das cumarinas, na simulação de dinâmica molecular e na análise da dinâmica de solvatação. Nos capítulos 3 e 4 apresentaremos os resultados das dinâmicas de solvatação e das análises de propriedades dinâmicas mais relevantes nas misturas DMSO/H₂O e na interface H₂O/ZrO₂. No capítulo 5, apresentamos um estudo do mapeamento do cátions na zeólita faujasita NaX desidratada, com o qual testamos o modelo desenvolvido para o sistema zeolítico. O estudo da dinâmica de solvatação da C480 confinada na cavidade da zeólita é apresentada no capítulo 6, juntamente com as características dinâmicas da cumarina e o efeito da hidratação na dinâmica de solvatação desta sonda.

Referências Bibliográficas

- [1] Bedard-Hearn, M. J.; Larsen, R. E.; Schwartz, B. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4773-4777.
- [2] Bagchi, B. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 115-41.
- [3] Maroncelli, M. *J. Mol. Liq.* **1993**, *57*, 1-37.
- [4] Kumar, P. V.; Maroncelli, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3038-3060.
- [5] Reynolds, L.; Gardecki, J. A.; Frankland, S. J. V.; Horng, M. L.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10337-10354.
- [6] Laria, D.; Skaf, M. S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 300-309.
- [7] Stratt, R. M.; Marroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12981-12996.
- [8] Landanyi, B. M.; Skaf, M. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *44*, 335.
- [9] Yanagimachi, M.; Tamai, N.; Masuhara, H. *Chem Phys. Lett.* **1992**, *200*, 469.
- [10] Pant, D.; Levinger, N. E. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 200-206.
- [11] Pant, D.; Levinger, N. E. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7846-7852.
- [12] Shang, X. M.; Benderskii, A. V.; Eienthal, K. B. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11578.
- [13] Bessho, K.; Uchida, T.; Yamauchi, A.; Shioya, T.; Teramae, N. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 381.
- [14] Benderskii, A. V.; Eienthal, K. B. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7482.

- [15] Zimdars, D.; Dadap, J. I.; Eiseenthal, K. B.; Heinz, T. F. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *301*, 112.
- [16] Zimdars, D.; Eiseenthal, K. B. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10567.
- [17] Zimdars, D.; Eiseenthal, K. B. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3993.
- [18] Benderskii, A. V.; Eiseenthal, K. B. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11723.
- [19] Benderskii, A. V.; Eiseenthal, K. B. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6698.
- [20] Tamashiro, A.; Rodriguez, J.; Laria, D. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 215-221.

Capítulo 2

Metodologia

A principal técnica apresentada aqui é a simulação computacional por Dinâmica Molecular (DM). A técnica compreende essencialmente a resolução das equações clássicas de movimento das moléculas em intervalos de tempo consecutivos, da ordem de alguns femtosegundos. Efetivamente, extensas trajetórias moleculares são propagadas a partir de distintas condições iniciais gerando um ensemble de configurações moleculares sobre o qual diversas propriedades mecânico-estatísticas podem ser computadas. Entre estas podemos citar, propriedades termodinâmicas, propriedades de estrutura e organização molecular, propriedades de transporte, bem como propriedades dinâmicas e espectroscópicas.

A exatidão das propriedades termofísicas obtidas com simulação de dinâmica molecular é primariamente limitada pela eficiência do potencial utilizado na modelagem. Portanto, é importante desenvolver modelos de potenciais intermoleculares que incorporem os aspectos físicos e químicos de modo realista sem comprometer, entretanto, a eficiência computacional [1]. Neste capítulo, iremos descrever os principais aspectos associados aos modelos de potenciais utilizados.

2.1 Potencial de Interação

Nas simulações realizadas, todas as moléculas são representadas por modelos de sítios de interação com forças intermoleculares derivadas de potenciais de interação tipo Lennard-Jones entre pares de sítios atômicos mais forças coulômbicas entre cargas parciais.

$$V_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.1)$$

onde ϵ_{ij} e σ_{ij} são os parâmetros de Lennard-Jones entre os sítios i e j , r é a separação entre esses sítios e q_i é a carga parcial no sítio de interação i . Para as interações entre sítios distintos, empregamos as regras usuais de combinação de Lorentz-Berthelot [2],

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad e \quad \sigma_{ij} = \frac{(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})}{2} \quad (2.2)$$

Nos modelos desenvolvidos nesse trabalho (C153, C480 e C343), utilizamos parâmetros σ e ϵ do campo de força OPLS [3]. Apenas no trabalho inicial com a C153 utilizamos o modelo desenvolvido por Maroncelli e colaboradores [4]. As cargas para o estado fundamental do modelo de Maroncelli [4] foram obtidas de um cálculo *ab initio* de estrutura eletrônica sendo a geometria fixa pré-determinada por um cálculo semi-empírico. O estado excitado foi determinado por um cálculo CI (*Configuration Interaction*) usando o programa AMPAC com a Hamiltoniana MNDO. O dipolo do estado fundamental obtido no cálculo MNDO-CI foi de 5,6 D, um tanto menor que os valores obtidos por cálculos *ab initio* (6,8 D) e medidas experimentais (6,98 D [5]). O momento de dipolo obtido para o estado excitado foi 12 D, enquanto o experimental é 14,48 D [6]. Comparando as cargas para o estado fundamental obtidas pelo *ab initio* e pelo MNDO-CI, Maroncelli e colaboradores observaram que haviam uma concordância razoável, mas com um coeficiente de regressão de 1,24. Utilizando esse fator para escalonar as cargas dos estados fundamental e excitado obtidas por MNDO-CI foram encontrados momentos de dipolo de 6,82 e 14,46 D para os estados fundamental e excitado, respectivamente. Como esses valores são mais próximos das estimativas experimentais,

essas cargas vêm sendo utilizadas em diversas DM na presença de C153 como soluto.

2.1.1 Modelos Desenvolvidos para as Sondas Espectroscópicas

Uma das questões que se apresenta em simulações de dinâmica molecular de moléculas polares e iônicas é como representar as interações eletrostáticas no sistema. No entanto, este aspecto normalmente se reduz à obtenção de cargas parciais para os átomos das moléculas, uma vez que há parâmetros empíricos ϵ e σ tabulados em campos de força bem testados na literatura para diversos átomos ou grupos de átomos. Uma metodologia que, em geral, tem produzido bons resultados de acordo com a literatura é ajustar as cargas para reproduzir as propriedades termodinâmicas e estruturais através de simulações iterativas. No entanto, este procedimento requer extensas simulações e depende da disponibilidade de dados experimentais. Um procedimento alternativo tem sido utilizar cargas efetivas derivadas de distintos protocolos quânticos de moléculas isoladas [7]. No entanto, antes de obter as cargas parciais, é necessário o conhecimento da geometria molecular. Otimização das geometrias para os estados fundamentais das cumarinas a serem utilizadas (C153, C343 e C480) foi feita utilizando o método Hartree-Fock implementado no programa Gaussian98 [8].

Como as cargas derivadas do potencial são relativamente insensíveis à inclusão de correlação e a extensão do conjunto de base, utilizamos a base 6-31G(d,p) na sequência de cálculos realizados. Com este conjunto de base é possível atingir a convergência dessas cargas [7, 9].

Devemos lembrar também que o potencial eletrostático molecular utilizado no procedimento de ajuste para obtenção das cargas derivadas do potencial é calculado na fase gasosa enquanto nossas simulações correspondem à fase líquida. Dessa forma, os efeitos de polarização pelo solvente não são considerados nas cargas derivadas do potencial. Uma tendência observada [10] é o aumento na magnitude das cargas atômicas de solutos orgânicos quando passam da fase gasosa para uma solução aquosa como consequência da redistribuição eletrônica do soluto devido a interação com o solvente. Por esse motivo, Kollman [11] sugeriu o uso de cargas derivadas do potencial eletrostático determinadas com o conjunto de funções de

base 6-31G(d,p), pois é sabido que tal conjunto sobre-estima os momentos de dipolo da fase gasosa em cerca de 10-20%, de forma semelhante aos efeitos da fase condensada. É evidente que essa estratégia de cancelamento de erros fornece apenas uma interpretação aproximada do efeito do solvente e o ideal seria utilizar cargas capazes de representar as propriedades eletrostáticas das moléculas em solução [10].

Para modelar o estado excitado, utilizamos o método variacional de Interação de Configurações apenas com contribuições de excitações simples. Com esse método, os estados excitados são modelados por combinações de substituições simples no estado fundamental Hartree-Fock. Nessas substituições, um orbital virtual substitui um orbital ocupado dentro do determinante, o que é equivalente a excitar um elétron para um orbital de energia mais alta [12]. Seus criadores o descrevem como “um tratamento de ordem zero adequado para muitos estados excitados de moléculas” [12]. Neste sentido, as previsões altamente quantitativas ou, na pior das hipóteses, qualitativas do método CI com contribuições apenas de excitações de um elétron são comparáveis a teoria de Hartree-Fock para sistemas no estado fundamental. Além disso, este método não é caro computacionalmente, pode ser aplicado a sistemas grandes e inclui correlação eletrônica [12].¹

Embora a estrutura desses solutos sofram poucas alterações com a excitação, a relaxação da estrutura após a excitação é importante para a redistribuição de cargas. O efeito da otimização da estrutura do estado excitado sobre a distribuição de cargas da C480 pode ser observado na tabela 2.1, na qual comparamos as cargas do estado excitado obtidas antes (S_1^{nopt}) e após (S_1^{opt}) a otimização de sua geometria e os respectivos momentos de dipolo. Também nessa tabela, estão listadas as cargas do estado fundamental e as variações de

¹Tentamos utilizar TDDFT (*time-dependent density functional theory*), mas otimizações analíticas ainda não foram implementadas. As cargas para o estado excitado da C480 sem otimização de sua estrutura, são idênticas às do estado fundamental otimizado e calculado com DFT. Há a opção de otimizar a estrutura do estado excitado numericamente com o TDDFT utilizando constantes de forças previamente calculadas analiticamente por um outro método (normalmente é utilizado constantes de força obtidas de cálculos CIS de otimização e frequência). Além de serem muito caras computacionalmente, essas otimizações numéricas apresentam baixa precisão. Sendo assim, descartamos a possibilidade de utilização dos métodos DFT e TDDFT.

cargas que ocorrem em cada sítio após a excitação.

Na figura 2.1, utilizamos cores diferentes e sobreposição dos estado fundamental e excitado (C480, como exemplo) para destacar a pequena relaxação que a estrutura sofre com a excitação. Como podemos observar, a relaxação envolve apenas pequenos deslocamentos dos átomos e, além destas modificações na estrutura exercerem uma influência muito pequena na dinâmica do solvente, as variações são da mesma ordem das existentes em parametrizações de campos de forças para fins de simulação computacional. Sendo assim, nas simulações, as estruturas dos respectivos estados fundamentais, bem como os parâmetros do potencial de Lennard-Jones são considerados invariantes com respeito ao estado eletrônico.

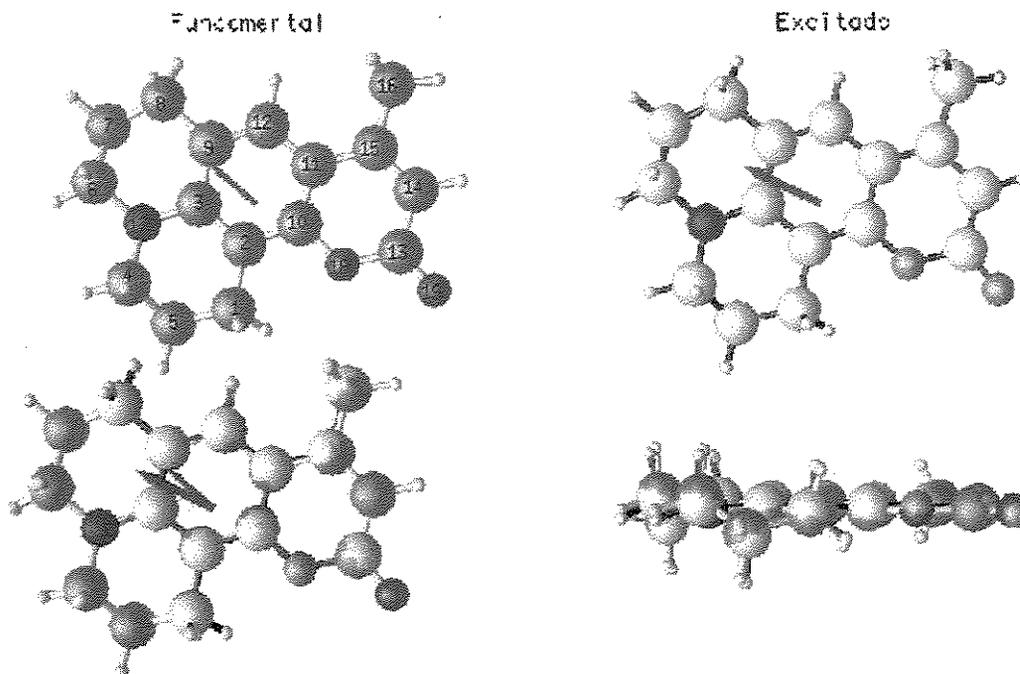
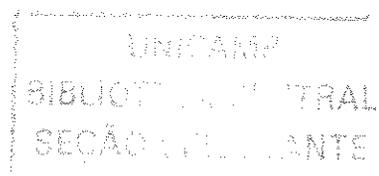


Figura 2.1: Estrutura e numeração dos sítios da C480. Na parte superior esquerda: estado fundamental; direita: estado excitado. Na parte inferior: superposição das duas estruturas em dois diferentes ângulos. As setas azuis representam os momentos de dipolo dos estados eletrônicos fundamental e excitado.

Tabela 2.1: Cargas (e) derivadas do potencial eletrostático (MK) para a C480 no estado fundamental (S_0), no estado excitado antes (S_1^{nopt}) e após (S_1^{opt}) relaxar a geometria. Δq é a variação de carga que ocorre em cada sítio com a excitação ($S_1^{opt} - S_0$). μ (D) na última linha é o momento de dipolo correspondente a cada distribuição de carga.

sítios	S_0	S_1^{nopt}	S_1^{opt}	Δq
C1	-0,058	-0,058	-0,016	0,042
C2	-0,273	-0,261	-0,217	0,056
C3	0,257	0,205	0,103	-0,154
C4	-0,085	-0,097	-0,034	0,051
C5	-0,048	-0,032	-0,040	0,008
C6	-0,105	-0,124	-0,126	-0,021
C7	-0,030	-0,022	-0,007	0,023
C8	-0,075	-0,105	-0,106	-0,031
C9	-0,078	0,062	0,091	0,169
C10	0,628	0,578	0,511	-0,117
C11	-0,592	-0,374	-0,326	0,266
C12	-0,099	-0,301	-0,307	-0,208
C13	1,068	0,986	0,972	-0,096
C14	-0,837	-0,836	-0,844	-0,007
C15	0,683	0,559	0,551	-0,132
C16	-0,537	-0,456	-0,490	0,047
N17	-0,213	-0,156	-0,098	0,115
O18	-0,561	-0,531	-0,514	0,047
O19	-0,637	-0,623	-0,624	0,013
H	0,158	0,177	0,184	0,026
H	0,154	0,139	0,149	-0,005
H	0,151	0,118	0,125	-0,026
H	0,147	0,115	0,123	-0,024
H	0,082	0,085	0,063	-0,019
H	0,075	0,080	0,061	-0,014
H	0,041	0,042	0,037	-0,004
H	0,045	0,042	0,036	-0,009
H	0,076	0,076	0,065	-0,011
H	0,068	0,066	0,051	-0,017
H	0,089	0,098	0,093	0,004
H	0,077	0,082	0,079	0,002
H	0,039	0,045	0,040	0,001
H	0,039	0,038	0,035	-0,004
H	0,050	0,064	0,061	0,011
H	0,053	0,066	0,064	0,011
H	0,248	0,250	0,256	0,008
μ	6,781	8,766	9,441	2,660



Determinação das cargas

A distribuição de carga eletrônica em moléculas possui uma estreita relação com diversos conceitos químicos importantes como reatividade, interações intra e intermoleculares, similaridade molecular, topologia molecular, etc [13]. Nesta seção descrevemos distintas metodologias empregadas na parametrização das cargas parciais efetivas e discutimos os resultados de modo comparativo.

O limite aproximado da nuvem eletrônica (superfície de van der Waals) é onde a densidade eletrônica cai efetivamente para zero. No interior dessa superfície, próximo aos núcleos, o potencial eletrostático é fortemente positivo e fora dessa superfície, o potencial é pequeno, mas não nulo. Conforme as moléculas se aproximam, os respectivos potenciais eletrostáticos irão interagir, mesmo que suas superfícies de van der Waals não se sobreponham. Quando as interações intermoleculares fora da superfície de van der Waals são consideradas, os núcleos e os elétrons movendo-se ao seu redor podem ser representados como uma carga pontual uniforme fixa no espaço por causa da distância entre os átomos. Este modelo para interações de longa distância entre moléculas é denominado modelo de cargas pontuais [9].

Essas cargas atômicas pontuais fornecem a representação mais simples possível da distribuição de carga total na molécula, sem deixar de reproduzir o comportamento da densidade eletrônica total. Ao contrário desta, as cargas atômicas não podem ser calculadas teoricamente sem arbitrariedades, pois não são valores esperados da função de onda, isto é, não são observáveis físicos. Deste modo, todos os métodos para cálculo teórico de cargas atômicas são invariavelmente arbitrários, resultando, em geral, em uma grande variação nos valores absolutos destas cargas [13]. Existem vários métodos propostos para particionar a densidade eletrônica total entre os átomos constituintes da molécula. Entre as escalas de cargas mais comumente utilizadas podemos citar Bader, Mulliken, CHELP, CHELPG e MK.

As cargas de Bader são obtidas da Teoria de Átomos em Moléculas (AIMs). Nesta teoria, o método de partição do sistema molecular em subsistemas atômicos baseia-se nas propriedades topológicas da densidade eletrônica total. São as superfícies de fluxo zero do

gradiente da densidade eletrônica total que definem a separação dos átomos. Posteriormente, as cargas atômicas são obtidas pela integração da densidade eletrônica total na região do espaço atribuída à cada átomo. O inconveniente desse método é que os átomos perdem a simetria esférica e o centro das densidades de cargas não coincide com as posições dos núcleos [14]. Em simulação de dinâmica molecular, as cargas são utilizadas para calcular as interações Coulômbicas intermoleculares, sendo portanto interessante a obtenção de cargas atômicas centradas em núcleos de átomos esfericamente simétricos. Assim, este método para obtenção de cargas para a molécula em estudo pode ser utilizado para fins comparativos com outros procedimentos, mas cargas de Bader devem ser evitadas em simulações moleculares de dinâmica molecular (MD) ou Monte Carlo (MC).

A análise populacional de Mulliken é o método mais usado e têm sido útil na interpretação qualitativa de propriedades eletrostáticas moleculares [10]. O método de Mulliken utiliza a matriz densidade para efetuar a análise populacional e, por isso, pode ser facilmente calculada sem nenhum custo computacional adicional. Os elementos da diagonal são atribuídos aos respectivos átomos e os elementos fora da diagonal são divididos igualmente entre os átomos correspondentes [14]. Tal partição equitativa não reflete a realidade se considerarmos uma ligação química entre dois átomos de diferentes eletronegatividades. Uma das possíveis consequências dessa falha é a incapacidade da reprodução do momento de dipolo molecular calculado através da função de onda autoconsistente (em inglês, SCF) via cargas de Mulliken. Outro problema da análise populacional de Mulliken é a elevada dependência do conjunto de base empregado no cálculo, o que é consequência das cargas atômicas serem calculadas através da projeção matemática da densidade eletrônica sobre o conjunto de base [13, 14]. Analisando cargas obtidas para a C480 com diferentes bases, vemos alterações até na ordem de grandeza das cargas, como por exemplo, a carga sobre o N da C480 passa de $-0,75e$ quando a base é 6-31G(d,p) para $-0,02e$ quando funções difusas são utilizadas.

Uma metodologia alternativa utiliza o potencial eletrostático molecular para a definição de cargas. O potencial eletrostático é uma propriedade de um elétron e pode ser calcula-

do para qualquer ponto no espaço a partir da função de onda molecular. As cargas são calculadas de modo a reproduzir a superfície de potencial eletrostático molecular quântico (em inglês, ESP), calculado para um conjunto de pontos pré-definidos além da superfície de van der Waals da molécula [9, 13]. É o potencial elétrico que determina as interações intermoleculares e por isso é natural definir cargas pontuais usando o potencial fora da superfície da molécula, visto que esta é a região mais importante para as interações moleculares [9, 11]. Diversos pesquisadores implementaram essa metodologia utilizando diferentes métodos para escolha de pontos. O método CHELP (*Charges from Electrostatic Potential*) utiliza uma rotina para seleção de pontos baseada em camadas centradas nos átomos, o que pode causar uma variação das cargas atômicas com a rotação da molécula e, conseqüentemente, problemas em análises conformacionais [15]. Esse problema é minimizado através de outros algoritmos de escolha da distribuição de pontos, como no método CHELPG (*Charges from Electrostatic Potential-Grid Based*). A principal diferença entre os métodos CHELP e CHELPG é que o algoritmo de seleção de pontos do CHELPG é baseado em pontos regularmente espaçados [15]. O método MK, por sua vez, utiliza as superfícies moleculares de Connolly para definir pontos em camadas concêntricas ao redor da molécula. Esta escolha garante que a coleção de pontos selecionada para avaliação do potencial contenha uma contribuição aproximadamente igual de todas as regiões da molécula [16].

Como as cargas são derivadas do potencial eletrostático molecular, elas são dependentes dele e, por isso, é necessária uma escolha adequada do método de cálculo da função de onda, de modo que esse potencial seja obtido com elevada exatidão e com um custo computacional aceitável. O potencial eletrostático quântico e as cargas derivadas do potencial geralmente não apresentam grande dependência com respeito ao conjunto de bases, mostrando uma convergência com bases do tipo 6-31G(d,p). São também relativamente insensíveis à extensão do conjunto de base e à inclusão de correlação eletrônica [7, 9]. As pequenas alterações na carga sobre o átomo N para as diferentes metodologias de cargas derivadas do potencial podem ser vistas na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Comparação das cargas sobre o átomo de N da C480 obtidas por diferentes metodologias e funções de base

	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)
Mulliken	-0,752176	-0,023836
Chelp	-0,423903	-0,450009
ChelpG	-0,690093	-0,726093
MK	-0,213601	-0,237314

Essas cargas apresentam a vantagem de serem fisicamente mais satisfatórias que as cargas de Mulliken e, como consequência do seu método de cálculo, reproduzem adequadamente o potencial eletrostático e o momento de dipolo molecular, o que é relevante em estudos cujas interações eletrostáticas entre moléculas são significativas [9]. Também há referências de que essas cargas são boas para modelar ligações de hidrogênio servindo para fazer previsões da quantidade dessas ligações entre solutos orgânicos e água [7].

Uma deficiência do método CHELPG é a falta de sensibilidade da carga do átomo ao tipo de substituinte ligado a ele, contradizendo a tendência esperada considerando-se as eletronegatividades atômicas. Por exemplo, as cargas obtidas para metilamina, metanol e fluoreto de metila são praticamente as mesmas, independentemente da diferença significativa na eletronegatividade dos substituintes. Na obtenção de cargas para hidrocarbonetos, foi verificado cargas positivas muito grandes sobre os hidrogênios e cargas de sinais opostos para carbonos equivalentes. Consequentemente, esse método não é recomendado para estudos sobre o efeito de substituintes ou outras interações intramoleculares [14].

Um dos critérios utilizados para avaliar a qualidade das cargas derivadas do potencial é o desvio (RMS) entre o potencial eletrostático calculado pela função de onda auto-consistente e o calculado a partir das cargas pontuais. Avaliando esses desvios (tabela 2.3), verificamos que as cargas obtidas com o método MK são as que representam melhor o potencial eletrostático e consequentemente as interações intermoleculares durante a simulação. Esse tipo de cargas parciais já vem sendo utilizada por outros pesquisadores [17]. A diferença na metodologia

empregada é que eles usam funções de onda de cálculos semiempíricos (MNDO) e utilizam um fator empírico de 1,43 para escalonar as cargas. Tal fator é baseado em estudos comparativos entre cálculos *ab initio* e semiempíricos feitos para moléculas pequenas [18].

Tabela 2.3: RMS e RRMS dos ajustes ao potencial eletrostático utilizados na obtenção das cargas derivadas do potencial para o estado fundamental

	RMS	RRMS
Chelp	0,00628	0,38515
ChelpG	0,00359	0,19613
MK	0,00169	0,08741

Podemos utilizar os momentos de dipolo experimentais para os compostos em estudo para comparação direta com os momentos obtidos em nossos cálculos. Estaremos apresentando resultados específicos de cada cumarina nos capítulos correspondentes aos respectivos sistemas, tendo em mente que apenas a concordância entre esses valores não é garantia de obter bons resultados para outras propriedades do sistema [7].

2.2 Detalhes Adicionais das Simulações

As simulações foram realizadas para caixas cúbicas no ensemble NVE [19] a uma temperatura média de 298 K utilizando condições periódicas de contorno [19]. Todas as moléculas foram tratadas como corpos rígidos, representados por modelos de sítios de interação não polarizáveis. O potencial de interação entre pares de sítios é composto por um potencial de Lennard-Jones mais um termo coulômbico. Para o cálculo das forças de Lennard-Jones usamos a convenção de imagem mínima [19] com um raio de corte equivalente a metade do comprimento da caixa de simulação. Para as interações Coulômbicas de longa distância foi utilizado a soma de Ewald [19]. As equações de movimento foram resolvidas utilizando os algoritmos SHAKE e leap-frog [19]. SHAKE é um método que ajusta as coordenadas dos

sítios para satisfazer as restrições de simetria da molécula de um modo interativo até que todas as restrições sejam satisfeitas dentro de uma dada tolerância [2].

Trajetórias longas (~ 5 ns) foram geradas com intervalos ocasionais de rescalonamento de velocidades para manter a temperatura desejada. Os dados desses períodos de rescalonamento foram descartados. Foram obtidas trajetórias de equilíbrio com as cumarinas nos estados fundamental e excitado. Trajetórias de não-equilíbrio foram geradas a partir de configurações de equilíbrio no estado fundamental como condição inicial. A distribuição de cargas da cumarina é alterada para a correspondente distribuição no estado excitado e a relaxação do sistema é acompanhada.

Foram necessárias alterações no programa anteriormente utilizado pelo grupo devido ao fato de desejarmos manter a estrutura da zeolita e da zircônia fixas. Nesse caso, não é necessário calcular novas velocidades e posições para os sítios dessas estruturas em cada passo de simulação. No entanto, esses sítios devem interagir normalmente com os demais componentes do sistema (solvente, cumarina e cátions). Além disso, foram necessárias alterações na determinação da temperatura uma vez que parte dos sítios existentes no sistema não se movem. Alterações menores foram necessárias devido à presença de espécies monoatômicas (Na^+) e para otimizar o tamanho dos arquivos de saída.

2.3 Dinâmica de Solvatação

Em simulações de dinâmica molecular, a excitação é tratada dentro da aproximação de Frank-Condon, ou seja, as transições são consideradas instantâneas (verticais), não havendo diferença entre as coordenadas do solvente imediatamente antes e depois da transição. Desta maneira, a diferença de energia livre das superfícies do estado excitado e do estado fundamental se limita à diferença de energia de interação soluto-solvente entre os estado envolvidos na transição. A variação de entropia associada à transição é nula. A única diferença entre o estado fundamental e excitado do soluto depende apenas da variação na distribuição de

cargas. Sendo assim, a função resposta de solvatação é dada por

$$S(t) = \frac{\langle \Delta E(t) - \Delta E(\infty) \rangle_{ne}}{\langle \Delta E(0) - \Delta E(\infty) \rangle_{ne}} \quad , \quad (2.3)$$

onde $\Delta E(t) = U_{el}^{S_1} - U_{el}^{S_0}$ é a diferença de energia de interação eletrostática entre soluto e solvente para uma determinada configuração do sistema com a distribuição de cargas do estado excitado e fundamental do soluto.

A função resposta de solvatação total pode ser decomposta em contribuições individuais de cada sítio atômico (i) da molécula prova com os diferentes componentes (α) do sistema (solvente, interface)

$$S(t) = \sum_{\alpha, i} c_i^\alpha S_i^\alpha(t) \quad (2.4)$$

$$S_i^\alpha = \frac{\langle \Delta E_i^\alpha(t) - \Delta E_i^\alpha(\infty) \rangle_{ne}}{\langle \Delta E_i^\alpha(0) - \Delta E_i^\alpha(\infty) \rangle_{ne}} \quad (2.5)$$

$$c_i^\alpha = \frac{\langle \Delta E_i^\alpha(0) - \Delta E_i^\alpha(\infty) \rangle_{ne}}{\langle \Delta E(0) - \Delta E(\infty) \rangle_{ne}} \quad , \quad (2.6)$$

onde c_i^α representa a contribuição parcial da interação do sítio i com o componente α para o deslocamento de Stokes total, ou seja, S_i^α é a resposta do solvente α à alteração de carga Δq_i no sítio i da cumarina.

Ao somarmos a contribuição de um determinado componente do sistema com todos os sítios da cumarina,

$$S^\alpha(t) = \sum_i c_i^\alpha S_i^\alpha(t) \quad , \quad (2.7)$$

temos a contribuição de um determinado componente do sistema para a resposta de solvatação total, ou seja, a contribuição relativa de um determinado componente ao deslocamento de Stokes ($\Delta \nu^{NE} = \langle \Delta E(0) - \Delta E(\infty) \rangle_{ne}$).

Essas análises têm um alto custo computacional pois são necessárias simulações no equilíbrio com o soluto no estado fundamental e excitado, bem como simulações de não-equilíbrio que representam a relaxação do meio após a foto-excitação da molécula-prova. Uma alternativa que tem sido utilizada e examinada em diversas simulações [17] é a aplicação da Teoria de Resposta Linear (TRL). Através desta, a dinâmica de solvatação é obtida de funções de correlação temporal da flutuação de ΔE monitorada em simulações com o sistema em equilíbrio no estado fundamental ou excitado.

$$C(t) = \frac{\langle \delta\Delta E(t)\delta\Delta E(0) \rangle_{S_0, S_1}}{\langle (\delta\Delta E(0))^2 \rangle_{S_0, S_1}} \quad , \quad (2.8)$$

onde $\delta\Delta E(t) = \Delta E(t) - \langle \Delta E \rangle_{S_0, S_1}$ é a flutuação da diferença de energia no tempo t .

A resposta linear implica que a dinâmica de relaxação de não-equilíbrio é governada pelos mesmos movimentos moleculares responsáveis pela flutuação no equilíbrio. Sempre que os movimentos forem similares, as respostas de equilíbrio e não equilíbrio serão, em princípio, parecidas [20]. Neste caso, o desvio de Stokes estacionário é obtido de

$$\Delta\nu^{TRL} = \frac{\langle (\delta\Delta E(0))^2 \rangle}{kT} \quad . \quad (2.9)$$

Embora grandes diferenças entre $C(t)$ e $S(t)$ têm sido relatadas em alguns casos envolvendo pequenos solutos diatômicos, o mesmo não tem ocorrido para solutos poliatômicos maiores. Estudos estruturais indicam que falhas na resposta linear ocorre quando há diferenças significativas entre as interações entre soluto e solvente nos estados inicial e final [17]. Algumas moléculas-provas empregadas em medidas experimentais, em particular aquelas cuja excitação eletrônica envolve grandes mudanças em cargas localizadas, podem induzir alterações significativas nas interações com o solvente após excitação e, portanto, causar desvios nas previsões da resposta linear. Em geral, as cumarinas são bem representadas em cálculos com resposta linear [17].

Os tempos característicos de relaxação da função resposta de solvatação são grandezas

de interesse para comparação com medidas experimentais. Para melhor compararmos nossos resultados, aplicamos o mesmo tratamento realizado em trabalhos experimentais para caracterizar o decaimento da resposta de solvatação. Ou seja, buscamos ajustar $S(t)$ por funções multi-exponenciais

$$S(t) = \sum_{i=1} a_i \exp(-t/\tau_i) \quad , \quad (2.10)$$

com $a_i \geq 0$ e $\sum_i a_i = 1$ e calculamos as constantes de tempo inicial (τ_0)

$$\tau_0^{-1} \equiv \sum_i a_i \tau_i^{-1} \quad (2.11)$$

e de decaimento médio ($\langle \tau \rangle$).

$$\langle \tau \rangle \equiv \sum_i a_i \tau_i \quad . \quad (2.12)$$

Essas constantes enfatizam, respectivamente, o comportamento de tempos curto e longo da função resposta [4]. O tempo de decaimento médio fornece uma boa medida da escala de tempo para a parte difusiva da resposta de solvatação [17].

Referências Bibliográficas

- [1] Rowley, R. L.; Pakkanen, T. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3368-3377.
- [2] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: New York, 1992.
- [3] Jorgensen, W. L. "Biochemical and Organic Simulation System", Department of Chemistry, Yale University, New Haven, Versão 4.1 ed.; 1999.
- [4] Reynolds, L.; Gardecki, J. A.; Frankland, S. J. V.; Horng, M. L.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10337-10354.
- [5] Moylan, C. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13513-13516.
- [6] Baumann, W.; Nagy, Z. *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1729-1732.
- [7] Carlson, H. A.; Nguyen, T. B.; Orozco, M.; Jorgensen, W. L. *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1240-1249.
- [8] Frisch, M. J. *et al. Gaussian 98, Revision A.7*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1998.
- [9] Williams, D. E.; Yan, J.-M. *Adv. At. Mol. Phys.* **1987**, *23*, 87-130.
- [10] Gao, J.; Luque, F. J.; Orozco, M. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2975-2982.
- [11] Cieplak, P.; Kollman, P. *J. Comp. Chem.* **1991**, *12*, 1232.
- [12] Foresman, J. B.; Frisch, A. E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*; Gaussian Inc.: Pittsburgh PA, 1993.

- [13] Guadagnini, P. H. *Cargas Atômicas e Energias de Elétrons Internos*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, 2000.
- [14] Wiberg, K. B.; Rablen, P. R. *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1504-1518.
- [15] Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 361-373.
- [16] Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. of Comp. Chem.* **1984**, *5*, 129-145.
- [17] Kumar, P. V.; Maroncelli, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3038-3060.
- [18] Besler, B. A.; Jr., K. M. M.; Kollman, P. A. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 431-439.
- [19] Martins, L. R. *Estudos das Estruturas de Solvatação e Propriedades Dinâmicas de Soluções Aquosas de Li_2CO_3 por Simulações de Dinâmica Molecular*, Dissertação de Mestrado, Unicamp, 2000.
- [20] Bedard-Hearn, M. J.; Larsen, R. E.; Schwartz, B. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4773-4777.

Capítulo 3

Cumarina 153 em Misturas de DMSO/H₂O

Há uma grande quantidade de estudos experimentais e teóricos sobre dinâmica de solvatação em fase líquida, cobrindo uma grande variedade de sistemas físicos [1–6]. No entanto, em contraste com líquidos puros, estudos da dinâmica de solvatação em misturas de solventes são relativamente escassos. Entre as misturas de solventes que têm sido estudadas, a mistura DMSO/H₂O é a que apresenta uma dinâmica de solvatação mais complexa devido a forte associação entre as moléculas dos solventes.

A resposta de solvatação de misturas DMSO/H₂O à criação de carga em um soluto inicialmente neutro depende fortemente da composição da mistura e do sinal da carga elétrica que o soluto adquire [7, 8]. Nesses sistemas, a troca de espécies de solvente na primeira camada de solvatação é a etapa limitante da dinâmica de solvatação [7]. A resposta à criação de um ânion (Cl⁻) envolve inicialmente a atração do DMSO pela nova carga aproximando o grupo metila do íon. Posteriormente, há uma lenta substituição do DMSO por água (difusão translacional). Com o aumento da concentração do DMSO nas misturas, a resposta de solvatação torna-se mais lenta devido ao longo tempo necessário à translação das moléculas de água. A difusão dessas é dificultada pelo átomo de oxigênio altamente hidrofílico do

DMSO, com o qual as moléculas de água formam complexos DMSO-H₂O estáveis, que terão de ser quebrados para novas associações entre ânion e água serem efetivamente formadas [7]. Por outro lado, as funções de resposta de solvatação obtidas com a criação de uma carga positiva em todas as misturas são similares à resposta em DMSO puro [7].

Nessas simulações, a dependência do tempo global de solvatação em relação à composição das misturas não apresenta similaridades com o comportamento característico de outros processos dinâmicos dessas misturas e do observado experimentalmente para a C153. A diferença tem sido atribuída ao tamanho da molécula-prova e ao fato da C153 ser multipolar tanto no estado fundamental quanto excitado [9].

Apresentaremos a seguir resultados da dinâmica de solvatação em misturas de DMSO/H₂O usando uma representação mais realista da molécula-prova. Este trabalho foi motivado pelos resultados experimentais de fluorescência resolvida no tempo nos quais a cumarina 153 (C153) foi utilizada como cromófora [9]. Procuramos explorar os mecanismos microscópicos associados ao comportamento observado da resposta de solvatação dependendo da composição da mistura. Parte dos resultados apresentados foram publicados no *Journal of Chemical Physics* [10] e no *Chemical Physics Letters* [11].

3.1 Dados do Sistema

3.1.1 Solventes

Para as moléculas de água, adotamos o modelo SPC/E desenvolvido por Berendsen e colaboradores [12]. Neste modelo, a molécula de água é constituída por três sítios fixos coincidentes com os átomos da molécula com distâncias O—H de 1Å e ângulo HOH igual ao tetraédrico (109,4°). As cargas parciais e os parâmetros de Lennard-Jones para os átomos de hidrogênio e oxigênio encontram-se na tabela 3.1.

Para as moléculas de DMSO foi utilizado o modelo P2 de Chandler e Luzar [13] no qual a molécula de DMSO é descrita por quatro sítios de interação, sendo os grupos metila

Tabela 3.1: Parâmetros de potencial dos solventes

	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	Carga (e)
H ₂ O			
O	3,17	78,48	-0,8476
H	0,00	0,000	0,4238
DMSO			
O	2,8	35,99	-0,459
S	3,4	119,96	0,139
CH ₃	3,8	147,94	0,160

representados por um único sítio de massa 15. Neste modelo, os parâmetros de Lennard-Jones para os sítios O, S e CH₃ são os mesmo que para Ne, Ar e CH₄, respectivamente e as cargas foram obtidas por ajuste do potencial eletrostático ao redor da molécula. Esse modelo foi amplamente testado em estudos anteriores com relação às propriedades termodinâmicas, estruturais, dinâmicas e de relaxação dielétrica [14–17].

3.1.2 Cumarina 153

O esquema de parametrização utilizado por Maroncelli e colaboradores [18] combina cálculos Hartree-Fock e semi-empíricos (MNDO) para obter as distribuições de cargas dos estados fundamental (S_0) e excitado (S_1) da C153 com a geometria otimizada no estado fundamental. Os momentos de dipolo obtidos (6,98 D e 14,9 D para S_0 e S_1 , respectivamente), assim como, os componentes do tensor quadrupolar estão em excelente concordância com valores experimentais após escalonamento das cargas parciais do S_1 por um fator empírico de 1,24. Durante a apresentação dos resultados, estaremos nos referindo a esse modelo como MNDO.

Por outro lado, o esquema de parametrização desenvolvido durante nosso trabalho (seção 2.1.1) leva em consideração a relaxação da geometria do soluto no estado excitado, o que resulta em uma distribuição de cargas diferente do modelo previamente utilizado. Em nosso

modelo (RHF/CIS), o momento de dipolo do estado fundamental (6,34 D) está de acordo com o valor experimental (6,55 D) [19]. Para o estado excitado, o momento de dipolo é inferior (10,75 D) ao obtido experimentalmente por medidas de transferência de carga fotoinduzidas (14,48 D) [20]. No entanto, valores experimentais para momentos de dipolo de estados excitados dependem do método empregado. Estudos de absorção na região de micro-ondas resolvida no tempo [21] tem relatado resultados mais próximos (11,4 D) ao obtido em nossos cálculos com o método CIS.

Comparando-se as cargas de cada átomo dos diferentes modelos (tabela 3.2), notamos que há algumas diferenças tanto no estado fundamental quanto no estado excitado. Para a dinâmica de solvatação, a variação de carga que o sítio sofre com a excitação é mais importante que a carga do sítio em si. Essas variações de carga (figura 3.1) mostram uma maior delocalização da transferência de carga no modelo RHF/CIS do que no modelo MNDO, onde grandes variações de carga estão concentradas em poucos átomos.

A influência da parametrização de cargas sobre a dinâmica de solvatação será discutida na seção 3.2.5.

3.1.3 Simulações

Foram feitas simulações com sistemas constituídos por aproximadamente 500 moléculas de solvente nas frações molares de DMSO de 0,00, 0,25, 0,32, 0,50, 0,75 e 1,00. As dimensões das caixas de simulação foram ajustadas de acordo com a densidade experimental de cada mistura [22]. Inicialmente a C153 foi inserida no centro das caixas de solvente previamente equilibradas e as moléculas de DMSO e H₂O que se sobrepunham ao soluto foram removidas. O sistema foi termalizado e iniciou-se a obtenção de 200 trajetórias de 8 ps cada, intercaladas por simulações de 2 ps com rescalonamento de velocidades para garantir o equilíbrio do sistema na temperatura desejada (298 K). O passo de simulação (Δt) utilizado foi de 4 fs.

Tabela 3.2: Momentos de dipolo e cargas para os sítios da C153.

átomo	$q^{S_0}(e)$		$q^{S_1}(e)$		$\Delta q(e)$	
C1	0,109	(0,123)	0,091	(0,099)	-0,019	(-0,025)
C2	-0,071	(-0,080)	-0,080	(-0,057)	-0,009	(0,023)
C3	0,014	(-0,078)	-0,001	(-0,079)	-0,014	(-0,002)
N4	-0,180	(-0,105)	-0,071	(0,075)	0,110	(0,180)
C5	-0,068	(-0,098)	-0,131	(-0,119)	-0,063	(-0,022)
C6	-0,073	(-0,052)	-0,026	(-0,039)	0,046	(0,013)
C7	0,039	(0,035)	-0,068	(0,001)	-0,108	(-0,034)
C8	-0,304	(-0,262)	-0,437	(-0,442)	-0,133	(-0,180)
C9	0,227	(0,357)	0,093	(0,042)	-0,134	(-0,314)
C10	-0,606	(-0,630)	-0,670	(-0,771)	-0,064	(-0,141)
C11	1,032	(0,970)	0,932	(0,926)	-0,100	(-0,045)
O12	-0,493	(-0,457)	-0,471	(-0,456)	0,022	(0,001)
C13	-0,217	(-0,260)	-0,247	(-0,198)	-0,030	(0,063)
C14	0,107	(0,171)	0,099	(0,065)	-0,008	(-0,106)
C15	0,025	(-0,016)	0,135	(0,154)	0,109	(0,171)
C16	-0,254	(-0,320)	-0,028	(0,011)	0,226	(0,331)
C17	0,433	(0,433)	0,405	(0,414)	-0,029	(-0,018)
C18	0,635	(0,508)	0,702	(0,546)	0,068	(0,038)
O19	-0,627	(-0,610)	-0,613	(-0,598)	0,030	(0,012)
F20	-0,216	(-0,205)	-0,252	(-0,218)	-0,035	(-0,012)
F21	-0,202	(-0,189)	-0,211	(-0,190)	-0,009	(-0,001)
F22	-0,211	(-0,195)	-0,247	(-0,206)	-0,035	(-0,012)
μ	6,34 D	(6,82)	10,73 D	(14,46)		

Valores entre parenteses são referentes ao modelo de Maroncelli (MNDO) [18];

As cargas dos hidrogênios estão entre 0,24 e 0,03e, sendo que a maior variação é de 0,019e.

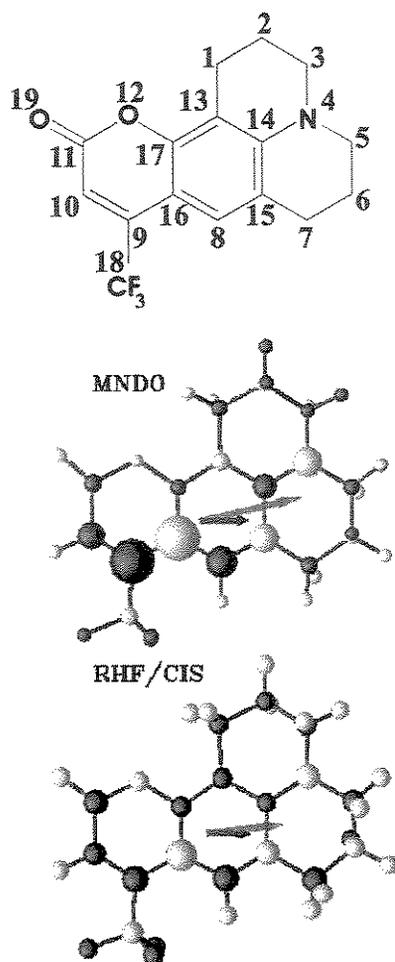


Figura 3.1: Estrutura molecular da C153 com a numeração dos átomos. Painel central: variação de cargas dos sítios no modelo MNDO. Painel inferior: variação de cargas dos sítios no modelo RHF/CIS. Esferas pretas significam variação negativa e esferas brancas variação positiva. Os tamanho das esferas estão relacionados com a magnitude da variação. As setas são os momentos de dipolo do estado fundamental (setas pretas) e do estado excitado (setas vermelhas) do respectivo modelo.

3.2 Dinâmica de Solvatação

3.2.1 Resposta de Solvatação Total

Nas respostas de solvatação dos solventes puros (painéis a e f da figura 3.2) podemos observar algumas características típicas de dinâmica de solvatação polar: um decaimento inicial rápido (inercial), responsável por uma parte considerável da relaxação, seguido por um decaimento mais lento governado por movimentos de difusão rotacional. Em água pura, o decaimento inercial dura apenas algumas dezenas de fentosegundos. No DMSO puro, o decaimento inercial permanece por uma escala de tempo cerca de uma ordem de grandeza maior, oscilações libracionais não são observadas e a relaxação difusional é aparentente mais lenta do que na água pura. Essas diferenças podem ser atribuídas aos diferentes momentos de inércia das moléculas de água e DMSO e seus distintos graus de associação molecular. A água é um líquido altamente estruturado em que as moléculas, sob ação de fortes torques das moléculas vizinhas, executam rápidos movimentos libracionais. O DMSO, por outro lado, é um líquido pouco estruturado (forças dipolares apenas), constituído por moléculas pesadas.

Nas misturas (painéis b-e da figura 3.2), a resposta de solvatação é consideravelmente mais lenta do que nos líquidos puros, especialmente naquelas ricas em água. A contribuição da parte inercial é menos pronunciada e a relaxação é dominada pelo processo difusivo.

Ainda na figura 3.2, podemos notar que as respostas obtidas através da Teoria de Resposta de Linear (TRL) estão de acordo com aquelas obtidas em simulações de não-equilíbrio. Algumas diferenças são observadas na mistura equimolar onde a resposta de não-equilíbrio apresenta uma relaxação mais rápida do que a prevista por TRL.

Para estimar os tempos característicos de solvatação, τ_0 e $\langle \tau \rangle$ descritos na secção 2.3, essas resposta foram ajustadas por funções biexponenciais. As constantes de tempo característicos da solvatação para as misturas (tabela 3.3) apresentam a tendência de serem maiores do que nos líquidos puros apresentando um máximo para a mistura de $x_{DMSO} = 0,32$. Essa tendência tem sido observada em outras propriedades dinâmicas de misturas DMSO/H₂O, in-

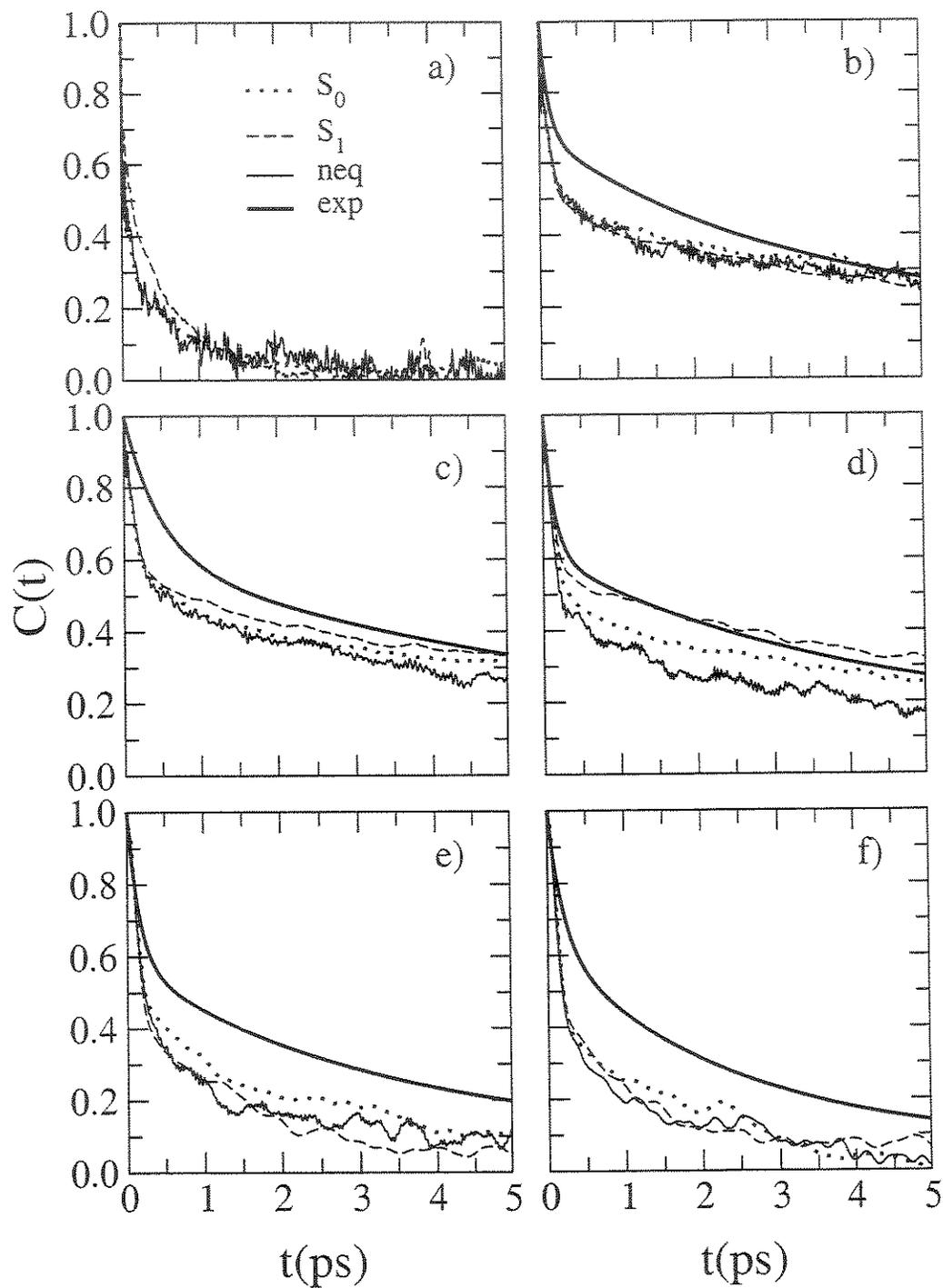


Figura 3.2: Respostas da dinâmica de solvatação. Experimental [9]: linhas grossas; Não-equilíbrio: linhas cheias; resposta linear (RL) com a C153 no S_0 : linhas pontilhadas; RL com a C153 no S_1 : linhas tracejadas. Painéis a — f: $x_{DMSO} = 0,00; 0,25; 0,32; 0,50; 0,75$ e $1,00$, respectivamente.

Tabela 3.3: Constantes de tempo da dinâmica de solvatação (ps).

x_D	experimental [9]		não-eq. MD			LR S ₀		LR S ₁	
	τ_0	$\langle\tau\rangle$	τ_0	$\langle\tau\rangle$	τ_{int}	τ_0	$\langle\tau\rangle$	τ_0	$\langle\tau\rangle$
0,00	—	—	0,22	0,46	0,39	0,24	0,47	0,13	0,40
0,25	0,33	7,98	0,28	4,64	5,01	0,31	4,39	0,38	4,30
0,32	1,09	14,19	0,73	6,82	6,74	0,63	7,57	0,62	7,50
0,50	0,34	9,54	0,46	3,14	3,09	0,39	4,04	0,43	5,40
0,75	0,36	6,76	0,39	1,36	1,36	0,37	2,06	0,33	1,26
1,00	0,49(0,40)	3,13(2,00)	0,24	0,80	0,83	0,23	0,85	0,48	1,02

Valores entre parenteses são da referência [23].

cluindo viscosidade [22], coeficiente de difusão [9, 15, 24], relaxação rotacional [25], relaxação dielétrica [7, 26], e efeito Kerr [27], sugerindo que a dinâmica de solvatação reflete a flutuação coletiva da densidade de cargas do solvente, sendo menos sensível a fatores estruturais do meio na vizinhança do soluto. Este comportamento difere do observado nas simulações prévias com solutos monoatômicos em misturas DMSO/H₂O, onde a relaxação do solvente foi fortemente influenciada pela troca de moléculas na primeira camada de solvatação do soluto [7].

3.2.2 Contribuições da Água e do DMSO

As contribuições individuais dos solventes para a resposta total são obtidos de acordo com as equações 2.6 e 2.7. Segundo os acoplamentos c^{DMSO} e c^{H_2O} , listados na tabela 3.4, a contribuição relativa do DMSO para o deslocamento de Stokes é maior do que a da água, mesmo para misturas ricas em água. Para misturas com $x_{DMSO} \geq 0,50$, a contribuição relativa do DMSO é superior a 95%, uma clara indicação de solvatação preferencial da C153 por DMSO. Os resultados para os desvios de Stokes, $\Delta\nu^{DM}$ vs. $\Delta\nu^{exp}$, serão discutidos adiante.

Os acoplamentos c_i^{DMSO} e $c_i^{H_2O}$ (tabela 3.5) mostram que apenas 6 sítios são responsáveis

Tabela 3.4: Contribuições relativas dos solventes ($t=0$) e deslocamentos de Stokes em cm^{-1} .

x_D	c_D	c_w	$\Delta\nu^{\text{NE}}$	$\Delta\nu^{\text{LR}}$	$\Delta\nu^{\text{exp}}$ [9]
0,00	0,00	1,00	2531	1834	
0,25	0,63	0,37	2974	2610	1777
0,32	0,69	0,31	3027	2999	1747
0,50	0,96	0,04	3002	3102	1730
0,75	0,97	0,03	3250	3475	1697
1,00	1,00	0,00	3388	3409	1588 (2120 ^a)

^a Ref. [23].

por aproximadamente 90% do deslocamento de Stokes simulado. Estes sítios são também os que sofrem maior variação de carga com a excitação, com exceção do sítio C8 que possui um Δq (-0,180) semelhante aos citados na tabela, mas sua contribuição para a solvatação é reduzida.

Tabela 3.5: Principais contribuições relativas dos sítios da C153 para o deslocamento de Stokes. As variações de cargas estão listadas na coluna da direita.

sites	$x_D = 0.0$	$x_D = 0.25$		$x_D = 0.50$		$x_D = 0.75$		$x_D = 1.0$	Δq
	c_i^w	c_i^D	c_i^w	c_i^D	c_i^w	c_i^D	c_i^w	c_i^D	
N4	0,24	0,22	0,08	0,36	-0,06	0,29	0,04	0,31	0,180
C14	-0,13	-0,13	-0,03	-0,17	0,05	-0,14	-0,02	-0,15	-0,106
C15	0,14	0,15	0,03	0,20	-0,08	0,14	0,02	0,16	0,171
C16	-0,17	-0,02	-0,11	-0,10	-0,17	-0,24	0,03	-0,22	0,331
C9	0,54	0,25	0,23	0,38	0,18	0,52	-0,03	0,52	-0,314
C10	0,31	0,16	0,13	0,22	0,09	0,29	-0,01	0,30	-0,141
$\sum_i c_i^\alpha$	0,94	0,65	0,24	0,89	0,01	0,86	0,03	0,93	

Um fator interessante é o quase completo cancelamento das contribuições dos sítios C14 e C15 em todas as misturas. Além desses sítios serem vizinhos, a variação de carga que sofrem com a excitação é semelhante, porém de sinais opostos ($\Delta q_{C14} \approx \Delta q_{C15}$). Sítios vizinhos com Δq s aproximadamente opostos resulta em solvatação “frustada” de um dos sítios

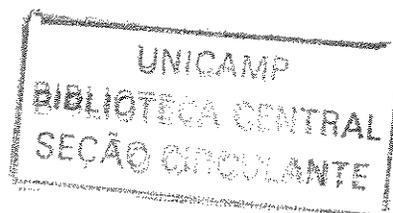
e conseqüentemente em acoplamentos soluto-solvente de sinais opostos. Laria e colaboradores [28] sugerem que solvatações frustradas surgem devido o campo elétrico do solvente não conseguir variar suficientemente no espaço de forma a estabilizar simultaneamente os sítios de soluto com variações de cargas opostas que estejam separados por uma distância pequena. Sendo assim, os acoplamentos negativos dos sítios C14 e C16 podem ser interpretados como a presença de uma dinâmica no sentido oposto ao esperado para a coordenada de reação do solvente, se levado em conta o sinal da variação de carga do sítio. Essa característica poderá ser analisada com mais detalhes durante a discussão das estruturas de solvatação na secção 3.2.4

Com o cancelamento das contribuições dos sítios C14 e C15, temos que a resposta de solvatação total pode ser bem representada pela resposta à variação de carga nos sítios N4, C16, C9 e C10. Reconstruindo a função de solvatação como a soma das contribuições desses quatro sítios,

$$S_{parcial}(t) = \sum_{\alpha} \sum_i c_i^{\alpha} S_i^{\alpha} \quad \text{com } i = N4, C16, C9, C10 \quad , \quad (3.1)$$

temos que a resposta parcial ($S_{parcial}$) e a resposta total ($S(t)$) são idênticas. Um ponto interessante a ser observado na figura 3.3 é que, embora o acoplamento da água com esses sítios seja pequeno no tempo inicial ($t=0$), a água tem uma contribuição importante no processo difusivo, sem a qual a função total não seria bem representada ($S_{parcial}^{DMSO}$) somente por esses sítios nas misturas $x_{DMSO} \leq 0,50$. Além disso, o fato desses sítios estarem aproximadamente em linha reta dá uma característica dipolar para a transferência de cargas que ocorre com a excitação.

Analisando o comportamento das contribuições relativas dos solventes no tempo (figura 3.4) pode-se observar que a componente da água nas misturas $x_{DMSO} = 0,50$ e $0,75$ torna-se negativa a tempos longos. Tal comportamento havia sido observado para o DMSO na dinâmica de solvatação iônica [7], tendo sido associado com uma dependência não-monotônica do número médio de grupos metila próximos ao íon criado. No entanto, o



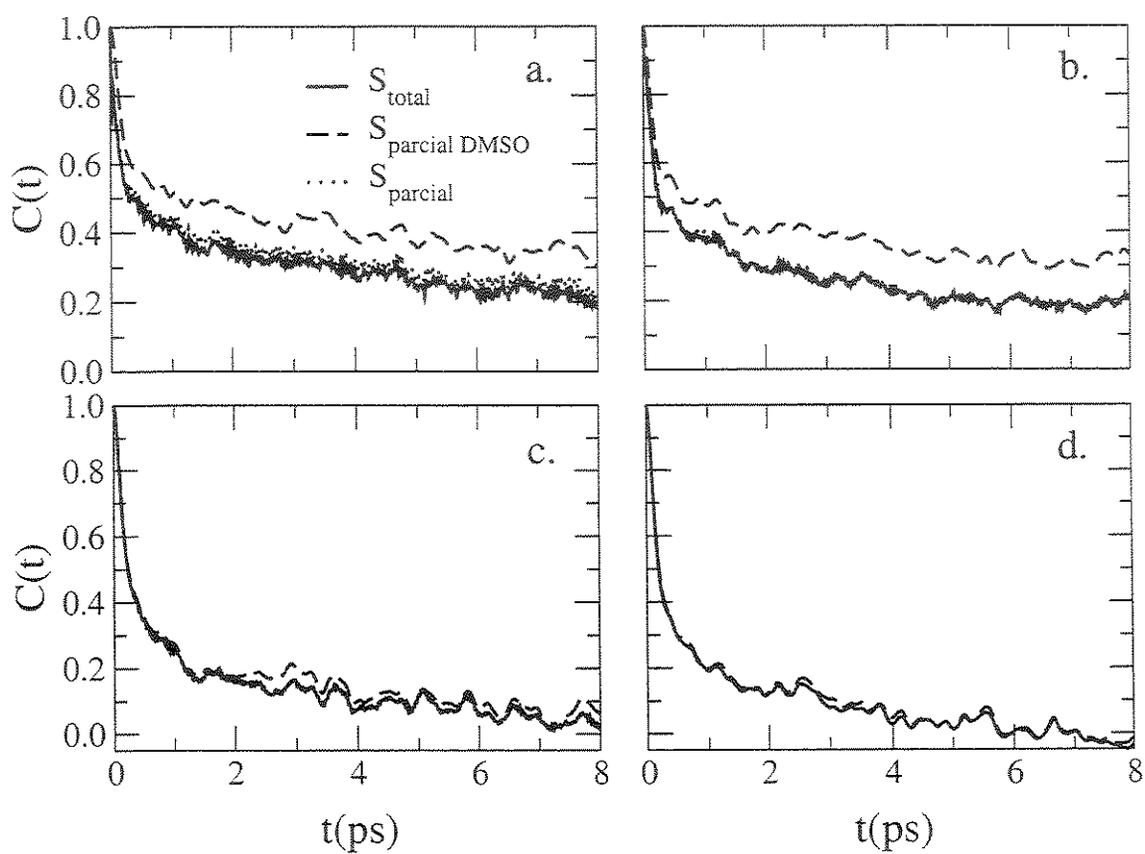


Figura 3.3: Respostas da dinâmica de solvatação. Total ($S(t)$): linha cheia; Parcial ($S_{parcial}$): linha pontilhada; Contribuição do DMSO para a $S_{parcial}$ ($S_{parcial}^{DMSO}$): linha tracejada. a — d correspondem respectivamente a $x_{DMSO} = 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$.

comportamento de S^{H_2O} no presente estudo parece estar associado com o fraco acoplamento da água com a redistribuição de cargas na C153. Para investigar isso com mais detalhes, analisamos as contribuições da água, $c^{H_2O} S^{H_2O}(t)$ com os sítios que sofrem maior variação de carga com a excitação na mistura $x_{DMSO} = 0,50$ (figura 3.5). A contribuição desprezível da água nessa mistura resulta de um cancelamento de contribuições positivas e negativas que decaem lentamente, o que implica na existência de uma força diretriz da solvatação muito fraca. Ou seja, a superfície de energia potencial da solvatação da C153 é achatada levando a uma relaxação difusiva da água nessa mistura.

3.2.3 Comparação com os Resultados Experimentais

Nesta seção compararemos nossos resultados com as respostas espectrais experimentais obtidas por Luther [9]. As funções resposta estão na figura 3.2 e as respectivas constantes de tempo foram incluídas na tabela 3.3.

Embora tenhamos obtido resultados próximos aos experimentais para as constantes de tempo curto (τ_0) das misturas, os resultados obtidos para DMSO puro é cerca de metade dos valores experimentais. As respostas simuladas e experimental para o DMSO puro decaem de forma similar para tempos longos, mas diferem quanto a dinâmica de tempos curtos. O decaimento gaussiano inicial da resposta simulada, responsável por 60% da relaxação, não é observado no dado experimental. Comparações melhores têm sido relatadas no caso da acetronitrila, um solvente que possui certa semelhança com o DMSO quanto às propriedades dinâmicas e correlações de relevância dielétrica [14, 16, 29]. Além disso, o modelo utilizado para o DMSO reproduz a dinâmica libracional [17] e o tempo de relaxação dielétrica longitudinal [30]. Sendo assim, não esperávamos essas diferenças.

Os valores das constantes de decaimento médio são bem inferiores aos valores experimentais. Parte dessa diferença deve ser originada pelo tamanho de nossas simulações (8 ps) que possivelmente perdem parte da dinâmica de tempos longos. As respostas experimentais apresentam um tempo de decaimento longo, de baixa amplitude, que não é capturado pelas

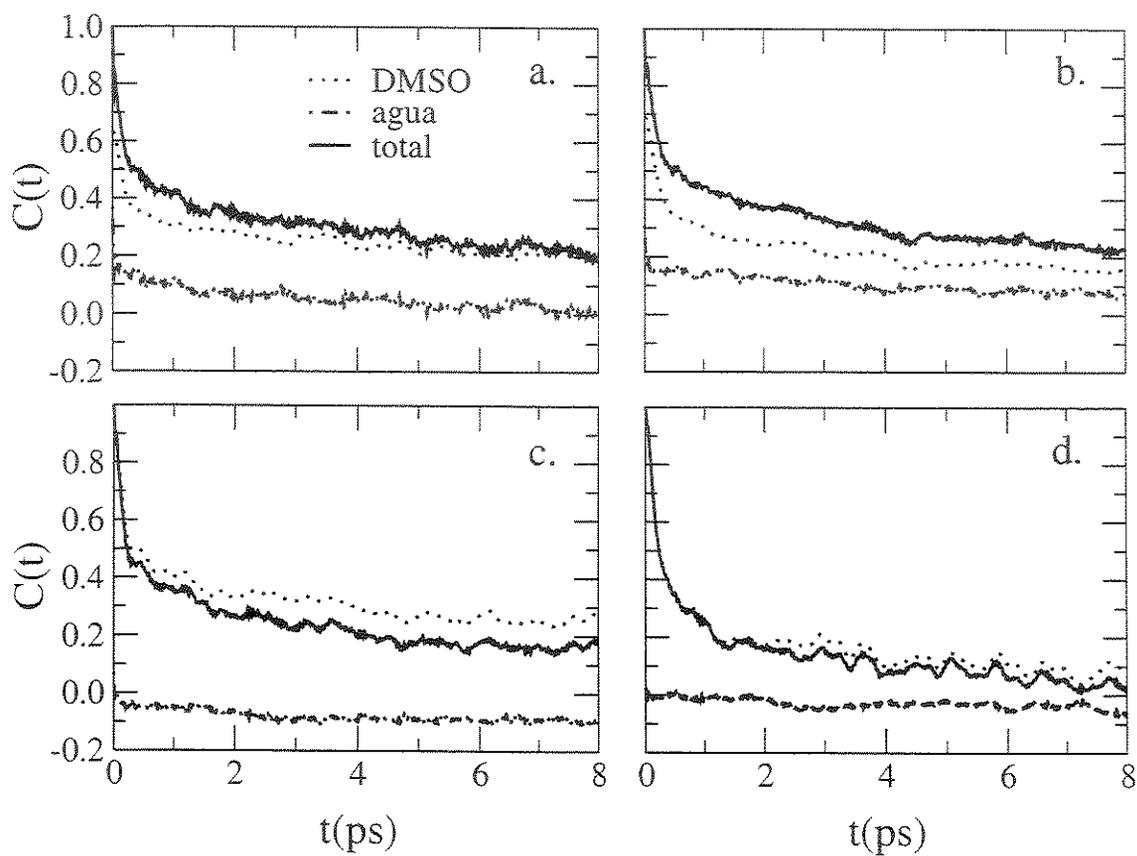


Figura 3.4: Resposta de Solvatação Total (linha grossa) e contribuições relativas da Água (linha tracejada) e do DMSO (linha pontilhada). Painéis a — d correspondem, respectivamente, as misturas $x_{DMSO} = 0,25, 0,32, 0,50$ e $0,75$.

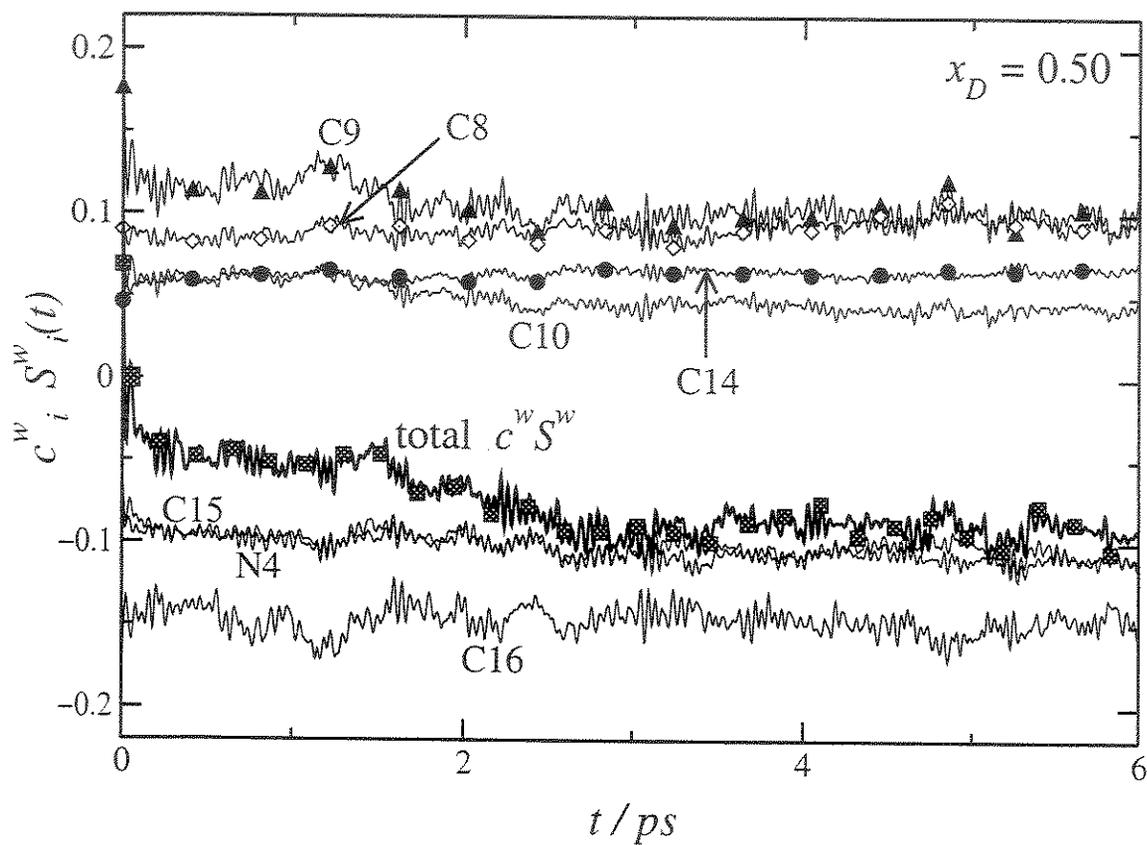


Figura 3.5: Contribuição relativa da água para a resposta de solvatação da mistura $x_{DMSO} = 0,50$ (linha grossa com quadrados) e contribuições dos principais sítios da C153 para essa $S^{H_2O}(t)$.

nossas simulações. Outra discrepância entre os resultados simulados e experimentais são os desvios de Stokes (tabela 3.4). Além dos desvios simulados serem muito superiores aos observados experimentalmente, eles apresentam uma variação oposta com a concentração.

Essas discrepâncias fazem surgir algumas questões relacionadas a parametrização e ao modo como os dados experimentais são relatados. Essas simulações foram realizadas com o modelo de Maroncelli e colaboradores para a C153, com o qual foram obtidos bons resultados em metanol e acetonitrila [18, 31]. Embora em nossa parametrização seja observada uma maior delocalização na transferência de carga do que no modelo anterior, as respostas de solvatação foram similares [11] indicando que a função resposta de solvatação não sofre grande influência do modelo de cargas da sonda (a influência nos desvios de Stokes serão apresentados na seção 3.2.5). Em relação ao modo como os dados experimentais são relatados, temos que o tempo de resposta do equipamento é tipicamente entre 120 – 250 fs, dependendo do experimento. A resposta que ocorre nesses primeiros estágios da reorganização do solvente contém contribuições variadas do movimento inercial de uma única partícula e movimento libracional coletivo, mas parte desta dinâmica pode estar sendo perdida devido à resolução finita do aparato experimental. Uma das maneiras de se tentar emular a resolução experimental seria a redefinição da origem do tempo nas respostas simuladas, com $S(t)$ sendo reescrito como $S(t) = S(t + t_0)/S(t_0)$, onde $t_0 \sim 140 - 200$ fs. Este procedimento corresponde a uma convolução da resposta simulada com uma função gaussiana que representa a resolução temporal do instrumento,

$$S^{\text{new}}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \Delta} \int_0^{2t_0} \frac{S(t' + t)}{S(t_0)} e^{-(t' - t_0)^2 / 2\Delta^2} dt' , \quad (3.2)$$

sendo Δ fixo em 20 fs. Para os sistemas ricos em DMSO ($x_{\text{DMSO}} = 0,75$ e $1,00$), nos quais o decaimento inercial é mais pronunciado, as respostas experimentais são melhor reproduzidas com um t_0 de 200 fs. Para as outras misturas, nas quais o decaimento exponencial (não inercial) torna-se importante a tempos mais curtos, usamos um t_0 de 140 fs. Isto está associado com os diferentes tempos inerciais dos solventes. Em misturas com alta concen-

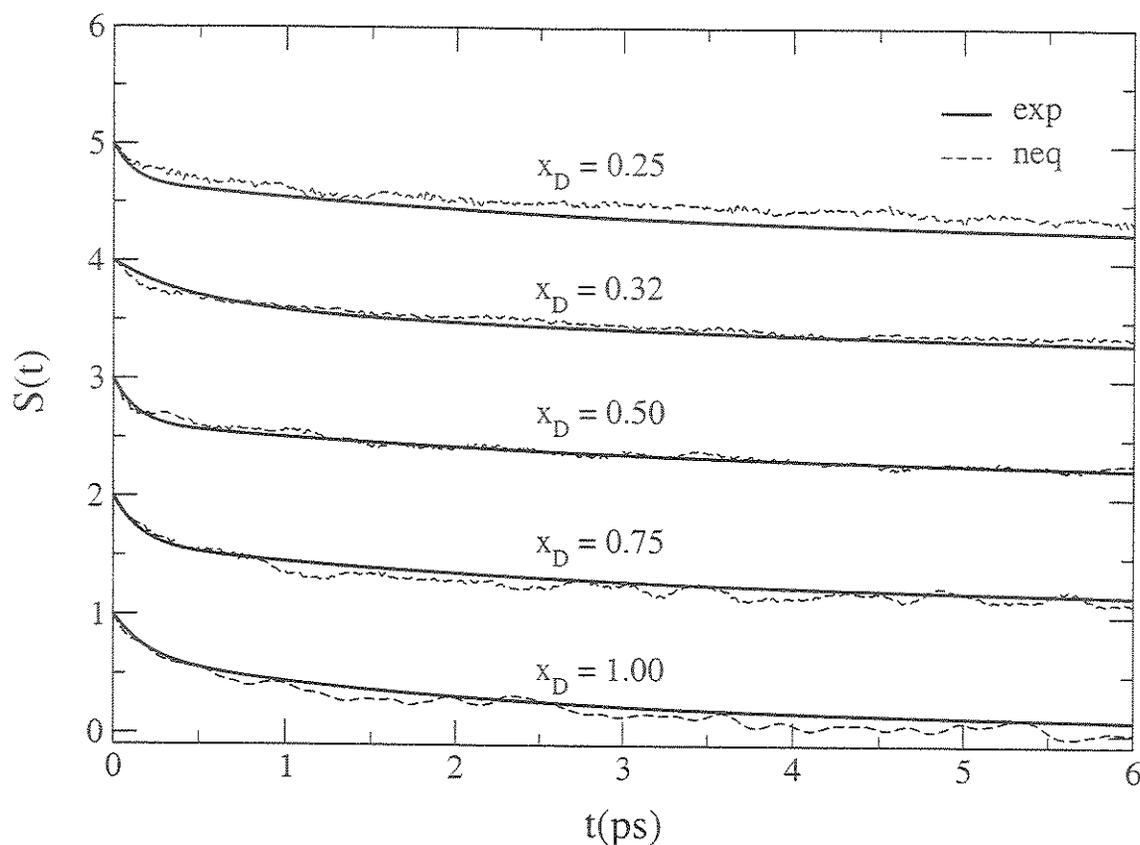


Figura 3.6: Comparação entre respostas experimentais e simuladas após convolução por uma função gaussiana representante da resolução temporal do instrumento. A gaussiana é centrada em 200 fs para DMSO puro e mistura $x_{DMSO} = 0,75$ e em 140 fs para outras misturas.

tração de água, a resposta inercial decai rapidamente (tempo inercial da água = 15 fs) e por isso boa parte da resposta experimental faltante irá ser do coletivo. Por outro lado, em misturas ricas em DMSO a maior parte da resposta experimental faltante é inercial (tempo inercial do DMSO = 170 fs) [9]. Ao aplicar, experimentalmente, a análise do tempo zero, consegue-se incluir parte da resposta do coletivo faltante mas não a resposta inercial e por isso é necessário utilizarmos um t_0 maior para melhor compararmos nossos resultados das misturas ricas em DMSO com as respostas experimentais..

Após convolução, as respostas simuladas resultantes apresentam-se em excelente con-

cordância com os resultados experimentais (figura 3.6) e os desvios de Stokes melhoram consideravelmente ($\Delta\nu^{NE} = 1878, 2135, 1938, 1666$ e 1548 cm^{-1} para $x_{DMSO} = 0,25, 0,32, 0,50, 0,75$ e $1,00$ respectivamente). No entanto, a comparação dos desvios de Stokes após convolução pode não ser apropriada visto que os dados experimentais foram obtidos utilizando a análise do tempo zero de Maroncelli e colaboradores [23], pela qual os desvios calculados deveriam corresponder àqueles desvios obtidos com uma resolução instrumental infinita. Este ponto merece uma análise mais aprofundada e requer conhecimentos detalhados dos procedimentos experimentais.

3.2.4 Interpretação Microscópica da Dinâmica de Solvatação

Para melhor entendimento dos fatores microscópicos que afetam a dinâmica de solvatação, analisamos a densidade de solvente próximo aos sítios que mais contribuem para esta dinâmica: N4, C14, C15, C16, C9 e C10. As estruturas de solvatação serão descritas em termos de correlações (funções de distribuição radial de pares - RDF) entre esses sítios do soluto e os átomos de hidrogênio e oxigênio da água (H e O_w) e oxigênio do DMSO (O_D). Estruturas médias de equilíbrio nos estados fundamental e excitado são mostradas com linhas sólida e tracejada, respectivamente. As estruturas das simulações de não-equilíbrio (linha pontilhada) são as estruturas médias no intervalo entre 6,8 – 8,0 ps após a excitação.

As estruturas de solvatação da C153 em água pura (figura 3.7) são muito parecidas independentemente do estado eletrônico da C153, sendo necessárias apenas pequenas alterações para se atingir o equilíbrio com o estado S₁. Isso reflete o fraco acoplamento das moléculas de água com a redistribuição de cargas da C153. Alterações mais significativas são observadas no DMSO, onde podemos observar um aumento na população de átomos de oxigênio (O_D) na vizinhança dos sítios C14, C15 e N4 e uma concomitante redução ao redor dos sítios C16, C9 e C10 após a excitação do soluto.

As mudanças estruturais que ocorrem ao redor de um determinado sítio em resposta à transferência de carga S₀ → S₁ são consistentes com o respectivo sinal da variação de carga

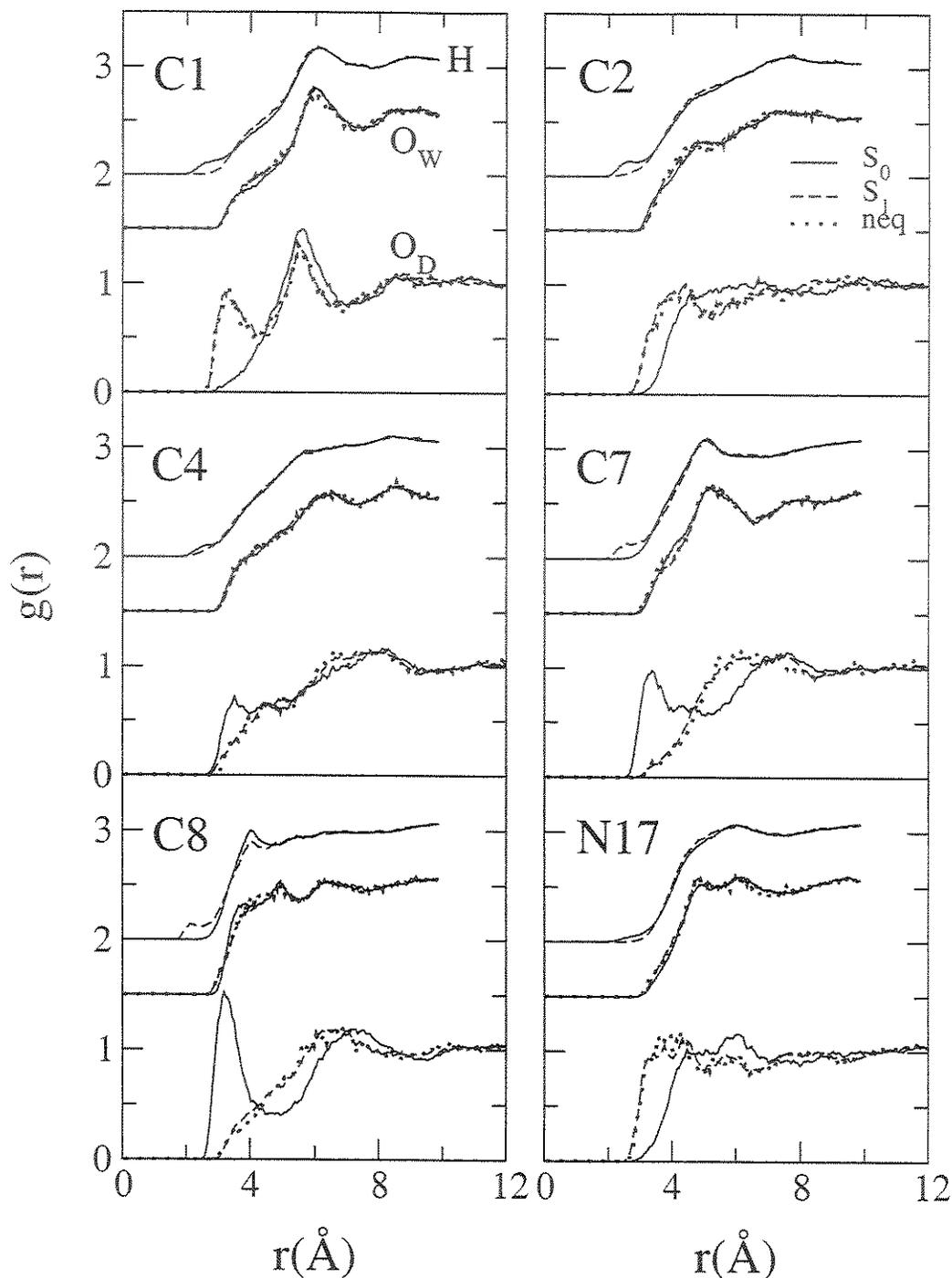


Figura 3.7: Estruturas de solvatação ao redor do sítios da C153 mais importantes para a dinâmica de solvatação. Água pura: H — curvas superiores; O_w curvas do meio. DMSO puro: O_D curvas inferiores. Funções de distribuição radial do equilíbrio no estado fundamental (S_0): linhas sólida; do equilíbrio no estado escitado (S_1): linhas tracejada; de não-equilíbrio utilizando para média as configuração no intervalo de tempo $6,8 < t < 8,0$ ps: linhas pontilhadas.

sofrida com a excitação (Δq_i — vide tabela 3.5), com exceção dos sítios C14 e C16. Para esses átomos, esperaríamos um aumento e uma diminuição, respectivamente, da repulsão dos oxigênios do solvente visto que $\Delta q_{14} < 0$ e $\Delta q_{16} > 0$. No entanto, nas estruturas de equilíbrio no estado excitado vemos que ocorre o oposto em relação aos oxigênios do DMSO. O processo de solvatação desses sítios é “frustrado”. Isto é originado de uma competição por moléculas do solvente pelas diferentes partes do soluto, o que já tem sido observado em outros sistemas [28]. De fato, temos uma grande reorganização das moléculas de DMSO ao redor dos sítios N4, C9 e C10 de acordo com suas variações de carga. Tal reorganização acaba dificultando a solvatação dos sítios C14 e C16, impedindo que sejam solvatados como o esperado em função de suas variações de cargas apenas. Em outros termos, os componentes dos sítios C14 e C16 para a coordenada de reação não são direcionados para uma estrutura estável durante o processo de solvatação. Isto leva a contribuições negativas para o deslocamento de Stokes.

Devido a similaridade das estruturas de solvatação de não-equilíbrio com as estruturas de equilíbrio do estado excitado, podemos considerar que após ≈ 7 ps os solventes puros já atingiram o equilíbrio com a distribuição de cargas do estado excitado. Em relação às misturas temos que, enquanto as estruturas de equilíbrio do DMSO nas misturas (figura 3.8 — $x_{DMSO} = 0,25$ é utilizado como exemplo) e em DMSO puro são similares, as da água apresentam diferenças significativas. Além disso, as estruturas de hidratação dos estados S_0 e S_1 nas misturas não são parecidas, como acontece no caso da água pura, o que significa que sofrem influência das moléculas de DMSO. Devido às fortes ligações de hidrogênio entre as moléculas de DMSO e água (são mais fortes do que entre águas [9]), o DMSO carrega moléculas de água enquanto se reorganiza durante a dinâmica de solvatação. Sendo assim, afastamentos do oxigênio do DMSO são acompanhados por afastamentos dos sítios da água, enquanto aproximações do DMSO à cumarina implicam em aproximações das moléculas de água ao redor do soluto.

Para reforçar a idéia de que a dinâmica de solvatação da água nessas misturas tem um importante componente difusivo, temos que as funções de distribuição da água, nas

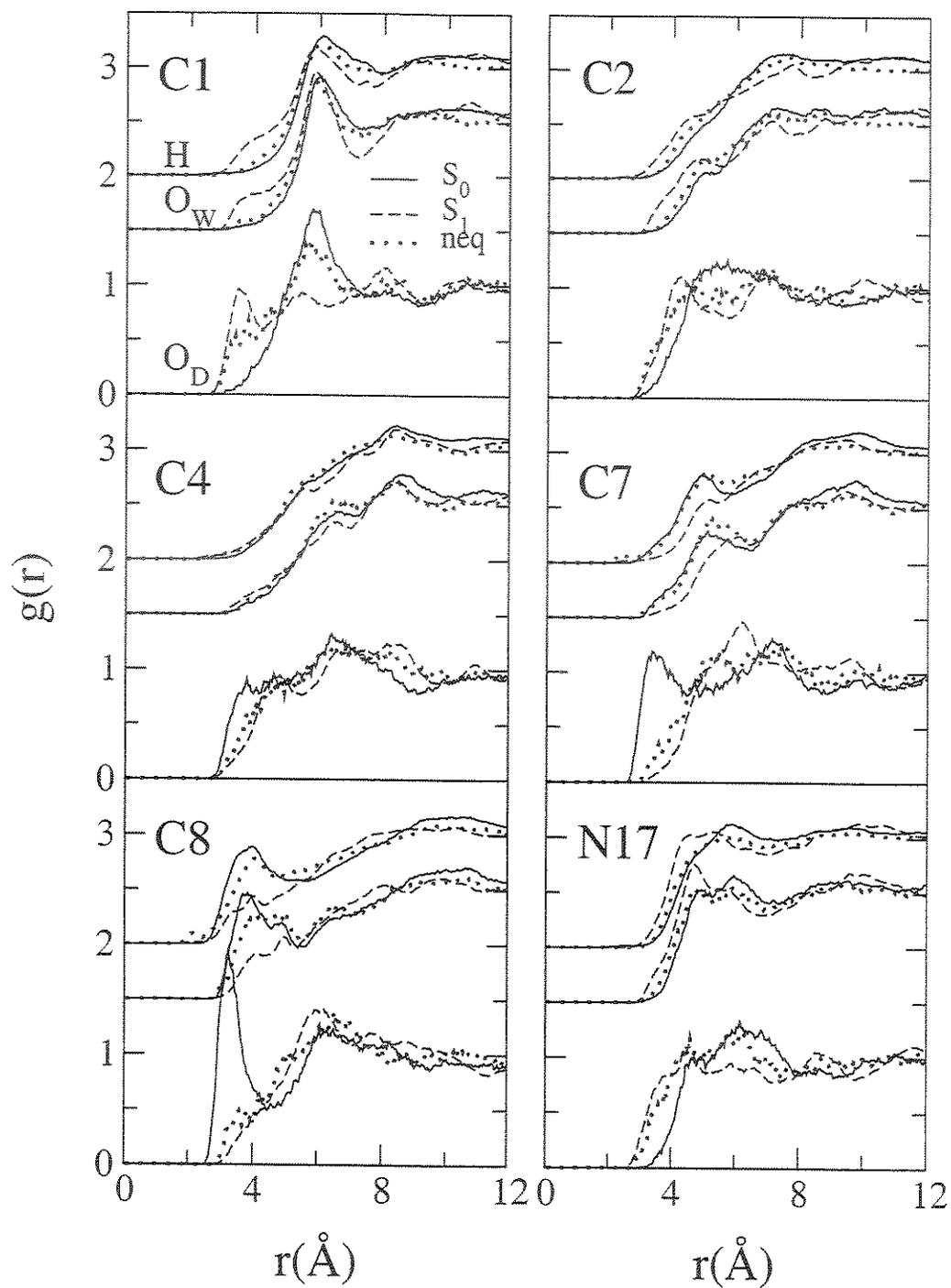


Figura 3.8: Equivalente a figura 3.7 para a mistura $x_{DMSO} = 0,25$.

simulações de não-equilíbrio após 8 ps, estão mais longe de atingirem a estrutura de equilíbrio do estado excitado do que as funções do DMSO. Por outro lado, as RDFs para H e O_w com sítios C14, C10 e N4 sugerem que apenas reorientações de pequenas amplitudes são suficientes para as moléculas de água atingirem o equilíbrio com o estado excitado.

3.2.5 Influência da Parametrização da C153

Os resultados da simulação para $S(t)$ e $C(t)$ calculados com os modelos MNDO e RHF/CIS (descrição dos modelos na seção 3.1.2) são mostrados na figura 3.9. As respostas de solvatação dos dois modelos são muito similares indicando que a dinâmica de reorganização do solvente é pouco sensível a detalhes da transferência de carga na cumarina. Este resultado confirma a idéia de que a reorganização do solvente em resposta à transferência de carga em solutos grandes tende a refletir as flutuações dinâmicas coletivas do solvente. Os desvios de Stokes obtidos, $\Delta\nu^{NE} = 959 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta\nu^{RL} = 907 \text{ cm}^{-1}$, são notavelmente menores do que os valores obtidos com o modelo MNDO devido, em parte, ao fato do modelo RHF/CIS subestimar o dipolo do estado excitado.

O par de linhas mais abaixo na figura 3.9 compara as respostas experimental (linha grossa) e simulada (após convolução) obtida com o modelo RHF/CIS (linha sólida). Os tempos característicos de solvatação são $\tau_0=0,4 \text{ ps}$ e $\langle \tau \rangle=1,4 \text{ ps}$. Como anteriormente observado para o modelo MNDO, há uma boa concordância dos resultados.

Como visto na seção 3.1.2, a principal diferença entre os modelos MNDO e RHF/CIS é que no último há uma maior delocalização na transferência de carga com a excitação. Essa maior delocalização leva a uma contribuição significativa para a dinâmica de solvatação de um número maior de sítio da C153 (tabela 3.6). Os átomos N4, C16, C9 e C10, que no caso do modelo MNDO, eram responsáveis por mais de 90% da resposta de solvatação, no modelo RHF/CIS respondem por 83% da resposta. Por outro lado, outro grupo de sítios (C5, C6, C7, C18 e C11) passam a ser importantes para a relaxação e a distribuição espacial desses implica num componente multipolar para a resposta de solvatação.

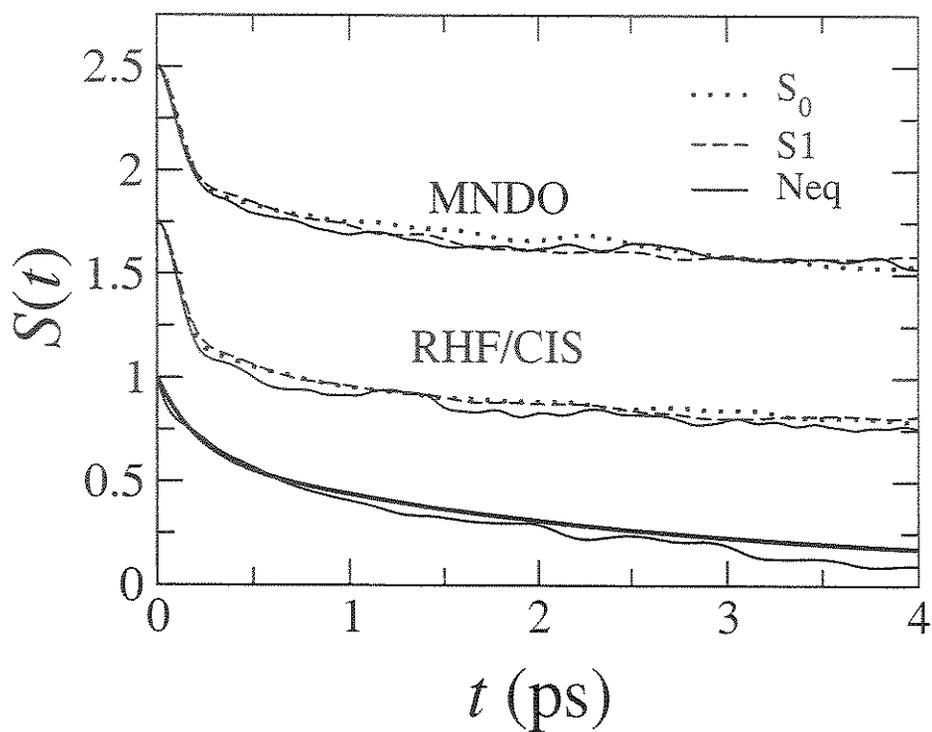


Figura 3.9: Comparação de funções resposta de solvatação utilizando diferentes modelos para a C153. Curvas superiores: modelo MNDO; curvas no meio: modelo RHF/CIS; curvas inferiores: modelo RHF/CIS após convolução (linha sólida) e experimental (linha grossa). Linhas sólidas: simulações de não-equilíbrio; linhas tracejadas: simulações de equilíbrio no estado excitado; linhas pontilhadas: simulações de equilíbrio no estado fundamental.

Tabela 3.6: Comparação da contribuição dos sítios para o desvio de Stokes.

atom	c_i (MNDO)	c_i (RHF/CIS)
N4	0.312	0.296
C14	-0.149	-0.015
C15	0.165	0.147
C16	-0.219	-0.337
C9	0.516	0.447
C10	0.300	0.285
$\sum_i c_i$	0.925	0.823
C5	-0.035	-0.181
C6	0.017	0.113
C7	-0.034	-0.195
C18	-0.054	-0.193
C11	0.068	0.358

O sítio C11, carbono da carbonila, é o que apresenta a segunda maior contribuição (36%) no caso do modelo RHF/CIS, enquanto que no modelo MNDO, sua contribuição era de apenas 7%. Tal diferença pode ser relevante para a dinâmica de solvatação na presença de solventes próticos tais como álcool e misturas aquosas.

3.3 Conclusões

A dinâmica de solvatação da C153 em misturas DMSO/H₂O foi estudada em toda a faixa de composição. A dependência dos tempos característicos de solvatação com a composição da mistura mostra uma dinâmica mais lenta para misturas cuja composição é próxima a 33% de DMSO, tendência similar a de outras propriedades dinâmicas dessas misturas. Este comportamento contrasta com o que foi observado anteriormente na dinâmica de solvatação de íons monoatômicos e aponta para uma dinâmica de solvatação que reflete flutuações dinâmicas do solvente em detrimento a características específicas da vizinhança da molécula-prova.

Os resultados indicam uma solvatação preferencial da C153 pelo DMSO mesmo em misturas ricas em água ($x_{DMSO} = 0.25$). A análise das contribuições individuais dos solventes mostra um fraco acoplamento da água com a transferência de carga na cumarina, sendo sua relaxação principalmente difusiva.

Na comparação com os resultados experimentais, observamos discrepâncias nos tempos característicos de solvatação e nos desvios de Stokes. No entanto, essas diferenças foram reduzidas através de uma convolução das respostas calculadas de forma a simular a resolução temporal do instrumento (≈ 200 fs).

Por fim, investigamos a influência do modelo utilizado para a C153 nos resultados obtidos. A principal diferença entre os modelos é a ocorrência de uma maior delocalização na transferência de carga no modelo RHF/CIS no qual a geometria do estado excitado foi relaxada durante a parametrização. Embora distintos, ambos os modelos apresentam respostas de solvatação similares, diferindo apenas com relação aos sítios que influenciam a dinâmica de solvatação.

Referências Bibliográficas

- [1] Maroncelli, M. *J. Mol. Liq.* **1993**, *57*, 1-37.
- [2] Stratt, R. M.; Marroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12981-12996.
- [3] Zimdars, D.; Dadap, J. I.; Eissenthal, K. B.; Heinz, T. F. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *301*, 112.
- [4] Zimdars, D.; Eissenthal, K. B. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10567.
- [5] Zimdars, D.; Eissenthal, K. B. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3993.
- [6] Michael, D.; Benjamin, I. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 2817-2824.
- [7] Laria, D.; Skaf, M. S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 300-309.
- [8] Day, T. J. F.; Patey, G. N. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10937-10944.
- [9] Luther, B. *Com. Priv.*, Thesis, Colorado State University, 2000.
- [10] Martins, L. R.; Tamashiro, A.; Laria, D.; Skaf, M. S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5955-5963.
- [11] Martins, L. R.; Skaf, M. S. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 683-689.
- [12] Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269.
- [13] Luzar, A.; Chandler, D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8160-8173.
- [14] Skaf, M. S. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 7996.
- [15] Borin, I. A.; Skaf, M. S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6412.

- [16] Skaf, M. S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10719.
- [17] Skaf, M. S.; Vechi, S. M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2181-2187.
- [18] Reynolds, L.; Gardecki, J. A.; Frankland, S. J. V.; Horng, M. L.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10337-10354.
- [19] Moylan, C. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13513-13516.
- [20] Baumann, W.; Nagy, Z. *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1729-1732.
- [21] Samanta, A.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8577-8582.
- [22] Cowie, J. M. G.; Toporowski, P. M. *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 2240.
- [23] Horng, M. L.; Gardecki, J. A.; Papazyan, A.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311-17337.
- [24] Packer, K. J.; Tomlinson, D. J. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 1302.
- [25] Gordalla, B. C.; Zeidler, M. D. *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 975.
- [26] Kaatze, U.; Pottel, R.; Schafer, M. *J. Phys. Chem.* **1989**, 5623.
- [27] Wiewior, P. P.; Shirota, H.; Jr., E. W. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4643.
- [28] Tamashiro, A.; Rodriguez, J.; Laria, D. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 215-221.
- [29] Skaf, M. S. *J. Mol. Struct.:THEOCHEM* **2000**, *505*, 45.
- [30] Miao, W.; Ding, Z.; Bard, A. J. *J. Chem. Phys. B* **2002**, *106*, 1392.
- [31] Kumar, P. V.; Maroncelli, M. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3038-3060.

Capítulo 4

Cumarina 343 na interface $\text{H}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$

Entender os processos de transferência eletrônica em interfaces líquido/semicondutor é um importante passo para o desenvolvimento de células fotoeletroquímicas. No entanto, a adsorção do corante e a dinâmica de solvatação associada à excitação eletrônica em tais interfaces tem sido estudada apenas recentemente e ainda pouco se sabe a respeito de seus mecanismos moleculares [1, 2].

A dinâmica de moléculas de H_2O e D_2O interagindo com a superfície de nanopartículas de ZrO_2 é interessante por servir de modelo para TiO_2 que vêm sendo estudado para utilização em células fotoeletroquímicas de conversão de energia solar em energia elétrica. A eficiência da injeção de elétrons depende do acoplamento do corante com a partícula e da habilidade do sistema em bloquear a transferência reversa de elétron. Como o movimento de elétrons em solução é altamente sensível ao movimento do solvente, há interesse em se compreender a dinâmica de solvatação nesse sistema [1, 2].

A literatura reporta dois estudos experimentais de fluorescência resolvida no tempo para sistemas água/ ZrO_2 na presença da cumarina C343 [1, 2]. Nesses estudos, Pant e Levinger observaram uma resposta de solvatação composta por dois tempos na escala de subpicossegundos. Os tempos de solvatação da C343 adsorvida em nanopartículas de zircônia são similares aos observados em solução aquosa. A amplitude relativa do componente mais curto,

por sua vez, é maior para a suspensão de ZrO_2 . Isso implica numa resposta de solvatação mais rápida na presença da interface do que em solução aquosa. Tal resultado é inesperado pois acredita-se que a presença de superfícies sólidas restrinjam determinados modos de relaxação do solvente, como os graus de liberdade translacionais, fazendo com que a resposta de solvatação decaia em tempos muito mais longos do que na ausência da interface.

Outro ponto que chama a atenção nesses trabalhos [1, 2] é a ausência de efeito isotópico na dinâmica de solvatação em presença da interface. Em solução aquosa, o tempo característico de solvatação aumenta com a deuteração do solvente, um efeito bem estudado e compreendido. No entanto, todos os três tempos característicos de solvatação (τ_0 , $t_{1/e}$ e $\langle \tau_s \rangle$) permanecem essencialmente inalterados quando se vai do sistema H_2O/ZrO_2 para o D_2O/ZrO_2 .

Para explicar tais observações inusitadas, foram levantadas algumas hipóteses que necessitam ser melhor exploradas. Entre as possíveis explicações propostas por Pant e Levinger [2] para o comportamento observado estão: (i) a superfície da nanopartícula bloqueia parte do corante e assim há um número relativamente menor de moléculas de água ao redor da C343 para se reorientar após a excitação da molécula-prova; (ii) a superfície da zircônia propicia uma orientação das moléculas de água que favorece o equilíbrio com o estado excitado; (iii) moléculas de água na interface estariam envolvidas em uma quantidade menor de ligações de hidrogênio com outras moléculas de água, permitindo que se movimentem mais livremente do que em água pura. Como as ligações de hidrogênio são mais fortes em D_2O do que em H_2O , a ruptura da rede de ligações de hidrogênio poderia estar associada a ausência de efeito isotópico.

No entanto, levando-se em conta características da água em interfaces hidrofóbicas e o efeito da deuteração nas propriedades dinâmicas, acredita-se que algumas dessas justificativas podem tanto não estar totalmente associadas aos fatores observados quanto não serem suficientes para causar os efeitos observados. Neste capítulo apresentaremos simulações de DM dirigidas ao estudo destes sistemas e discutiremos as implicações de nossos resultados

para a interpretação dos dados experimentais. Parte dos resultados apresentados foram publicados no Journal of Physical Chemistry B [3].

4.1 Dados do Sistema

4.1.1 Solvente

Como no sistema anterior, adotamos o modelo SPC/E [4] para as moléculas de água.

4.1.2 Zircônia

A fase do estado fundamental da zircônia (baddeleyite) tem uma estrutura monoclinica complexa ($m-ZrO_2$) com cada átomo de Zr coordenado a sete átomos de oxigênio. Essa estrutura pode ser vista como camadas alternantes de Zr e O, sendo que a coordenação dos oxigênios varia entre 3 e 4 de uma camada de oxigênio para a próxima. Com o aumento da temperatura, no intervalo entre 1400K — 2650 K, a estrutura da zircônia se transforma em tetragonal ($t-ZrO_2$) e acima de 2650K assume a estrutura cúbica da fluorita ($c-ZrO_2$). Essa estrutura cúbica é normalmente estável à temperatura ambiente somente com incorporação de uma porcentagem de Y_2O_3 ou outros óxidos [5].

A estrutura da zircônia monoclinica tem sido bem caracterizada na literatura [6–10]. Um dos fatores mais interessantes dessa estrutura é a coordenação do zircônio, com as distâncias Zr—O variando de 2,05 a 2,28Å. Esses átomos de oxigênio se dividem em dois grupos, sendo a distância Zr— O_I média de 2,07 Å e a distância média Zr— O_{II} de 2,21Å. Os átomos de O_{II} formam um quadrado planar que corresponde à metade de uma estrutura cúbica. Os átomos de O_I , por sua vez, formam um triângulo cujo plano é aproximadamente paralelo ao plano dos átomos O_{II} . Os próximos oxigênios se encontram a uma distância de 3,58Å e, portanto, não são considerados como pertencentes à esfera de coordenação [7].

Para construção da superfície, optamos por utilizar os dados existentes para a estrutura

originados de difração de nêutrons (NPD), na qual ambos os elementos (Zr e O) contribuem de forma similar para as medidas [9]. Além disso, para o NPD diferentes fatores de deslocamento (temperatura) podem ser refinados para os diferentes átomos (Zr, O_I e O_{II}), enquanto que na difração de raios-X (XRD) todos os átomos possuem o mesmo fator de deslocamento [10]. Embora as diferenças na estrutura sejam pequenas, entre diferentes determinações por NDP [9, 10], optamos pela que apresentava menores fatores de deslocamento [10].

Tabela 4.1: Resultados do refinamento de Rietveld dos dados de difração de nêutrons a 300K [10].

$a = 5,1487\text{\AA}$ $b = 5,2023\text{\AA}$ $c = 5,3231\text{\AA}$ $\beta = 99,164^\circ$ Grupo Espacial = $P2_1/c$ (14)				
átomo	x/a	y/b	z/c	B(\AA^2)
Zr	0,2762	0,0397	0,2090	0,18
O_I	0,0694	0,3315	0,3463	0,44
O_{II}	0,4490	0,7559	0,4792	0,23

Com os dados da tabela 4.1, utilizamos o programa CRYSTAL98 [11] para construir a cela unitária e supercelas de dimensões (6 6 2) e (2 2 2) aplicando as operações de simetria específicas. A supercela de dimensões (6 6 2) foi colocada no centro de uma caixa de simulação cúbica de $31,053\text{\AA}$ de lado (figura 4.1).

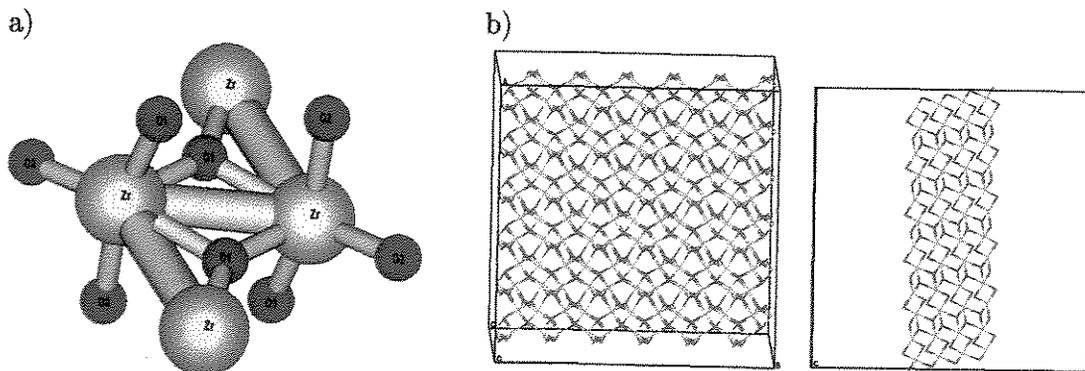


Figura 4.1: (a) Cela unitária da $m - ZrO_2$ (b) Zircônia no interior da caixa de simulação.

Cargas de Mulliken para os sítios de zircônio e oxigênio foram obtidas em um cálculo RHF com base STO-3G utilizando a supercelula de dimensão (2 2 2). Foram adicionados 12 átomos de hidrogênio para completar as ligações dos oxigênios nas extremidades. Devido a presença dos átomos de zircônio não é possível calcularmos cargas derivadas do potencial e somente as bases do tipo STO-3G e 3-21G são aplicáveis para átomos até xenônio [12].

Para evitarmos efeitos de fronteira na determinação das cargas, foram utilizadas médias das cargas dos átomos centrais. Como não foi observada diferenças significativas nas cargas para O_I e O_{II}, a média sobre os átomos de oxigênio ligados aos Zr centrais foi utilizada para os oxigênios sem distinguí-los.

Os parâmetros de Lennard-Jones (tabela 4.2) foram obtidos a partir do potencial de Buckingham determinado por Minervini e Grimes [13] de acordo com o procedimento descrito por Skiff e colaboradores [14] para a conversão Buckingham – LJ. Utilizamos o parâmetro $\zeta=12$ para que o potencial de Lennard-Jones obtido tenha exatamente o mesmo comportamento que o potencial de Buckingham à longa distância, conforme sugerido por Goddard e colaboradores [15].

Tabela 4.2: Parâmetros do potencial para os sítios da zircônia.

sítio	q(e)	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon/k_B(\text{K})$
Zr	0,7952	5,7144	0,014
O	-0,3976	2,6304	140,136

4.1.3 Cumarina 343

Devido a presença do grupo ácido carboxílico, há várias possíveis conformações para o estado fundamental da C343. Nossos cálculos *ab initio* preliminares mostram que a estrutura com ligação de hidrogênio interna, apresentada na figura 4.2, representa o mínimo global na superfície de energia da C343. Entre as possíveis posições/orientações do hidrogênio

carboxílico, esta é a que possui menor energia. Estes resultados concordam com os relatados por Cave e Castner [16].

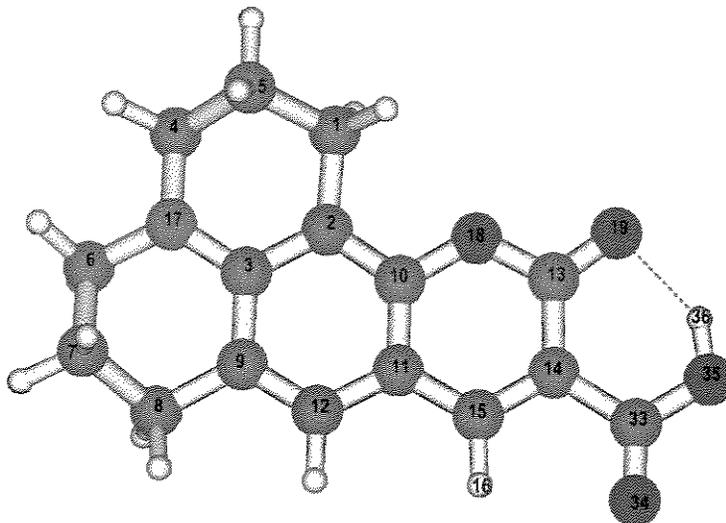


Figura 4.2: Estrutura da Cumarina 343 com a numeração dos sítios.

Em seus estudos, Cave e Castner [16] também mostram que somente essa conformação é termicamente acessível no estado fundamental, sendo de 5,84 kcal/mol a diferença de energia entre esse conformero e o próximo em energia, ou seja, o segundo mais estável.

O momento de dipolo que obtivemos para o estado fundamental da C343 é de 10,91 D, mais de 1 D acima do valor experimental (9,86 D) determinado por Moylan [17]. No entanto, Cave e Castner [16] também obtiveram valores elevados para o momento de dipolo do estado fundamental utilizando DFT e MP2 (11,76 e 10,66 D, respectivamente). A dificuldade na comparação dos momentos de dipolo experimental e teórico tem sido atribuída a polarização do soluto induzida pelo solvente, ao modelo de solvente empregado e ao tamanho da cavidade de soluto utilizado na análise dos dados experimentais [16]. A diferença entre os momentos de dipolo dos estados S_0 e S_1 da C343 em nossos cálculos (3,58 D) é semelhante ao valor obtido por Cave e Castner [16] com TDDFT (4,06 D).

Para a cumarina aniônica, $C343^-$, a variação no momento de dipolo com a excitação

Tabela 4.3: Momentos de dipolo e cargas para os sítios da C343.

átomo	C343			C343 ⁻				
	$q^{S_0}(e)$	$q^{S_1}(e)$	$\Delta q(e)$	$q^{S_0}(e)$	$q^{S_1}(e)$	$\Delta q(e)$		
C1	-0,067	-0,073	-0,006	-0,073	(0,387)	-0,030	0,043	(-0,026)
C2	-0,242	-0,214	0,028	-0,162	(-0,546)	-0,289	-0,127	(0,012)
C3	0,208	0,092	-0,116	0,131	(0,465)	0,135	0,004	(-0,164)
C4	-0,116	-0,150	-0,034	-0,078	(0,473)	-0,111	-0,033	(0,034)
C5	-0,026	0,009	0,035	-0,025	(-0,121)	-0,017	0,008	(0,029)
C6	-0,112	-0,172	-0,059	-0,059	(0,428)	-0,049	0,010	(-0,007)
C7	-0,047	0,000	0,047	-0,033	(-0,113)	-0,061	-0,027	(0,033)
C8	-0,057	-0,123	-0,066	-0,030	(0,313)	-0,028	0,001	(-0,094)
C9	-0,012	0,119	0,131	-0,010	(-0,390)	0,055	0,065	(0,217)
C10	0,498	0,442	-0,056	0,417	(0,546)	0,549	0,132	(-0,043)
C11	-0,281	-0,026	0,252	-0,136	(-0,243)	-0,144	-0,008	(0,123)
O12	-0,254	-0,397	-0,143	-0,311	(-0,080)	-0,386	-0,075	(-0,220)
C13	1,009	0,885	-0,124	0,987	(1,040)	0,872	-0,115	(-0,100)
C14	-0,720	-0,574	0,146	-0,452	(-0,409)	-0,412	0,039	(0,093)
C15	0,283	-0,021	-0,304	0,013	(-0,019)	-0,029	-0,042	(-0,013)
N17	-0,146	-0,014	0,132	-0,245	(-0,708)	-0,189	0,056	(0,028)
O18	-0,477	-0,452	0,024	-0,532	(-0,603)	-0,533	-0,001	(0,015)
O19	-0,661	-0,628	0,032	-0,616	(-0,638)	-0,576	0,040	(0,038)
C33	0,931	0,897	-0,034	0,900	(0,924)	0,892	-0,008	(-0,019)
O34	-0,601	-0,593	0,008	-0,813	(-0,974)	-0,798	0,015	(0,035)
O35	-0,687	-0,692	-0,005	-0,771	(-0,974)	-0,777	-0,006	(0,036)
H36	0,491	0,478	-0,013					
μ	10,91	14,49	3,58	24,21	(29,33)	25,17	0,96	(2,5)

Valores em parenteses são referentes ao modelo de Marroncelli (MNDO) [18];

As cargas dos hidrogênio são entre 0,04 e 0,20, sendo que a maior variação é de 0.029e.

obtida de nossos cálculos foi de apenas 0,96 D. Esse valor é menos da metade do valor descrito por Song e Chandler [18] para $C343^-$ com MNDO (2,5 D). A diferença está na orientação do grupo carboxílico. Na otimização com MNDO, o grupo ácido carboxílico (COO^-) é perpendicular ao plano do anel benzênico e o anel ao qual está ligado também é planar. Na estrutura RHF obtida por nossos cálculos, o grupo carboxílico não se encontra nessa orientação e o anel ao qual ele se encontra ligado não é completamente plano. A diferença de energia RHF entre os conformeros de estruturas com o grupo COO^- orientado perpendicular ao anel benzênico (MNDO) e na sua orientação mais estável (RHF) é superior à 24 kcal/mol. Sob otimização RHF, a estrutura inicial MNDO converge para a estrutura mais estável (RHF).

4.1.4 Simulações

A caixa de simulação foi construída utilizando o programa PACKMOL [19]. A zircônia foi fixa no centro da caixa de simulação de forma que a interface H_2O/ZrO_2 fosse perpendicular ao eixo z (figura 4.1). Uma molécula de C343 foi colocada no lado direito da interface, a uma distância máxima de 3 Å da interface. Foram adicionadas 642 moléculas de água sendo 313 no lado direito e 329 no lado esquerdo da interface, o qual não tem C343.

Após equilibrar o sistema em 15 ps de simulação com rescalonamento de temperatura (298 K), obtivemos 250 trajetórias de 15 ps cada, no ensemble NVE, intercaladas por simulações de 1,47 — 1,65 ps com rescalonamento de temperatura para garantir o equilíbrio do sistema. O intervalo de tempo utilizado para cada passo de simulação foi de 3 fs. Foram feitas simulações de equilíbrio com a C343 no estado fundamental e excitado em H_2O , D_2O , H_2O/ZrO_2 e em D_2O/ZrO_2 . Partindo das simulações de equilíbrio no estado fundamental, foram feitas simulações de não-equilíbrio da C343 em H_2O/ZrO_2 .

As respostas de solvatação relatadas experimentalmente têm sido obtidas em diferentes pH. Na presença das nanopartículas de zircônia, as soluções são ácidas e o corante está predominantemente neutro (C343). Por outro lado, as medidas de fluorescência em solução

aquosa foram realizadas em solução alcalina para melhor solubilizar o corante que, nesse caso, é aniônico ($C343^-$). Com o intuito de verificar a influência da carga do corante (i.e, do pH do sistema) sobre as respostas de solvatação, também analisamos simulações de equilíbrio com a cumarina aniônica ($C343^-$) no estado fundamental em H_2O , D_2O , H_2O/ZrO_2 e em D_2O/ZrO_2 .

4.2 Resultados

4.2.1 Adsorção da Cumarina

Foi sugerido que a adsorção da C343 é uma das razões para a rápida dinâmica de solvatação observada na interface. Estando a cumarina adsorvida, parte de sua superfície não estaria acessível às moléculas de solvente, reduzindo o número de moléculas de água responsável por sua solvatação [2].

Para analisar essa possibilidade, calculamos a distribuição de distâncias entre o centro de massa da C343 e a superfície da zircônia. Essas funções de distribuição (figura 4.3) indicam que a C343, tanto no estado fundamental quanto excitado, permanece próximo a superfície do cristal durante toda a simulação, sendo a distância média de $2,8\text{Å}$. No estado excitado a distribuição é um pouco mais larga na região de distâncias maiores, indicando que o centro de massa do soluto pode afastar-se um pouco mais da superfície quando a C343 está no estado excitado. De forma similar, a $C343^-$ também permanece adsorvida, mas encontra-se relativamente mais deslocada da interface. Os experimentos também sugerem que a $C343^-$ é mais fracamente adsorvida à superfície do que a C343, em concordância com os resultados aqui apresentados.

A orientação da cumarina relativa ao plano da interface também é importante, desde que influencia o quanto o corante está exposto ao solvente. Sendo assim, analisamos a orientação do soluto em relação ao vetor perpendicular a interface (eixo Z da caixa de simulação) através de distribuições de probabilidade para ângulos entre o eixo Z e três vetores unitários

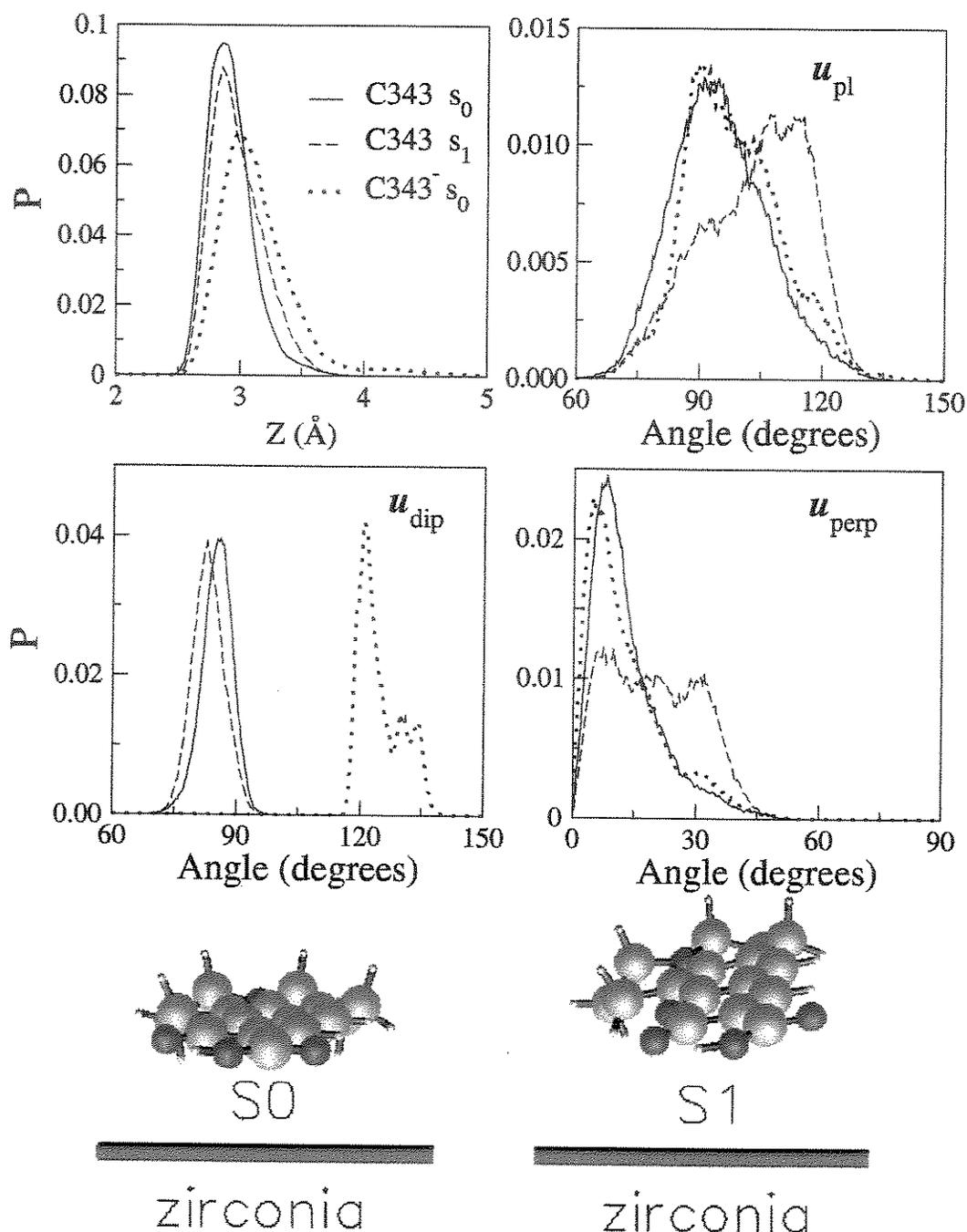


Figura 4.3: (a) Distribuição de probabilidade da distância entre o centro de massa da C343 e a interface; (b)-(d) Distribuição de probabilidade de ângulos entre o vetor normal à superfície e diferentes vetores da cumarina. A figura inferior mostra a orientação média relativa da C343 nos estados fundamental e excitado adsorvida na superfície da zircônia.

característicos: paralelo (u_{pl}) e perpendicular (u_{perp}) ao plano do anel benzênico e o momento de dipolo (u_{dip}).

Os picos a 90° e 10° respectivamente para u_{pl} e u_{perp} indicam que a cumarina no estado fundamental está quase paralela a superfície da zircônia. Isto significa que a C343 é rodeada por água apenas em um dos lados do plano benzênico, sendo o acesso da água ao outro lado bloqueado pela zircônia. No estado excitado, a orientação média da C343 é um pouco diferente. O plano benzênico não é tão paralelo à interface e a distribuição é mais larga, sugerindo que o soluto muda mais sua orientação, mantendo o vetor do momento de dipolo aproximadamente na mesma direção. Na orientação média do estado excitado, os sítios C6, C7, C8, C9, C11, C12 e C15 afastam-se da superfície, enquanto o grupo carboxílico se aproxima. A representação na parte inferior da figura 4.3 mostra as orientações médias dos estados fundamental e excitado.

Embora os vetores no plano e perpendicular ao plano experimentem uma faixa larga de ângulos ($30 - 60^\circ$) em relação ao eixo Z, o vetor do momento de dipolo varia numa faixa mais estreita ($\sim 15^\circ$), direcionando levemente o grupo ácido carboxílico da C343 em direção à superfície. Por outro lado, o grupo carboxilato da $C343^-$ é direcionado na direção oposta, isto é, para o solvente.

O número médio de moléculas do solvente na primeira camada de solvatação foi determinado utilizando o conceito de camada de solvatação não esférica [20]. Nas simulações de equilíbrio na interface, há entre 38,4 (S_0) e 38,6 (S_1) moléculas de água a uma distância inferior a 5\AA de algum sítio do soluto, enquanto que em água pura há 53 moléculas de água ao redor da C343, o que é consistente com a orientação relativa da C343 na interface.

4.2.2 Propriedades Dinâmicas da Cumarina

A dinâmica translacional da cumarina na presença da interface foi analisada através dos deslocamentos quadráticos médios nas três direções X, Y e Z.

$$DQM = |r(t) - r(0)|^2 \quad (4.1)$$

Como consequência da adsorção, o deslocamento quadrático médio é cerca de 5 vezes menor do que em solução aquosa (figura 4.4). Além disso, a presença da superfície afeta de forma diferenciada os deslocamentos nas direções perpendicular (Z) e paralela (XY) à interface, sendo os DQM's na direção Z cerca de uma ordem de grandeza inferiores aos DQM's nas direções X e Y (paralela a superfície). Ou seja, a C343 permanece adsorvida mas "caminha" pela superfície de zircônia.

Os movimentos translacionais da $C343^-$ são naturalmente mais impedidos que os da C343 em solução aquosa devido as interações mais fortes da espécie iônica com a água. Essas mesmas interações levam a $C343^-$ a se afastar mais da interface e consequentemente apresentar um deslocamento quadrático médio na direção Z maior do que a C343 (figura 4.4, painel à direita).

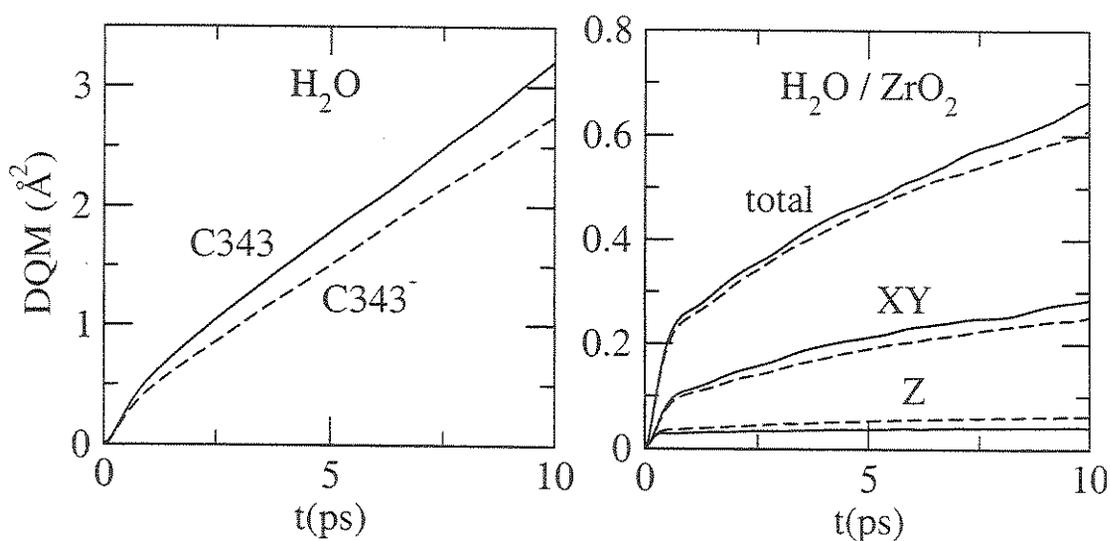


Figura 4.4: Deslocamento quadrático médio da C343 (linha sólida) e da $C343^-$ (linha tracejada) em solução aquosa (esquerda) e nos sistemas interfaciais (direita).

A dinâmica reorientacional foi estudada por funções de correlação temporal

Tabela 4.4: Parâmetros (a e b) do ajuste ($DQM = a * t + b$) dos deslocamentos quadrático médio mostrados na figura 4.4.

Sistema	a (Å ² /ps)	b (Å ²)
C343 H ₂ O	0,289	0,317
C343 ⁻ H ₂ O	0,255	0,226
C343 H ₂ O/ZrO ₂	0,043	0,256
C343 ⁻ H ₂ O/ZrO ₂	0,040	0,252

$$C_l(t) = \langle P_l(u(t_0) \cdot u(t_0 + t)) \rangle \quad , \quad (4.2)$$

onde $u(t)$ é um vetor unitário que especifica a orientação de um eixo molecular no instante t e P_l é a função de Legendre de ordem l . Os vetores utilizados foram os u_{pl} e u_{perp} descritos na análise da orientação da C343. Integrando-se essas funções de correlação, obtemos o tempo de relaxação do movimento,

$$\tau_l = \int_0^{\infty} C_l(t) dt \quad . \quad (4.3)$$

Sendo as orientações de u_{dip} praticamente independentes do estado eletrônico da C343, os tempos associados com o decaimento de $C_2^{dip}(t)$ podem ser relacionados ao tempo de decaimento da depolarização da fluorescência (5,7 ns) que foram medidos experimentalmente [1, 2]. Os tempos de relaxação para os três vetores, estimados considerando o decaimento exponencial a partir de 1 ps, estão listados na tabela 4.5.

Analisando os tempos de relaxação e as respectivas funções de correlação temporal (figura 4.5), observamos que o decaimento de $C_2(t)$ no sistema interfacial é muito mais lento do que em solução aquosa. Além disso, na interface o decaimento é mais anisotrópico. Enquanto em solução aquosa o decaimento de C_2^{pl} e C_2^{perp} são praticamente iguais, na interface o decaimento de C_2^{perp} é mais lento do que o de C_2^{pl} . Isto é consistente com o fato da molécula estar adsorvida com o plano do anel aromático praticamente paralelo à superfície da zircônia,

Tabela 4.5: Tempos de relaxação reorientacional (τ_2) em ps para o soluto em solução aquosa e na interface.

Sistema	τ_2^{pl}	τ_2^{perp}	τ_2^{dip}
C343 H_2O	31,1	32,3	46,6
C343 ⁻ H_2O	39,5	39,2	179
C343 H_2O/ZrO_2	224	403	505
C343 ⁻ H_2O/ZrO_2	244	345	2877

o que torna a rotação no plano menos impedida do que rotações fora do plano. Comparando a relaxação orientacional da C343 com a da C343⁻, temos que a C_2^{dip} da C343⁻ relaxa muito mais lentamente, refletindo os efeitos da fricção dielétrica [21].

Em relação as soluções aquosas, os tempos de reorientação dos dipolos na interface são cerca de uma ordem de magnitude maiores. Por outro lado, em comparação com os dados experimentais (5,7 ns), os valores obtidos para a interface são inferiores. No entanto, devemos lembrar que esses tempos devem ser considerados com cuidado visto que são maiores que o tempo simulado utilizado para obtenção das funções de correlação.¹

4.2.3 Estruturas de Solvatação

Como consequência da semelhança nas orientações médias do estado fundamental e excitado, as estruturas de solvatação não são muito diferentes (figura 4.6). São observadas apenas pequenas variações na densidade local de água ao redor de alguns sítios da cumarina após a excitação. Há um pequeno aumento na densidade ao redor dos sítios C6, C7, C8, C9, C11, C12 e C15 localizados na parte inferior da molécula (figura 4.2) e uma pequena redução ao redor dos sítios superiores (C1, C5, C13, O18 e O19). Essas alterações estão associadas à mudança na orientação da cumarina em relação à interface após a excitação e não às variações de carga individuais de cada sítio.

¹Para se obter estimativas seguras de processos dinâmicos por simulações de dinâmica molecular, são necessárias trajetórias moleculares de duração superior à escala de tempo característica do processo dinâmico de interesse.

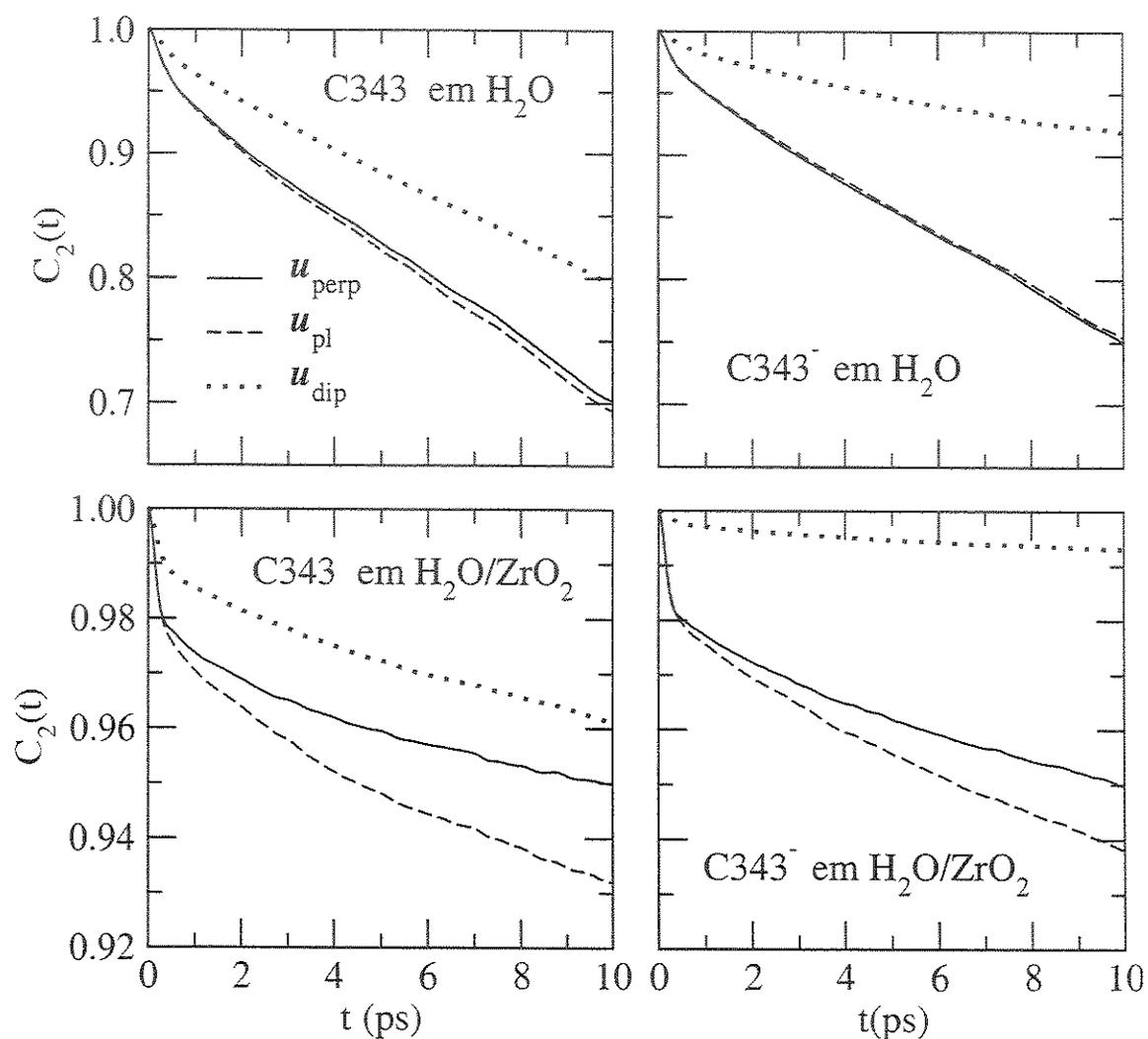


Figura 4.5: Função de correlação temporal reorientacional, $C_2(t)$, para C343 (painéis da esquerda) e C343⁻ (painéis da direita) em solução aquosa (painéis superiores) e sistemas interfaciais (painéis inferiores). Linha sólida: C_2^{perp} ; linha tracejada: C_2^{pl} ; linha pontilhada: C_2^{dip} .

As estruturas de solvatação próximo aos sítios C2, C3, C4, C10, C14 e N17 praticamente não são alteradas com a excitação do soluto. Na figura 4.6 as funções de distribuições ao redor dos sítios C15, C13 e N17 são exemplos, respectivamente, do aumento, redução e ausência de variação na estrutura de solvatação. Nas simulações de não-equilíbrio, as funções de distribuição são semelhantes às respectivas funções de equilíbrio da C343 no estado fundamental. Nenhuma alteração em direção ao equilíbrio no estado excitado é observada durante o tempo simulado, o que é condizente com o alto tempo de reorientação da C343.

4.2.4 Dinâmica de Solvatação

As funções resposta de solvatação totais em solução aquosa e na interface, com as contribuições separadas da água e da zircônia, são mostradas na figura 4.7. A água é responsável por 90% da resposta inicial e após 4 – 6 ps já está completamente relaxada. Comparada com a resposta em solução aquosa, a componente da água no sistema interfacial é um pouco mais lenta (a diferença entre $S^{H_2O}(t)$ e $S^{bulk}(t)$, vista na figura 4.7, aumenta um pouco após a normalização de $S^{H_2O}(t)$ para 1 no instante $t = 0$). Os 10% restantes da resposta de solvatação são devidos as interações entre a C343 e a zircônia. Como a superfície de zircônia é fixa em nosso modelo, a relaxação da S^{ZrO_2} ocorre somente através da movimentação da C343 relativa à interface. Devido a lenta reorientação da C343 adsorvida, essa componente relaxa numa escala de tempo muito maior do que a componente da água ($S^{H_2O}(t)$). Embora a contribuição inicial da zircônica seja pequena, essa componente é a única responsável pela resposta de solvatação para $t > 5$ ps e, mesmo 15 ps após à excitação, faltam 8% para que a resposta total seja completamente relaxada.

A quantidade de trajetórias necessárias para obter respostas de solvatação de não-equilíbrio com estatística razoável para todas as situações de interesse, excede a capacidade computacional (tempo de CPU) disponível no momento. Uma alternativa é utilizar a teoria de resposta linear (TRL) para tais análise. Para verificar a sua validade para esse sistema, comparamos na figura 4.8 as funções obtidas por TRL e simulação de não-equilíbrio obtidas para C343

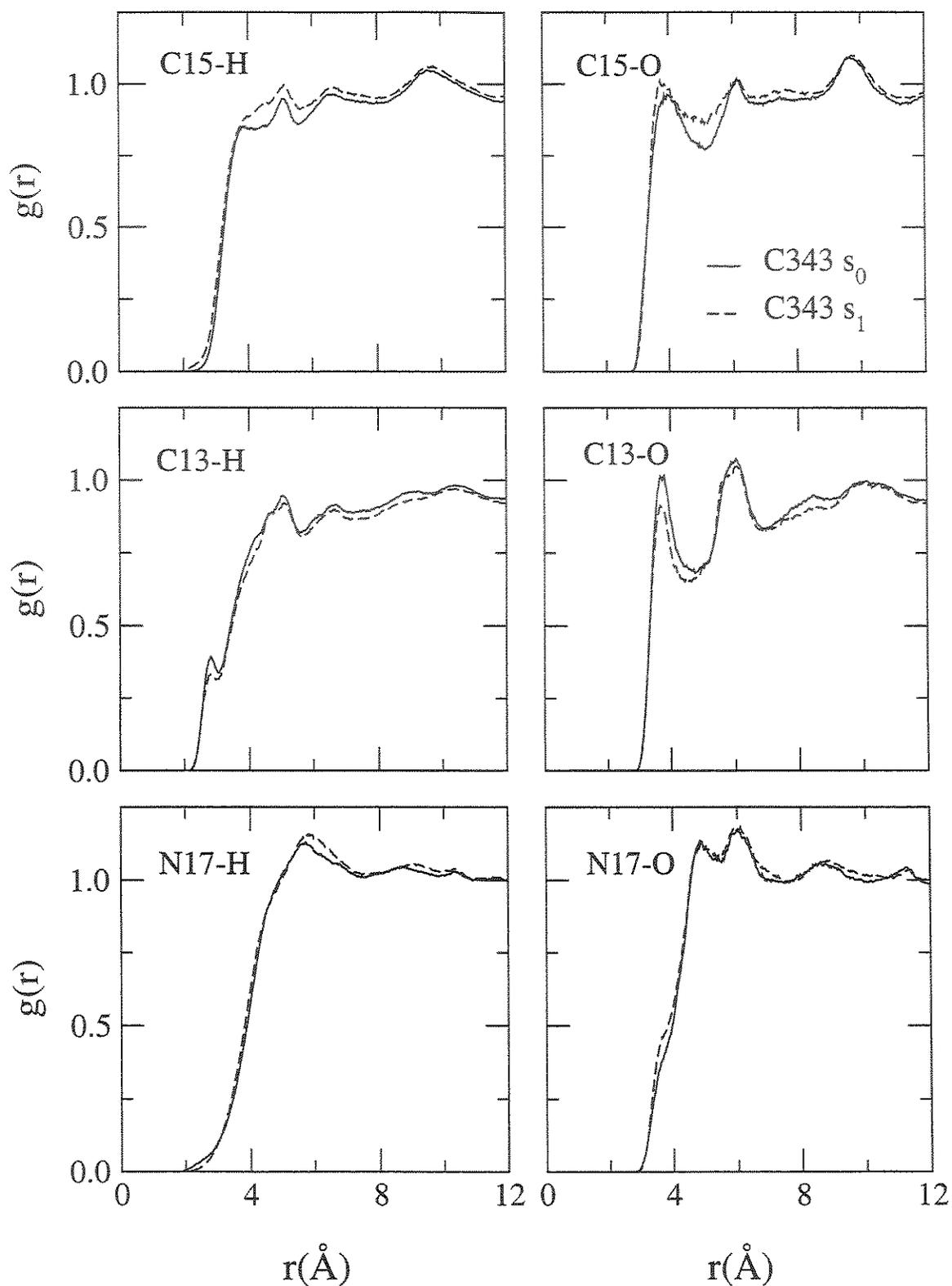


Figura 4.6: Funções de distribuição radial de equilíbrio entre sítios do soluto e do solvente na presença da zircônia.

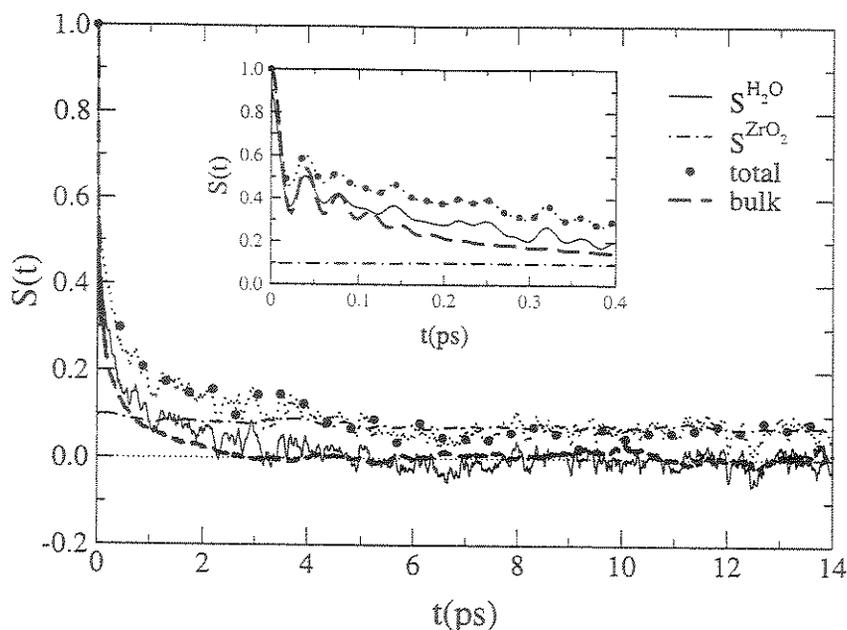


Figura 4.7: Respostas de solvatação de não-equilíbrio da C343 em solução aquosa e em H_2O/ZrO_2 com as contribuições individuais do solvente e da interface.

em H_2O/ZrO_2 . A boa concordância nos permite continuar as análises apenas com funções obtidas por TRL.

No ajuste multi-exponencial da função resposta de solvatação, temos três tempos de relaxação (tabela 4.6): dois similares aos experimentais 0,05 e 0,45 ps (τ_1 e τ_2 , respectivamente) com amplitudes relativas (a_1 e a_2) de 61% e 26% respectivamente, e um terceiro componente (τ_3) de 5,6 ps, que não é bem resolvido devido a escala de tempo ser muito maior que a extensão das simulações realizadas. Este tempo maior, oriundo da componente das interações entre C343 e zircônia, não é observado experimentalmente. Comparando-se os valores calculados pelos nossos ajustes para os parâmetros de tempo de solvatação inicial (τ_0) e global ($\tau_{1/e}$) em água e em D_2O temos valores próximos aos valores experimentais. Por outro lado, valores superiores foram obtidos para o tempo de solvatação médio ($\langle \tau \rangle$) devido a presença do tempo de solvatação longo (τ_3) presente somente na simulação. Se considerarmos apenas os dois tempos curtos, obtemos valores similares aos experimentais

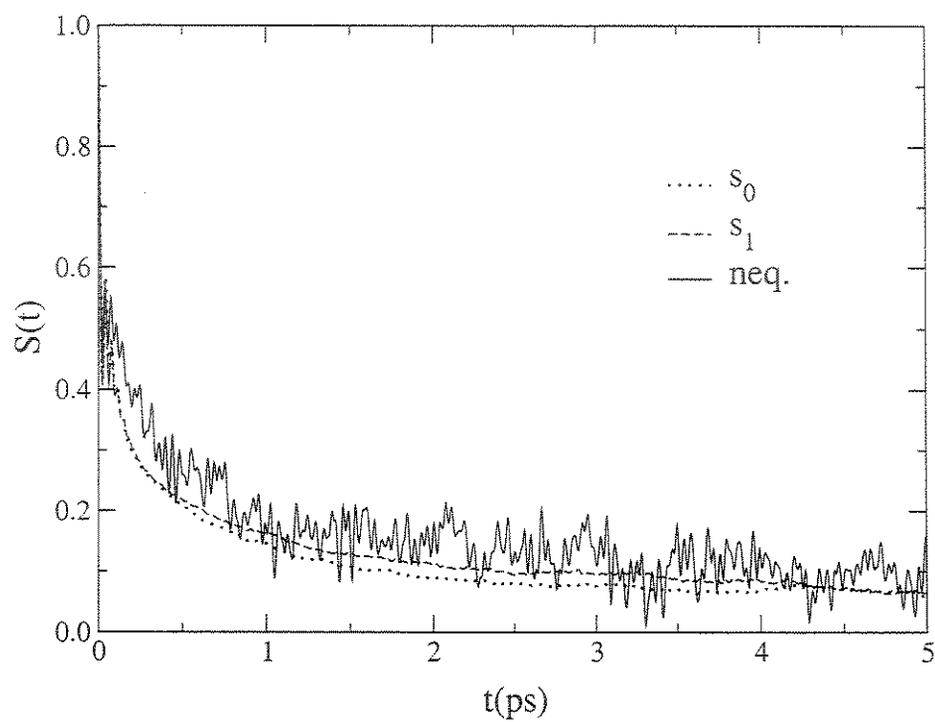


Figura 4.8: Respostas de solvatação da C343 em H_2O/ZrO_2 . Resposta de não-equilíbrio: linha sólida; Equilíbrio com a C343 no estado fundamental: linha pontilhada; Equilíbrio com a C343 no estado excitado: linha tracejada.

Tabela 4.6: Parâmetros do ajuste multi-exponencial das funções resposta de solvatação e desvios de Stokes (cm^{-1}). Tempos são dados em ps.

	Experimental [2]									
	a_1	τ_1	a_2	τ_2	a_3	τ_3	τ_0	$\langle \tau \rangle$	$\tau_{1/e}$	$\Delta\nu$
C343 ⁻ H ₂ O	0,34	0,07	0,66	0,63			0,17	0,44	0,40	800
C343 ⁻ D ₂ O	0,18	0,06	0,82	1,01			0,26	0,84	0,81	500
C343 H ₂ O/ZrO ₂	0,73	0,09	0,27	0,64			0,12	0,24	0,14	150
C343 D ₂ O/ZrO ₂	0,63	0,06	0,37	0,56			0,09	0,25	0,12	190
DM										
C343 H ₂ O	0,76	0,06	0,24	0,78			0,08	0,23	0,07	414
C343 D ₂ O	0,76	0,08	0,24	1,09			0,10	0,32	0,10	427
C343 ⁻ H ₂ O	0,63	0,09	0,37	1,14			0,14	0,48	0,22	132
C343 ⁻ D ₂ O	0,64	0,10	0,36	1,45			0,15	0,59	0,23	131
C343 H ₂ O/ZrO ₂	0,61	0,05	0,26	0,45	0,13	5,63	0,08	0,88 (0,17)	0,13	394
C343 D ₂ O/ZrO ₂	0,65	0,06	0,25	0,73	0,10	12,64	0,09	1,48 (0,25)	0,14	402
C343 ⁻ H ₂ O/ZrO ₂	0,56	0,08	0,37	1,42	0,07	13,77	0,14	1,53 (0,57)	0,35	125
C343 ⁻ D ₂ O/ZrO ₂	0,58	0,09	0,31	1,41	0,11	13,10	0,15	1,93 (0,49)	0,34	126

(valores em parênteses).

A ausência da componente τ_3 nos dados experimentais pode estar relacionado com o fato do espectro no instante $t=5$ ps ter sido utilizado como sendo o espectro estacionário (instante $t=\infty$ da equação 1.1) na análise dos espectros experimentais. Isto foi feito devido a aparente ausência de deslocamento de Stokes experimental para tempo superiores a 5ps. Sendo o tempo reorientacional experimental da cumarina na interface de 5,7 ns, é possível que as medidas de fluorescência não incluam a contribuição lenta da zircônia para a resposta de solvatação, refletindo somente a contribuição da água.

Em vista dessa possibilidade, na comparação entre a resposta obtida e a resposta experimental (figura 4.9) utilizamos $[C_0(t) - C_0(5ps)]$ para a C343 na interface, a fim de eliminarmos a componente da zircônia possivelmente ausente na resposta experimental. Na mesma figura, comparamos também as respostas para a solução aquosa. Nesta comparação, utilizamos nossos resultados para a C343⁻ visto que os dados experimentais foram obtidos em solução alcalina na qual o corante estava predominantemente na forma aniônica. Em geral, a con-

cordância entre os resultados é boa, tanto em solução aquosa quanto na interface, sendo as respostas simuladas um pouco mais lentas. As oscilações libracionais de tempo curto observadas nas respostas calculadas não são observadas experimentalmente devido a resolução temporal dos experimentos.

Ainda em relação aos dados apresentados na tabela 4.6, temos que os deslocamentos de Stokes observados são maiores do que os calculados, indicando que as mudanças nas interações eletrostáticas associadas com a excitação $S_0 \rightarrow S_1$ é subestimada em nossos cálculos. É provável que as interações com a água causem polarização no soluto e aumente o seu dipolo efetivo. Isso também tem sido observado na dinâmica de solvatação de corante em outros solventes polares [22]. A adição de tais interações deve levar a uma melhora na concordância entre os $\Delta\nu$ calculados e experimentais.

Como mencionado anteriormente, um dos objetivos deste trabalho é elucidar o comportamento inusitado observado experimentalmente, ou seja, investigar o porquê da dinâmica de solvatação observada ser mais rápida na interface do que em solução aquosa e a ausência do efeito isotópico no sistema interfacial. Para analisarmos esses pontos, comparamos no painel superior da figura 4.10 a resposta linear para a C343 neutra e aniônica em água e na presença da interface. Os resultados mostram que a dinâmica de solvatação do soluto neutro (C343) é mais rápida que do soluto aniônico (C343⁻), tanto em água quanto na interface e que a dinâmica da C343 em H_2O/ZrO_2 é mais rápida que a da C343⁻ em água pura para $t < 1ps$. Para tempos maiores, a contribuição da zircônia faz com que a C343 em H_2O/ZrO_2 fique mais lenta. Esses resultados sugerem que a carga da C343 deve ser um fator importante para a resposta mais rápida na interface observada experimentalmente, visto que nos experimentos em água pura a C343 é aniônica enquanto na H_2O/ZrO_2 é neutra.

No painel inferior da figura 4.10 comparamos o efeito isotópico. Como pode ser observado, a deuteração da água retarda o decaimento da resposta de solvatação, tanto em solução aquosa quanto na interface. Ou seja, nossas simulações indicam que se apenas uma única forma do soluto (C343⁻ ou C343) está presente o efeito isotópico é igualmente observado

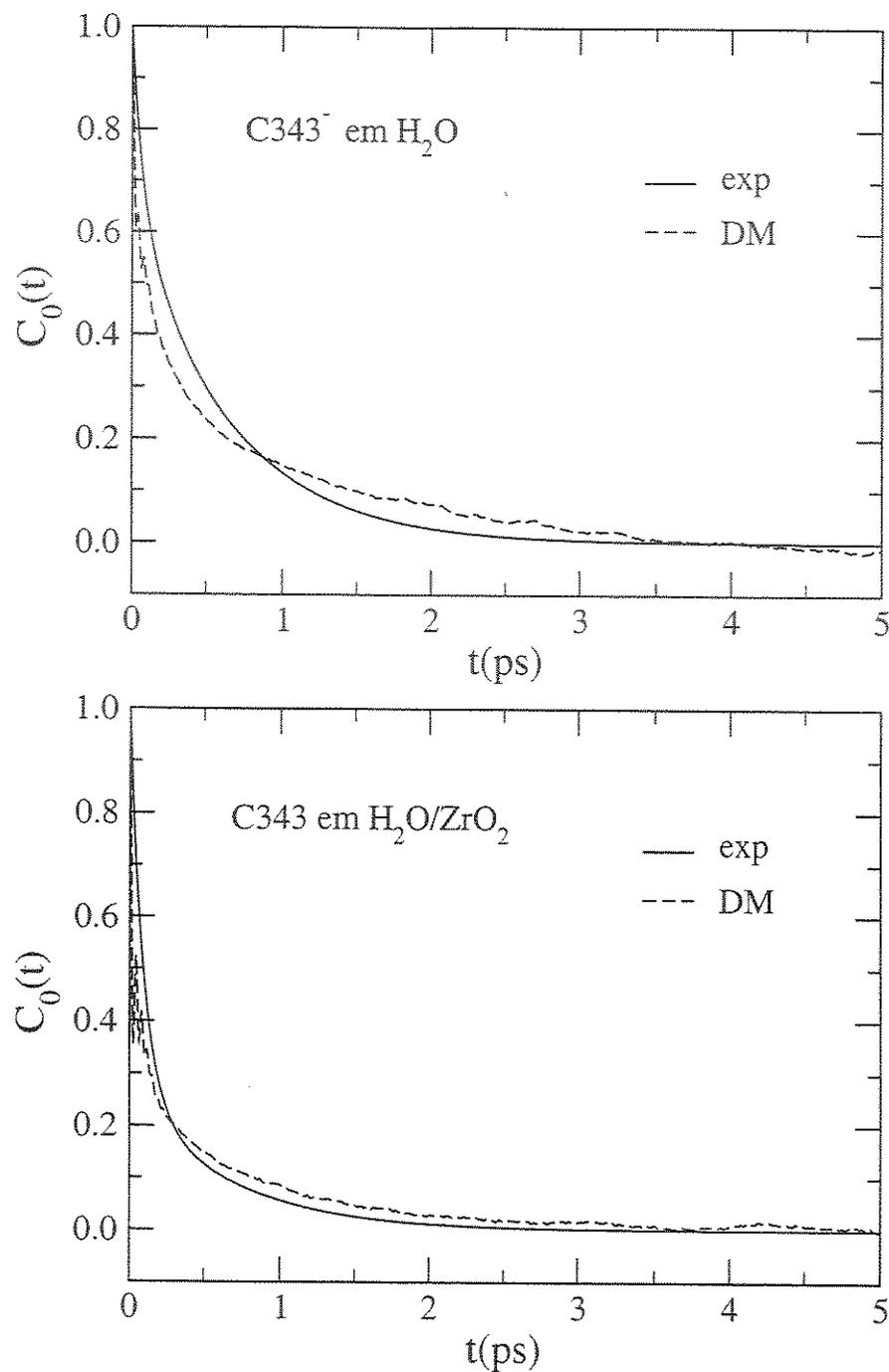


Figura 4.9: Comparação entre as respostas calculadas (linhas tracejadas) e experimentais (linhas sólidas). Painel superior: C343⁻ em solução aquosa; painel inferior: C343 na interface.

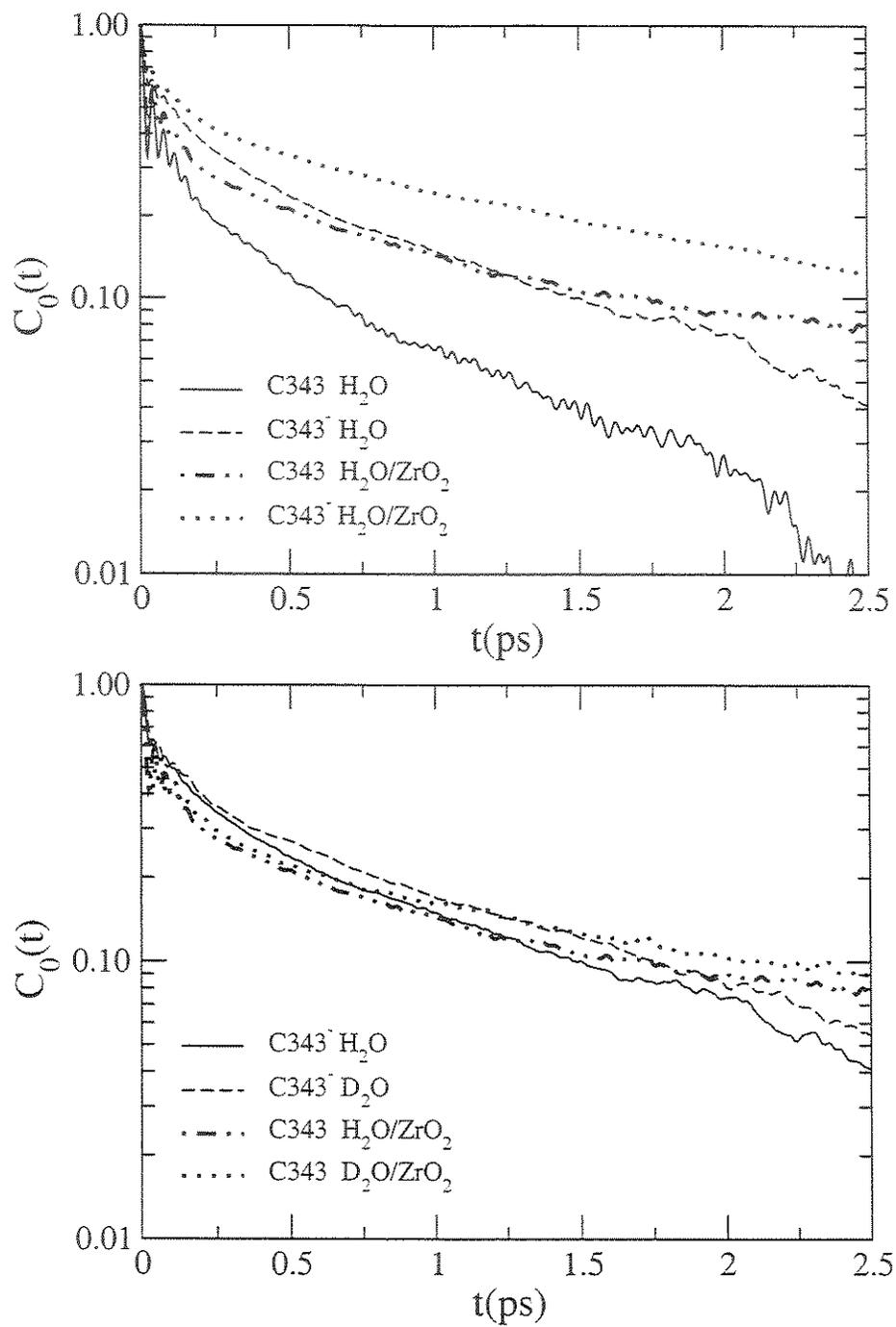


Figura 4.10: Resposta de Solvatação para os vários sistemas simulados.

na interface e em solução aquosa. No entanto, devemos lembrar que há um efeito isotópico do solvente nos pKa's dos ácidos carboxílicos. A constante de dissociação em D_2O é menor do que em H_2O [23], o que levaria a uma concentração maior da forma neutra do corante quando o solvente é deuterado. O fato da dinâmica de solvatação ser mais rápida para a C343 do que para a $C343^-$ deve compensar até certo ponto a relaxação mais lenta no solvente deuterado, explicando assim o reduzido efeito isotópico da dinâmica de solvatação observado na interface. Sendo assim, o efeito do solvente na ionização do soluto pode ser o responsável pela ausência experimental de efeito isotópico sobre a dinâmica de solvatação interfacial.

4.2.5 Interpretação Microscópica da Dinâmica de Solvatação

O sítio C15 da C343 (sítio que sofre maior variação de carga com a excitação) é o que mais contribui (11%) para a solvatação pela zircônica. Os demais sítios, com exceção do sítio C13, contribuem com menos de 4% da resposta de solvatação. Isto indica que o sítio C15 é o principal responsável pela contribuição da zircônia para a dinâmica de solvatação. Sendo a contribuição da zircônia principalmente devida a grande variação de carga no sítio C15, é justificado o fato de ser praticamente constante com o decorrer do tempo visto que este sítio não chega a se afastar da interface durante o tempo simulado.

Do ponto de vista da água, temos um grupo de sítios (C6, C7, C8, C9, C3 e N17) que contribuem com 17% da dinâmica de solvatação. Eles formam um anel com cargas alternando de sinal (-0,06, 0,05, -0,06, 0,13, -0,12 e 0,13, respectivamente). Em favor da solvatação dos sítios C7, C9 e N17, os outros sítios apresentam uma solvatação frustrada. Ou seja, embora fossem melhor solvatados se o solvente se organizasse de outra maneira, o solvente se reorienta de forma a favorecer a solvatação dos sítios C7, C9 e N17. No entanto, quase metade da resposta de solvatação (45%) é devida a uma outra parte da moléculas, região próxima ao sítio C15. Devido a grande variação de carga desse sítio (-0,30), a água se reorienta para melhor solvotá-lo, mesmo que isso desfavoreça os seus vizinhos C11 e C14 ($\Delta q = 0,25$ e $0,14$ respectivamente). Em contrapartida, essa reorganização da água favorece

Tabela 4.7: Contribuições individuais dos sítios da C343 em H₂O/ZrO₂.

sítio	c_i^w	$c_i^{ZrO_2}$	Δq
3	-0,25	0,006	-0,12
6	-0,23	0,004	-0,06
7	0,18	-0,018	0,05
8	-0,20	0,029	-0,06
9	0,24	0,003	0,13
11	-0,39	0,039	0,25
13	0,29	0,089	-0,12
14	-0,55	-0,021	0,14
15	1,10	0,109	-0,30
17	0,43	0,007	0,13

a solvatação do sítio C13, também próximo, que acaba contribuindo para a dinâmica de solvatação mesmo sofrendo uma variação de carga menor (-0,12) com a excitação.

Os demais 26 sítios da C343 apresentam contribuições individuais pequenas e, juntos, contribuem para os 28% restantes da resposta de solvatação.

4.2.6 Análise Microscópica do Solvente

Nesta seção, caracterizaremos a estrutura e dinâmica do solvente próximo à interface. Para isso, definimos distintas camadas de solvente de acordo com a distância do centro de massa das moléculas de água à interface. A função de distribuição de distâncias (figura 4.11) nos permite separar as moléculas de água em três partes: água interfacial ($Z \leq 3,5\text{\AA}$), segunda camada ($3,5 < Z \leq 7,0\text{\AA}$) e *bulk* ($Z > 7,0\text{\AA}$). Não apenas as moléculas de água interfacial, mas também moléculas de água da segunda camada participam da solvatação do corante.

Distribuições semelhantes são obtidas para a interface com e sem a C343. No entanto, devido a presença da C343, a água é deslocada da região interfacial aumentando a probabilidade de se localizarem a distâncias ligeiramente maiores. Com a redução da proporção

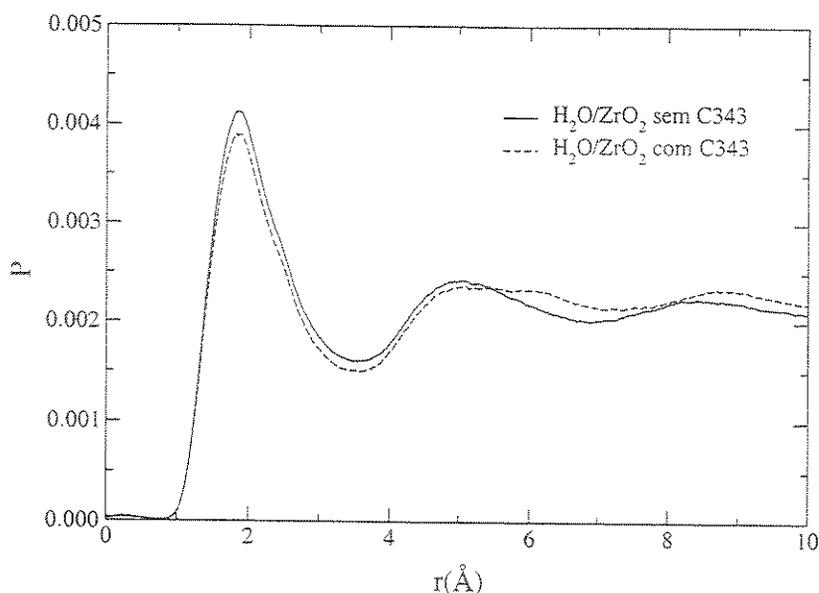


Figura 4.11: Distribuição de probabilidade para a distância entre as moléculas de água e a interface.

soluto/solvente, essa diferença tenderia a desaparecer.

As distribuições de ângulos entre o vetor dipolo da água e o vetor normal à interface para as diferentes camadas de solvente são mostradas na figura 4.12. As distribuições para as águas afastadas da interface seguem o esperado para um meio isotrópico tal como líquidos puros: distribuição uniforme dada por $P(\Theta) = \frac{1}{2} \sin \Theta$ em coordenadas polares. Pequena alteração é observada para moléculas na segunda camada, devido as interações com o soluto e moléculas de água interfacial vizinhas. No entanto, próximo à interface ocorre um nítido alinhamento preferencial dos dipolos, aproximadamente paralelos ao plano da zirconia, típico de uma hidratação hidrofóbica [24]. Este é um efeito da superfície que aparece na presença ou não da cumarina na interface.

Outro fator estrutural importante é a estatística de ligações de hidrogênio para as distintas regiões (tabela 4.8). Para definir a ligação de hidrogênio utilizamos o critério geométrico [25, 26]. Por esse critério, é considerada a presença de uma ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água se os oxigênios estiverem a uma distância inferior ou igual

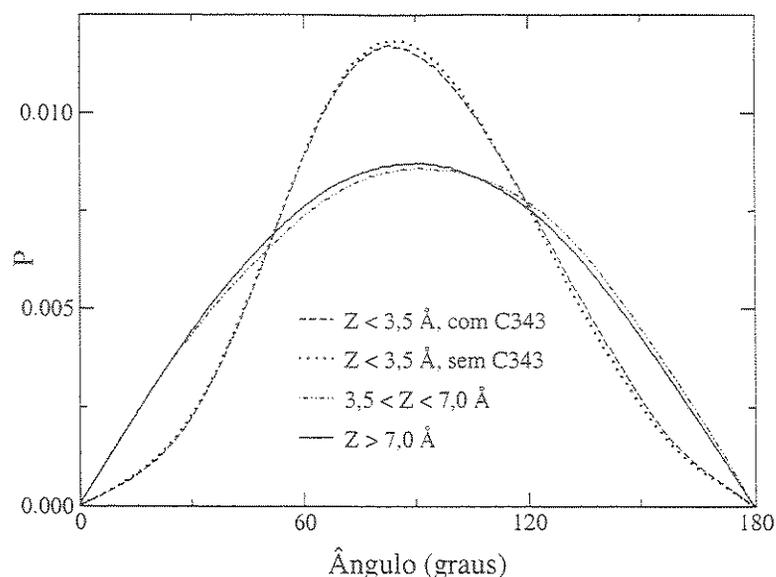


Figura 4.12: Distribuição de probabilidade dos ângulos entre o vetor momento de dipolo das moléculas de água e o vetor normal à interface.

a $3,5 \text{ \AA}$, o ângulo $O \cdots H-O$ for inferior a 30° e se o oxigênio da molécula de água doadora estiver a uma distância inferior a $2,6 \text{ \AA}$ do hidrogênio da molécula de água receptora. Os resultados (tabela 4.8) indicam que somente moléculas de água da primeira camada de solvente não apresentam uma distribuição semelhante à da água pura. Na região interfacial, há um aumento na fração de moléculas envolvidas em 1, 2 ou 3 ligações de hidrogênio com consequente redução na fração de moléculas envolvidas em 4 ou mais ligações de hidrogênio. Essa redução na quantidade de ligações de hidrogênio entre moléculas de água interfacial é esperado devido a presença da zircônia.

Embora a típica rede de ligações de hidrogênio seja quebrada, as simulações indicam que a água interfacial não se move mais rapidamente do que na água pura como sugerido na ref. [2]. Ao contrário, o deslocamento quadrático médio das moléculas de água nas diferentes camadas de solvente mostram uma dinâmica translacional mais lenta para moléculas de água próximas à zircônia (tabela 4.9). A medida que se afasta da interface, o deslocamento quadrático médio se aproxima do valor em água pura. A redução no deslocamento quadrático médio das águas

Tabela 4.8: Estatística das ligações de hidrogênio em diferentes regiões da interface. A quantidade f_i se refere a fração de moléculas envolvidas em i ligações de hidrogênio.

	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
$Z < 3.5 \text{ \AA}$	0.040	0.244	0.451	0.239	0.024
$3.5 < Z < 7 \text{ \AA}$	0.008	0.075	0.320	0.517	0.078
$Z > 7 \text{ \AA}$	0.007	0.075	0.319	0.517	0.079
água pura	0.008	0.076	0.315	0.527	0.073

interfaciais ocorre em todas as direções, tanto paralela (XY) quanto perpendicular (Z) à interface (figura 4.13). Essa redução na mobilidade translacional indica que há uma atração eletrostática significativa entre o solvente e a interface.

Tabela 4.9: Coeficiente angular (dividido por 6) dos deslocamentos quadráticos médios e tempos reorientacionais do solvente para diferentes regiões.

	DQM ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)			Tempos reorientacionais (ps)		
	H_2O	D_2O	H_2O/D_2O	H_2O	D_2O	D_2O/H_2O
$Z < 3,5 \text{ \AA}$	1,04	0,90	1,16	10,44	12,31	1,18
$3,5 < Z < 7 \text{ \AA}$	2,01	1,73	1,16	5,19	6,26	1,21
$Z > 7 \text{ \AA}$	2,35	2,02	1,16	4,66	5,52	1,19
água pura	2,53	2,15	1,18	4,38	5,27	1,20

Além disso, a dinâmica translacional da D_2O mostra que o efeito isotópico está igualmente presente em todas as regiões. Em resumo, os efeitos isotópicos nos sistemas simulados são essencialmente o mesmo que em água pura (SPC/E) e independentemente da distância à interface. Entretanto, as simulações subestimam o efeito isotópico em água pois os efeitos quânticos associados com a substituição isotópica são ignorados nessas simulações. Nas simulações, a única diferença entre H_2O e D_2O é a massa sobre o sítio de hidrogênio que é alterada de 1 para 2.

De forma similar, temos analisado a dinâmica reorientacional do dipolo das moléculas de H_2O e D_2O nas várias regiões da interface. O tempo de relaxação reorientacional na região Z

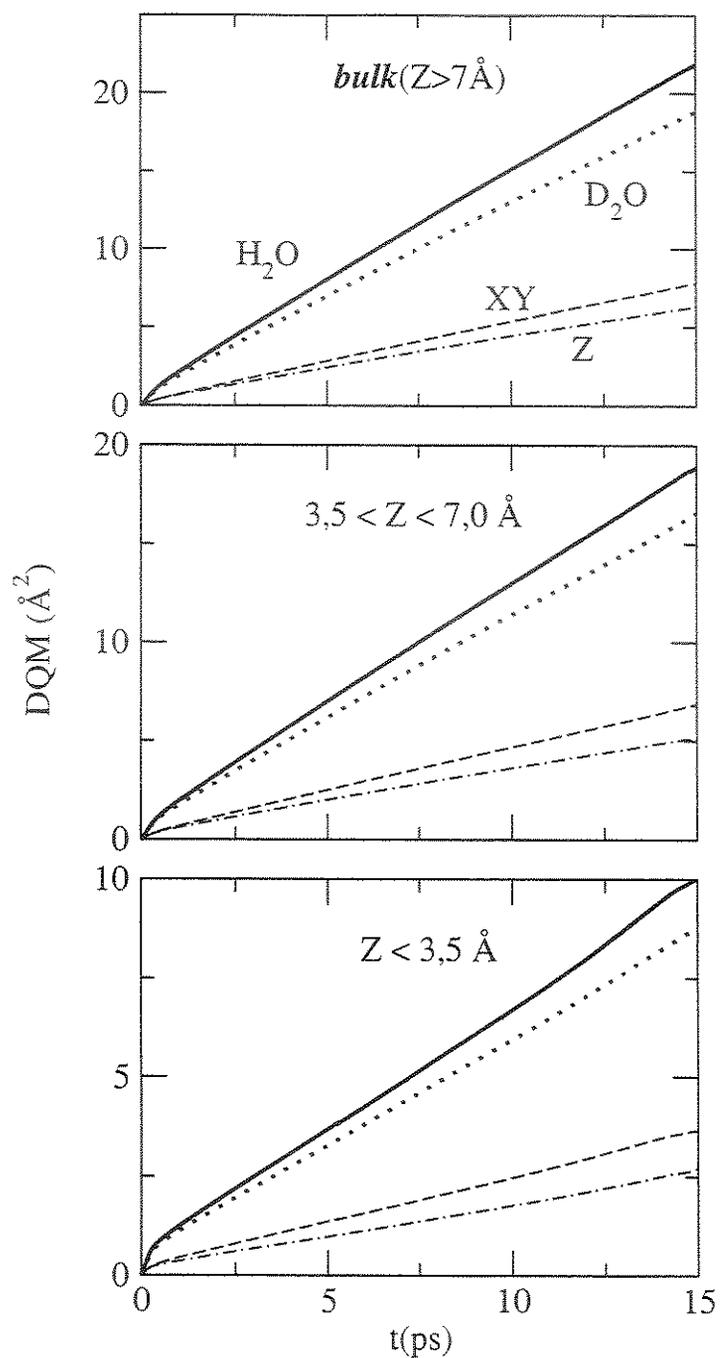


Figura 4.13: Deslocamentos quadrático médios da H_2O (linha sólida) e da D_2O (linha pontilhada) para as diferentes regiões do solvente relativo à interface. Também mostradas são os deslocamentos da H_2O separados por diferentes direções.

$> 7 \text{ \AA}$ é semelhante ao da água pura, mas aumenta consideravelmente conforme se aproxima da interface (tabela 4.9). Como na dinâmica translacional, o efeito isotópico é praticamente o mesmo para *bulk* e água interfacial.

4.3 Conclusões

Foi apresentado resultados da dinâmica de solvatação da C343 na interface água/zircônia e sua dependência quanto à ionização do soluto e da deuteração do solvente. A localização relativa do corante à interface e sua dinâmica translacional e reorientacional também foram estudadas. As propriedades do solvente foram analisadas e a influência da distância em relação à interface investigada. Em resumo nossos resultados mostram que:

- Tanto a C343 quanto a $C343^-$ adsorve na superfície da zircônia com o plano molecular aproximadamente paralelo à superfície. No estado excitado, o corante altera sua orientação se afastando ligeiramente. A forma neutra adsorve melhor na superfície do que a forma aniônica.
- A dinâmica de solvatação na interface ocorre via dois mecanismos distintos que apresentam diferentes escalas de tempo. Cerca de 90% da resposta pode ser atribuída à reorganização da água. A escala de tempo dessa reorganização é similar da observada em solução aquosa. Os 10% restantes são atribuídos à reorientação do soluto em relação à superfície da zircônia e ocorre numa escala de tempo da ordem de nanosegundos. A resposta de solvatação total é bem descrita pela teoria de resposta linear.
- Há uma grande diferença entre as respostas de solvatação da C343 e $C343^-$, sendo a primeira mais rápida tanto em solução aquosa quanto na interface. A dinâmica de solvatação da C343 em H_2O/ZrO_2 é mais rápida do que a da $C343^-$ em solução aquosa, o que sugere que o estado de ionização da cumarina é o principal responsável

pela dinâmica de solvatação mais rápida observada experimentalmente para o sistema interfacial.

- O efeito isotópico obtido por simulação é relativamente pequeno, mas é similar na interface e em solução aquosa. Uma possível explicação para o menor efeito isotópico na interface do que em solução aquosa observado experimentalmente é que uma parte do corante na interface H_2O/ZrO_2 está na forma aniônica. Ao passar para o solvente deuterado, a alteração na constante de dissociação dos ácidos carboxílicos aumenta a quantidade de C343 neutra. O fato da dinâmica de solvatação ser mais rápida para a C343 do que para a $C343^-$ pode estar compensando a relaxação mais lenta no solvente deuterado.
- A dinâmica translacional e rotacional da água próximo à interface é reduzida, indicando interações atrativas entre água e zircônia. No entanto, esta redução na mobilidade não afeta de forma significativa a contribuição da água para a resposta de solvatação.

Nossos resultados para a dinâmica de solvatação e para a redução na dinâmica rotacional do soluto são concordantes com os experimentos. No entanto, os deslocamentos de Stokes são subestimados em nosso modelo. A polarização do soluto pelo meio e a modificação na estrutura do soluto devido a ligações de hidrogênio com moléculas de água podem contribuir para essas discrepâncias.

Referências Bibliográficas

- [1] Pant, D.; Levinger, N. E. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 200-206.
- [2] Pant, D.; Levinger, N. E. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7846-7852.
- [3] Martins, L. R.; Skaf, M. S.; Ladanyi, B. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *109*, no prelo.
- [4] Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269.
- [5] Walter, E. J.; Lewis, S. P.; Rappe, A. M. *Surface Science* **2001**, *495*, 44-50.
- [6] McCullough, J. D.; Trueblood, K. N. *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 507-511.
- [7] Smith, D. K.; Newkirk, H. W. *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 983-991.
- [8] Hann, R. E.; Suitch, P. R.; Pentecost, J. L. *J. Am. Ceram. Soc.* **1985**, *68*, C285-C286.
- [9] Howard, C. J.; Hill, R. J.; Reicherbt, B. E. *Acta Cryst.* **1988**, *B44*, 116-120.
- [10] Winterer, M.; Delaplane, R.; McGreevy, R. *J. Appl. Cryst.* **2002**, *35*, 434-442.
- [11] Saunders, V. R.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Causa, M.; Harrison, N. M.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M. *CRYSTAL98,1.0*; University of Turin: Torino, Itália, 1998.
- [12] Frisch, M. J. *et al. Gaussian 98, Revision A.7*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1998.
- [13] Minervini, L.; Grimes, R. W. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 1873-1878.
- [14] Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; III, W. A. G.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024-10035.

- [15] Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897-8909.
- [16] Cave, R. J.; Jr., E. W. C. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12117-12123.
- [17] Moylan, C. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13513-13516.
- [18] Song, X.; Chandler, D. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2594-2600.
- [19] Martínez, L.; Martínez, J. M. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 819-825.
- [20] Patel, N.; Biswas, R.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7096-7114.
- [21] Kivelson, D.; Madden, P. A. *Advances in Chemical Physics* **1984**, *56*, 467-566.
- [22] Cichos, F.; Brown, R.; Bopp, P. A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 6834.
- [23] Laughton, P. M.; Robertson, R. E. Solvent Isotope Effects for Equilibria and Reactions. In *Solute-Solvent Interactions*; Coetzee, J. F.; Ritchie, C. D., Eds.; : New York, 1969.
- [24] Lee, S. H.; Rossky, P. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3334-3345.
- [25] Landanyi, B. M.; Skaf, M. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *44*, 335.
- [26] Beveridge, D. L.; Mezei, M.; Mehrotra, P. K.; Marchese, F. T.; Ravi-Shanker, G. *Adv. Chem. Ser.* **1983**, *204*, 297.

Capítulo 5

Mapeamento Estrutural da Zeólita NaX

A caracterização das localizações dos cátions, suas propriedades e suas respectivas mobilidades dentro da estrutura zeolítica são de suma importância no contexto das propriedades catalíticas da zeólita, bem como durante as etapas intermediárias de sua preparação. A fim de se obter tal caracterização, são empregadas inúmeras técnicas experimentais tais como difração de raios-x, espectroscopia Raman e infravermelho longínquo (IVL). Entretanto, existe uma gama de situações reais, especialmente quando há um número apreciável de cátions ocupando posições não-cristalográficas, onde as técnicas experimentais não fornecem resultados suficientemente conclusivos a respeito do mapeamento das posições catiônicas e de suas propriedades dinâmicas. Neste contexto, um estudo via simulações de dinâmica molecular, em que se tem o conhecimento completo das posições e das trajetórias das partículas microscópicas, é altamente promissor para estabelecer estreita conexão e complementação aos resultados experimentais. Através de modelos realísticos de interações entre os átomos e íons do sistema, essas simulações consistem essencialmente em um experimento a nível microscópico.

A abordagem teórica que tem sido aplicada ao problema do espectro IVL de sistemas cátion-zeólita se baseia nas frequências de vibração catiônicas obtidas por variantes do método originalmente proposto por Brodskii [1, 2]. O método utiliza a análise de modos nor-

mais [3] a fim de se obter as frequências características das vibrações iônicas. Considera a rede zeolítica rígida e trata as interações íon-zeólita dentro da aproximação harmônica. As constantes de força que caracterizam as interações íon-estrutura na aproximação harmônica dependem das posições dos cátions relativas à estrutura zeolítica. Consequentemente, as frequências (autovalores da equação secular) dependem da localização do cátion. De posse das frequências de vibração e das respectivas populações catiônicas para os distintos sítios da estrutura, obtidas via difração de raios-X, pode-se determinar o espectro de IVL. Essa abordagem tem sido usada com bastante sucesso para faujasitas. Porém, o método requer um conhecimento a priori, pelo menos parcial, dos sítios de ocupação iônica e suas respectivas populações.

Além de não necessitar do conhecimento prévio dos sítios catiônicos, através de simulações de dinâmica molecular pode-se obter outras propriedades de interesse tais como fatores de ocupação para os distintos sítios, propriedades de difusão, entre outras. Devido as propriedades das faujasitas de sódio serem mais detalhadas na literatura, testamos a possibilidade de utilizarmos simulações de dinâmica molecular para gerar um mapeamento das posições catiônicas de equilíbrio relativas à estrutura zeolítica e correlacionar as bandas de absorção dos espectros no IVL com as posições catiônicas. Posteriormente, podemos ampliar esse estudo para outros sistemas zeolíticos de interesse.

5.1 Dados do Sistema

5.1.1 Zeólita

Como na maioria dos sistemas de silicatos, as zeolitas têm estruturas baseadas em tetraedros de TO_4 , onde T é um átomo de silício, alumínio ou fósforo. Os tetraedros compartilham todos os seus cantos gerando uma rede tridimensional de baixa densidade com grandes poros. As estruturas são normalmente discutidas em termos do nível de organização das unidades secundárias formadas por estruturas de anéis simples ou duplos que são ligadas para gerar a

estrutura da zeólita. Níveis de organização estrutural mais altos podem ser identificados em blocos poliédricos, como é o caso da cavidade β (cavidade sodalita), que contém anéis de 4 e 6 membros ligados de maneira a formar um octaedro-cúbico truncado (octaedro cujas fases são formadas por anéis de 6 átomos T e em cada “vértice” há um anel de 4 átomos T) [4, 5].

Modos diferentes de ligar diversas cavidades β geram algumas das mais conhecidas estruturas de zeólitas. Na estrutura das zeólitas faujasitas X e Y, essas cavidades β são ligadas pelos anéis de 6 membros. O que difere uma zeólita X da Y é a proporção Si/Al, que pode variar de valores próximos ao infinito a ~ 1 , sendo os valores mais baixos correspondentes à X e os mais altos à Y [4].

Na estrutura da zeólita faujasita sódica há diferentes sítios cristalográficos para os cátions. O sítio cristalográfico I (Na_1) é localizado no centro do prisma hexagonal criado na ligação dos anéis de seis átomos T de cavidades β vizinhas (figura 5.1a). Sítios cristalográficos I' (Na_2 e Na_3) são localizados próximos ao centro do anel de seis átomos T do prisma hexagonal. O sítio cristalográfico II (Na_4) é localizado próximo ao centro do anel de 6 átomos T voltado para o interior da cavidade α (supercavidade). Os demais sítios cristalográficos (III, III') encontram-se no interior da cavidade α próximo à janela de 12 átomos T que conecta cavidades α vizinhas [6].

Há descrito na literatura [7], uma comparação entre cálculos realizados para a cavidade sodalita utilizando um modelo finito e um modelo periódico. A grande concordância entre os resultados obtidos nestes cálculos sugere que os efeitos de longa distância na distribuição de cargas são desprezíveis.

Na faujasita de interesse, metade dos átomos de silício são substituídos por alumínio e, embora a maioria dos trabalhos [8–13] utilizem cargas iguais para esses átomos, acredita-se que este modelo (modelo do átomo T médio) seja justificável somente nos casos em que o soluto em estudo permaneça relativamente longe dos átomos da estrutura zeolítica. Para modelar cátions em zeólitas, este modelo não é considerado realístico devido a proximidade entre os cátions e os átomos da estrutura zeolítica [14]. Metiu e colaboradores [15] citam

que a diferenciação entre os átomos T's é importante, e que utilizar cargas iguais para o Al e para o Si pode subestimar a escala de tempo dos processos difusivos e sua anisotropia. No modelo proposto por esses autores, a carga do Si (2,4) e do O (-1,2) são obtidas de um cálculo *ab initio* de H_4SiO_4 [16] e a carga do Al é determinada assumindo que a carga do sódio é +1. Sendo assim, a carga do Al (1,4) é igual a carga do Si menos 1. Baseado nestes resultados, construímos um modelo mais elaborado, no qual consideramos todos os tipos de átomos da estrutura zeolítica.

Inicialmente, construímos a cela unitária específica para a zeolita NaX desidratada, sem cátions, com o programa CRYSTAL98 [17] através de informações de estrutura existentes em bancos de dados de zeolitas [18] (tabela 5.1).

Tabela 5.1: Dados experimentais da zeolita faujasita Na-X desidratada obtida por Raio-X [6].

Na-X desidratada $\rightarrow Na_{88}[Si_{104}Al_{88}O_{384}]$					
Grupo Espacial $\rightarrow Fd \bar{3}$ (número 203) ; $a = b = c = 25,099 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
Átomo	tipo	x	y	z	Ocupação
Na ₁	Na _I	0,0	0,0	0,0	0,18
Na ₂	Na _{I'}	0,0454	0,0454	0,0454	0,66
Na ₃	Na _{I''}	0,056	0,056	0,056	0,25
Na ₄	Na _{II}	0,2292	0,2292	0,2292	0,97
Na ₅	Na _{III}	0,423	0,326	0,158	0,11
Na ₆	Na _{III}	0,432	0,280	0,164	0,11
Na _{6'}	Na _{III}	0,465	0,317	0,158	0,09
Si ₁		-0,05381	0,12565	0,03508	1,0
Si ₂		-0,05524	0,03639	0,12418	0,08
Al		-0,05524	0,03639	0,12418	0,92
O1		-0,1099	0,0003	0,1056	1,0
O2		-0,0011	-0,0028	0,1416	1,0
O3		-0,0346	0,0758	0,0711	1,0
O4		-0,0693	0,0726	0,1800	1,0

Coordenadas x, y e z divididas por a.

Em nosso modelo, assumimos que a ocupação do Si₂ (0,08) é desprezível e, consequente-

mente, a ocupação do alumínio é 1. Para obtermos cargas para os diferentes sítios da zeólita, completamos as ligações faltantes na cela unitária com hidrogênios (figura 5.1b) e fizemos um cálculo *ab initio* com a estrutura experimental usando a base 6-31G [19]. Enquanto que para os O_1 (O's do prisma hexagonal que conecta os anéis de 6 átomos T de cavidades β vizinhas) a variação de cargas é mínima, para os demais oxigênios ocorre uma flutuação das cargas devido a diferenças nas extremidades causadas pelas ligações com hidrogênio adicionadas. Este efeito de fronteira também foi encontrado por Schoonheydt e colaboradores [20]. Em seus estudos, as flutuações nas cargas não ficaram restritas a um ou dois comprimentos de ligação, mas variações nas extremidades foram propagadas a uma distância de 6 Å.

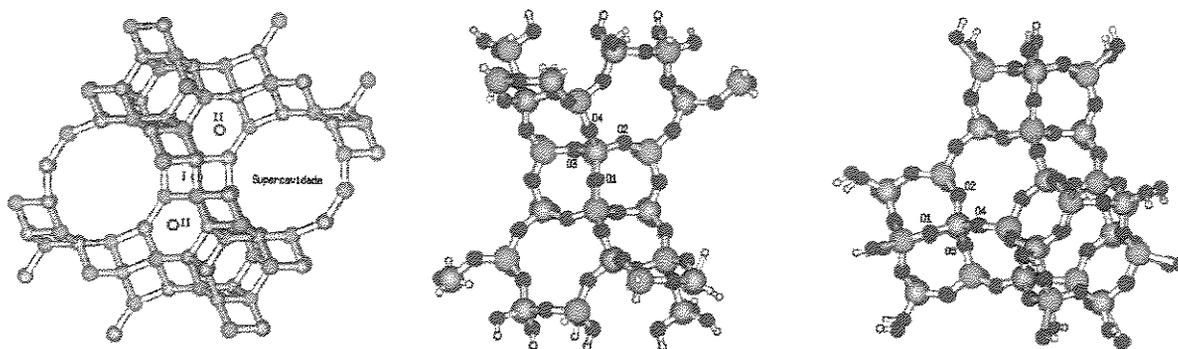


Figura 5.1: (a) Estrutura dos átomos T da zeólita 13X com indicação dos sítios cristalográficos I e II dos cátions Na^+ ; (b) Cela unitária da zeólita faujasita Na-X desidratada sem os cátions; (c) Cavidade β mais conexões com cavidades β 's vizinhas.

Para obtermos cargas melhores para os outros tipos de oxigênio, rearranjamos a estrutura da cela unitária de modo que os átomos, que a princípio eram centrais, ficassem próximos à fronteira deixando os outros tipos no interior da estrutura (figura 5.1c). Desta forma, obtivemos cargas de qualidade semelhante (tabela 5.2) para todos os tipos de átomos da zeólita de interesse.

Tentamos também utilizar o programa CRYSTAL98 [17] para obter as cargas levando em conta a periodicidade do cristal. No entanto, o cálculo não converge para a zeólita de interesse e as cargas obtidas para a estrutura experimental, sem otimização, são fisicamente inesperadas: $q_{Si} = -0,93$; $q_{Al} = -2,890$; $q_{O_1} = -7,689$; $q_{O_2} = 5,67$; $q_{O_3} = 6,004$; $q_{O_4} = -3,156$.

Tabela 5.2: Cargas (e) e parâmetros de Lennard-Jones para os sítios da zeólita

sítio	q(e)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)
Si	$+2,381 \pm 0002$	4,009	64,177
Al	$+1,8953 \pm 0,0009$	4,009	64,177
O ₁	$-1,3587 \pm 0,0005$	2,7383	245,619
O ₂	$-1,2728 \pm 0,0006$	2,7383	245,619
O ₃	$-1,2972 \pm 0,0009$	2,7383	245,619
O ₄	$-1,3476 \pm 0,0002$	2,7383	245,619
Na ⁺	+1,0	3,046	12,207

Os parâmetros de Lennard-Jones para os cátions Na⁺ e para os sítios de oxigênio são os utilizados em estudos descritos na literatura para a zeólita NaY com uma proporção $Si/Al = 3.0$ [12, 13, 15, 21]. A possibilidade de utilizar os parâmetros de Demontis [9] e Kiselev [22] foi descartada por terem sido desenvolvidos para interações com hidrocarbonetos não polares como etano e benzeno, sendo questionável sua utilização para moléculas polares [12].

Nos trabalhos citados acima, as interações de curta distância entre a molécula-prova e os átomos T da zeólita foram ignoradas considerando que os átomos de oxigênio “escondem” os átomos de Si e Al no interior dos tetraedros (Si/Al)O₄. Interações de curta distância com os átomos T foram incluídas em estudos com a zeólita A [10, 11] e desses estudos retiramos os parâmetros de Lennard-Jones que utilizaremos para esses sítios em nossas simulações.

5.1.2 Simulação

A cela unitária, sem os cátions, é $[Si_{24}Al_{24}O_{96}]^{-24}$. Para neutralizar essa estrutura, incluímos 24 cátions Na⁺ nas posições com maior índice de ocupação (Na₂, Na₃ e Na₄). Desta forma, a zeólita inicialmente construída tem todos os sítios II (Na₄) ocupados, ou seja, assumimos que a ocupação desses sítios é 1, valor bastante próximo da ocupação experimental de 0,97 (tabela 5.1). Embora a ocupação das posições I' não seja tão próxima à 1 (0,66 e 0,25

para Na_2 e Na_3 respectivamente, vide tabela 5.1), essa aproximação inicial não é problemática pois durante o processo de termalização do sistema, esses cátions se distribuem por toda a zeólita, incluindo a supercavidade onde inicialmente não há nenhum cátion.

Unindo adequadamente 4 celas unitárias neutras, temos uma caixa de simulação cúbica, $\text{Na}_{96}[\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}]$, de 25,099 Å de lado, que pode ser replicada com a condição periódica de contorno, sem que apareçam descontinuidades na estrutura zeolítica.

Em todas as simulações, a estrutura zeolítica foi mantida fixa na estrutura experimental da zeólita NaX desidratada. Estudos estruturais demonstraram que os parâmetros de cela de uma zeólita Na-Y contrai apenas 0,2% quando completamente preenchida com benzeno [23]. Após um período de 50 ps na temperatura ambiente (298 K) para termalizar, foram obtidas 100 trajetórias de 25 ps intercaladas com 3,5 ps de simulação com rescalonamento de temperatura para reequilibrar o sistema. O intervalo de tempo de cada passo é 1 fs.

5.2 Resultados

5.2.1 Classificação dos Cátions

Um critério para classificação dos cátions segundo a posição em relação à estrutura zeolítica pode ser definido a partir de funções de distribuição de pares dos cátions sódio ao redor das posições cristalográficas de cada tipo de sítio catiônico. Através da comparação dos picos observados nessas funções com as distâncias cristalográficas experimentais entre os diferentes sítios determinados por Olson [6] (linhas coloridas), podemos fazer a atribuição dos picos observados. Após a atribuição, é possível definir os critérios de classificação dos cátions devido a existência de regiões nas quais a probabilidade de encontrar um cátion é praticamente zero.

Desta forma, podemos definir que cátions do tipo I e I' são os que se encontram num raio de até 2,5 Å das posições cristalográficas correspondentes ao sítio Na_1 (centro do prisma hexagonal). A função de distribuição de cátions ao redor desse sítio cristalográfico

(Figura 5.2) é nula entre 2,5 e 5,0 Å, separando totalmente os cátions de tipo I e I' dos demais.

Para classificar os cátions como sendo do tipo II, utilizamos a distância entre o cátion e as posições cristalográficas Na₄ (próximo ao centro das faces hexagonais da cavidade β que estão voltadas para o interior da cavidade α) devido a função de distribuição dos cátions ao redor dessas posições (figura 5.2) apresentar um pico referente a cátions do tipo II que decai a zero em 1,7 Å.

Assim como os cátions I e I', também não é possível separar os cátions tipo III e III' devido a sobreposição de picos. No entanto, por serem muito próximos (figura 5.3), é esperado que esses sítios apresentem comportamentos semelhantes. Podemos considerar que cátions localizados a menos de 2,15 Å dos sítios cristalográficos Na₅ são cátions do tipo III/III'.

Em resumo, os critérios que serão utilizados para classificar os cátions nas análises posteriores são:

- todo cátion do tipo I ou I' se encontra a uma distância máxima de 2,5 Å do sítio cristalográfico Na₁.
- todo cátion do tipo II está localizado num raio de até 1,7 Å das posições cristalográficas Na₄.
- todo cátion do tipo III estão localizados a uma distância máxima de 2,15 Å das posições cristalográficas Na₅.

Esse critério é semelhante ao descrito por Auerbach e Jaramillo [14] para classificar os cátions, comparar a ocupação dos sítios obtida por simulação com resultados experimentais e validar o campo de força proposto por eles. Esses autores classificaram cátions comparando a posição destes com a posição do centro do prisma hexagonal, do centro da cavidade β e dos átomos das janelas de 6 e 12 átomos T. Em nosso método, não há a necessidade de tantos testes antes de classificarmos um determinado cátion e, além disso, é possível determinar a amplitude do movimento de cada tipo de cátion ao redor da posição cristalográfica.

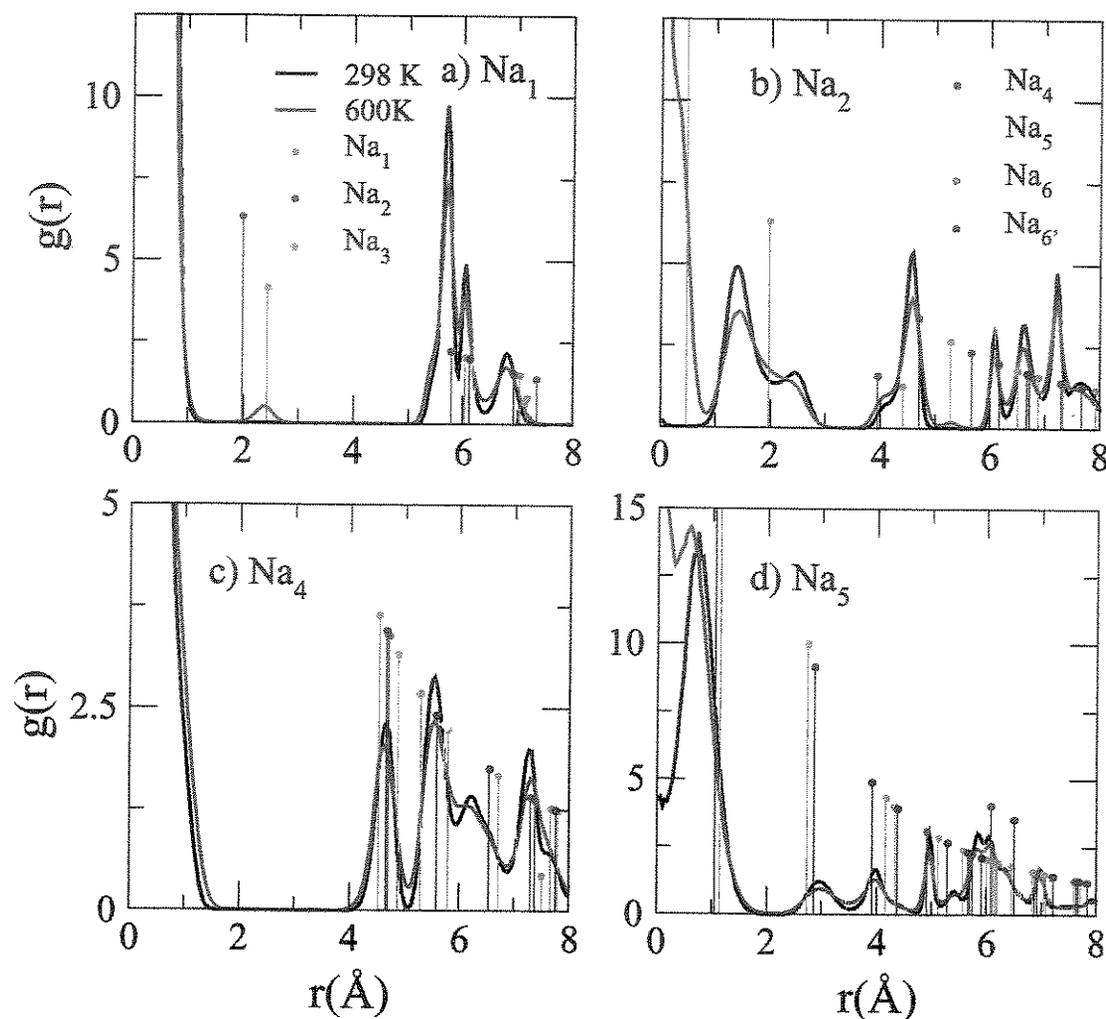


Figura 5.2: Funções de distribuição de cátions ao redor dos sítios cristalográficos. a) origem no sítio Na_1 ; b) origem no sítio Na_2 ; c) origem no sítio Na_4 ; d) origem no sítio Na_5 . Simulações a 298 K: linha preta; simulações a 600 K: linha vermelha. Pontos coloridos são referentes a uma situação fictícia em que há 1 Na^+ em cada posição catiônica experimental [6] (um total de 400 cátions Na^+). A informação mais importante em cada um destes painéis é a distância em que o primeiro pico cai a zero.

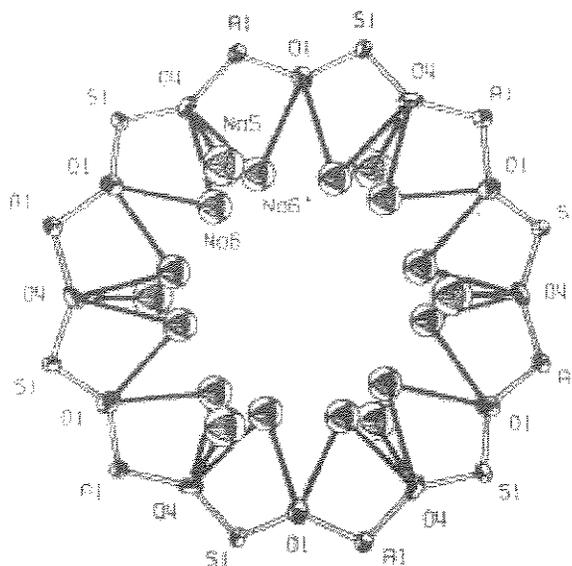


Figura 5.3: Posição dos sítios cristalográficos de tipo III.

5.2.2 Desdobramento dos Sítios I

Um outro ponto a analisar nas funções de distribuição é a ocorrência de um deslocamento dos cátions do tipo I em relação ao centro do prisma hexagonal. Na figura 5.2b, temos um desdobramento da banda esperada a $2,0\text{\AA}$ dos sítios cristalográficos Na_2 referente a cátions do tipo I. Este desdobramento nos indica uma divisão do sítio cristalográfico I com deslocamentos simétricos de aproximadamente $0,5\text{\AA}$ na direção $[111]$. Tais deslocamentos de cátions do tipo I em relação ao centro do prisma hexagonal têm sido descritos também em simulações de dinâmica molecular por Auerbach e Jaramillo [14]. Nessas simulações, os sódios Na_I não estão localizados no centro do prisma hexagonal, mas deslocados cerca de $0,6\text{\AA}$. Este deslocamento tem sido observado experimentalmente por Engelhardt através de ^{23}Na NMR e confirmado por difração de raio-X síncroton para Zn em zeólita X.

5.2.3 Efeito da Temperatura

A partir da largura dos picos dessas funções, é possível analisar o quanto as posições dos cátions variam em relação a posição determinada experimentalmente. Aumentando a temperatura da simulação para 600K, verificamos um alargamento das bandas indicando uma maior mobilidade dos cátions ao redor dos sítios cristalográficos.

Outra alteração observada com o aumento da temperatura é a presença de cátions na posição cristalográfica I' (Na_3). A ausência de picos na região próxima a 2Å do centro do prisma hexagonal, Na_1 (figura 5.2a), sugere que as posições cristalográficas I' estão desocupadas a 298K, estando os cátions do prisma hexagonal somente nas posições I. Por outro lado, quando a temperatura é elevada a 600K, aparece uma pequena banda na região de $2,0\text{Å}$ do centro do prisma hexagonal indicando que nesta temperatura ocorre ocupação do sítio I'. Como os cátions presentes nos sítios I e I' interagem com os mesmos átomos de oxigênio, é improvável, por considerações eletrostáticas, que os sítios I e I' estejam simultaneamente ocupados [1]. No entanto, é esperado que ocorra ocupação simultânea de dois sítios I' com o sítio I desocupado. Esse estado tem sido identificado como metaestável (mínimo local na superfície de energia potencial do sistema) e observado em várias configurações geradas por simulações de Monte Carlo [24].

5.2.4 Ocupação dos Sítios Cristalográficos

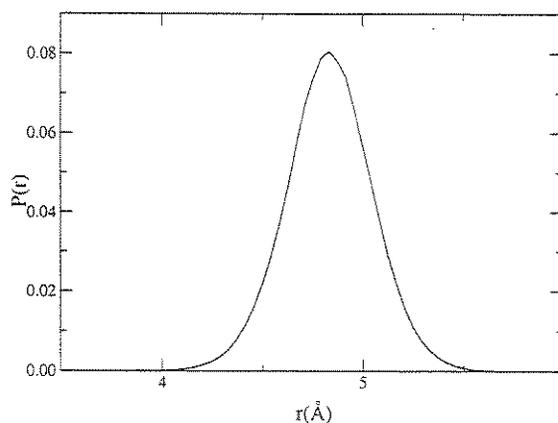
Utilizando o critério definido no item 5.2.1, calculamos a ocupação de cada tipo de sítio em nossas simulações. Na tabela 5.3, podemos observar que a ocupação ao redor do centro do prisma hexagonal calculada por simulação é inferior ao valor experimental. Consequentemente, há uma maior quantidade de cátions no interior da cavidade α .

Se levarmos em conta que há apenas 16 prismas hexagonais, a ocupação dos sítios I e I' por 32 cátions significa que todos os prismas hexagonais estão duplamente ocupados. Ou seja, ou ocorre a ocupação simultânea de sítios I e I' ou o sítio I está sempre desocupado.

Tabela 5.3: Ocupação dos diferentes tipos de sítios.

	Experimental		nossa DM
	$\text{Na}_{88}[\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}]$ [6]	$\text{Na}_{92}[\text{Si}_{100}\text{Al}_{92}\text{O}_{384}]$ [25]	$\text{Na}_{96}[\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}]$
I e I'	32	29	16
II	31	35	32
III, III', III''	30	27	48

Em nossas simulações a 298 K, os sítios I' estão desocupados e cada um dos 16 cátions classificados como sendo do tipo I/I' estão próximos ao centro dos 16 diferentes prismas hexagonais (sítios I), havendo apenas o deslocamento mencionado na análise da seção 5.2.1. Por outro lado, nas simulações a 600 K, um dos prismas hexagonais encontra-se totalmente desocupado e um dos outros 15 prismas está duplamente ocupado. A distribuição de distância entre os cátions que ocupam simultaneamente um mesmo prisma hexagonal (figura 5.4) indica separações entre os cátions equivalentes às distâncias entre os dois sítios I' Na_3 (4,8 Å). Embora as distâncias entre o sítio I e o par de sítios I' (Na_2 e Na_3) sejam de 2,0 e 2,4 Å, a distância entre dois cátions na região desses sítios não é inferior a 4,0 Å. Portanto, como esperado, não é observada a ocupação simultânea de sítios I e I'.

**Figura 5.4:** Distribuição de distância entre cátions que ocupam simultaneamente o prisma hexagonal que conecta duas cavidades β .

Há interesse em se conhecer a escala de tempo associada a esse estado metaestável, pois

acredita-se que uma alteração dessa configuração seja pouco provável. Tem sido sugerido que para um dos cátions I' se mover em direção ao sítio I seria necessário que o outro cátion I' se deslocasse. No entanto, o deslocamento desse cation I' é dificultado pela existência do cátion na posição II [24]. A fim de verificarmos tal hipótese, analisamos os tempos característicos de residência dos cátions nos sítios cristalográficos. Esses tempos são calculados através da função de probabilidade de Impey [26, 27],

$$\frac{n_{i^*}(t)}{n_0} = \left\langle \sum_{j=1}^N P_j(t, t_n; t^*) \right\rangle_{t_0} \quad (5.1)$$

$P_j(t, t_n; t^*)$ tem valor 1 se o cátion j permanece no sítio cristalográfico durante o intervalo de tempo decorrido de t a $t + t_n$ e, em momento algum desse intervalo, deixa o sítio por um intervalo de tempo contínuo superior a t^* (tempo de intermissão). Em qualquer outra circunstância, P_j é zero.

Essa função é então ajustada por funções multiexponenciais, $\sum_i a_i * \exp(-t/t_i)$, onde t_i é o tempo característico de residência.

A 298 K os cátions do tipo I deixam o sítio cristalográfico por alguns momentos em duas trajetórias. No entanto, a 600 K, não ocorre a saída de nenhum cátion classificado com I/I' do prisma hexagonal em que se encontra. Em ambas as temperaturas, os cátions classificados como tipo II também permanecem próximos ao mesmo sítio cristalográfico durante todo o tempo simulado (2,5 ns). Sendo assim, nossas simulações indicam que as saídas momentâneas dos cátions de tipo I, a 298 K, não estão associadas às alterações nas posições cristalográficas do tipo II.

Em relação aos sítios cristalográficos do tipo III, temos que, a 298 K, 48 dos 96 conjuntos de sítios do tipo III (5, 6 e 6', vide figura 5.3) existentes estão sempre ocupados. Sendo que há apenas 48 cátions do tipo III, cada conjunto nunca está duplamente ocupado. Trocas momentâneas são observadas entre conjuntos vizinhos com o rápido retorno do cátion para o conjunto inicial. Por outro lado, a 600 K, os cátions do tipo III trocam de conjunto de sítios

crystalográficos frequentemente. A determinação dos tempos característicos de residência nas vizinhanças de cada conjunto (figura 5.5) indica a ocorrência de duas situações distintas. Uma com duração longa (91 ps), possivelmente relacionada à ocupação de um conjunto de sítios do tipo III estando os vizinhos desocupados, e um tempo mais curto (4,7 ps), que pode estar relacionado com a ocupação de um conjunto de sítios III com um dos vizinhos ocupado.

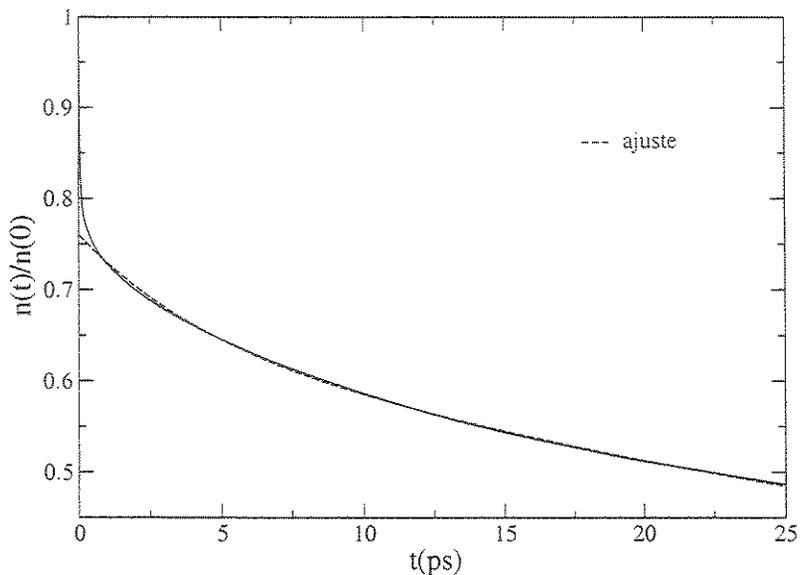


Figura 5.5: Função de probabilidade $\frac{n_{t^+}(t)}{n_0}$ para cátions do tipo III e o respectivo ajuste biexponencial ($a=0,6364$; $t=91,3402$; $a_2=0,1237$; $t_2=4,6956$)

5.2.5 Comparação de distâncias entre Na^+ e oxigênios da estrutura zeolítica

Na maioria dos trabalhos experimentais de determinação da estrutura zeolítica, são apresentadas tabelas de distâncias interatômicas. Para nos certificarmos que as distâncias entre os cátions sódio e os oxigênios da estrutura zeolítica em nossas simulações correspondem às distâncias experimentais, calculamos as funções de distribuição de pares entre os cátions sódio e cada um dos tipos de oxigênio da estrutura (figura 5.6).

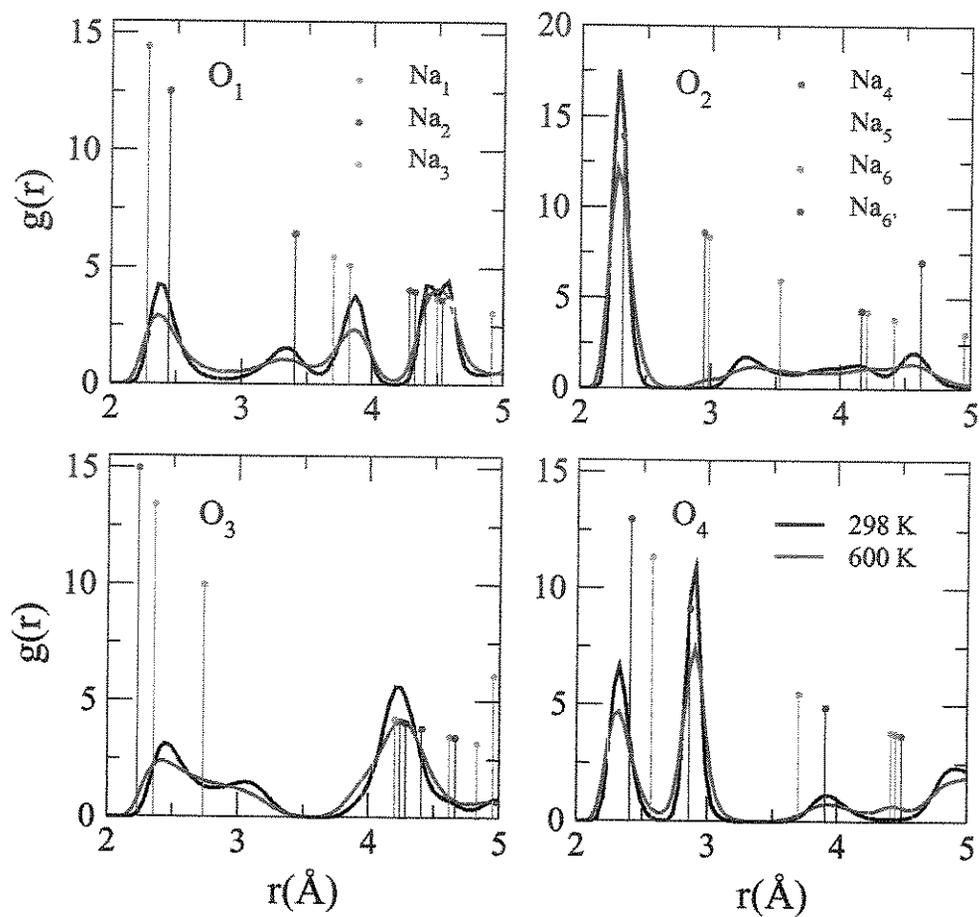


Figura 5.6: Funções de distribuição de cátions sódio ao redor dos diferentes tipo de oxigênio da estrutura zeolítica. Simulações à 298 K: linha preta; simulações à 600 K: linha vermelha. Pontos coloridos são referentes a estrutura cristalográfica [6] com todas as posições catiônicas experimentais preenchidas (situação fictícia que requer 400 cátions).

A comparação com os picos para a estrutura experimental totalmente ocupada [6] (situação fictícia) nos permite atribuir as bandas das distribuições simuladas. Na tabela 5.4 podemos observar que nossos resultados são concordantes com os resultados experimentais. Nessas distribuições podemos observar reflexos das ocupações dos sítios cristalográficos descritas nas seções anteriores. Como por exemplo, a distribuição ao redor dos sítios O_2 é praticamente nula próximo de 3 \AA , onde era esperado haver cátions I' (Na_2 e Na_3). A 600 K , com a ocupação de um dos 16 prismas hexagonais por 2 cátions I' , essa distribuição apresenta um pequeno ombro nessa região. O mesmo ocorre próximo a $4,5 \text{ \AA}$ do sítio O_4 .

Tabela 5.4: Distâncias (\AA) entre os cátions Na^+ e os diferentes tipos oxigênio da estrutura zeolítica.

	DM	$Na_{88}[Si_{104}Al_{88}O_{384}]$ [6]	$Na_{92}[Si_{100}Al_{92}O_{384}]$ [25]
$Na_I - O_2$	3,27	3,55 (I) / 2,94 (I')	2,93 (I')
$Na_I - O_3$	2,45 / 3,08	2,75 (I) / 2,24 / 2,3 (I')	2,26 (I')
$Na_{II} - O_2$	2,29	2,34	2,35
$Na_{II} - O_4$	2,90	2,89	2,88
$Na_{III} - O_1$	2,39	2,8 / 2,4	2,44
$Na_{III} - O_4$	2,32	2,2 / 2,4 / 2,6	2,5 / 2,33

Da mesma forma, também podemos observar o desdobramento do sítio I na distribuição de cátions ao redor dos sítios O_3 . Onde deveria haver apenas uma banda centrada em $2,75 \text{ \AA}$, temos duas bandas deslocadas para $\pm 0,3 \text{ \AA}$. Por outro lado, na distribuição ao redor dos sítios O_1 essa característica não é observada porque ambos os sítios resultantes do desdobramento do sítio I se encontram à mesma distância dos O_1 , ocasionando apenas um leve afastamento da banda referente a esses sítios em relação ao esperado.

5.2.6 Atribuição das bandas do espectro IV

Em estudos de dinâmica molecular, o movimento molecular translacional pode ser estudado através da função de correlação temporal de velocidades definida por [28–30]

$$FVC(t) = \frac{\langle v_j(t_0) \cdot v_j(t_0 + t) \rangle}{\langle |v_j(t_0)|^2 \rangle} \quad , \quad (5.2)$$

onde $v_j(t)$ é o vetor velocidade de um sítio j da molécula no instante t . O sítio j pode ser o centro de massa ou qualquer um dos átomos da molécula. A taxa de decaimento e a maneira com a qual esta função decai dependem essencialmente das propriedades inerciais da molécula, da temperatura e do campo de forças atuando sobre ela.

Através da transformada de Fourier da FCV é possível estimar as frequências características dos modos translacionais. Essas frequências aparecem como bandas de dipolo induzido em diversas medidas espectroscópicas, inclusive no espectro de absorção no infravermelho longínquo e no espalhamento Raman de luz não-polarizada [30, 31]. A espectroscopia no infravermelho distante é extremamente sensível a posição dos cátions em zeolitas faujasitas e tem sido utilizada para localizar cátions não identificados previamente por técnicas de difração de raios-X [1]. Com o critério para classificação de cátions que estabelecemos, é possível determinar funções de correlação de velocidades específicas para cada tipo de sítio (Figura 5.7) e, com as transformadas de Fourier dessas funções, tentar atribuir as bandas observadas no espectro.

As funções de correlação de velocidades apresentam características relacionadas com o grau de localização dos cátions com respeito aos sítios cristalográficos. Os cátions localizados em sítios do tipo II apresentam movimentos oscilatórios intensos característicos de um íon confinado em uma determinada região. Por outro lado, a função de correlação de velocidades dos cátions localizados em sítios do tipo III decaem mais lentamente e os movimentos oscilatórios são bem menos acentuados devido a esses íons não estarem tão presos à estrutura zeolítica. Os cátions localizados em sítios do tipo I e I' apresentam um comportamento intermediário.

Dados experimentais [1, 2] atribuem duas bandas em regiões abaixo de 120 cm^{-1} a cátions localizados nos sítios III e I' (figura 5.8). Uma banda de frequência mais alta ($\approx 180 \text{ cm}^{-1}$) é atribuída ao sítio II, sendo o ombro referente ao sítio I. Bandas na região acima de 250

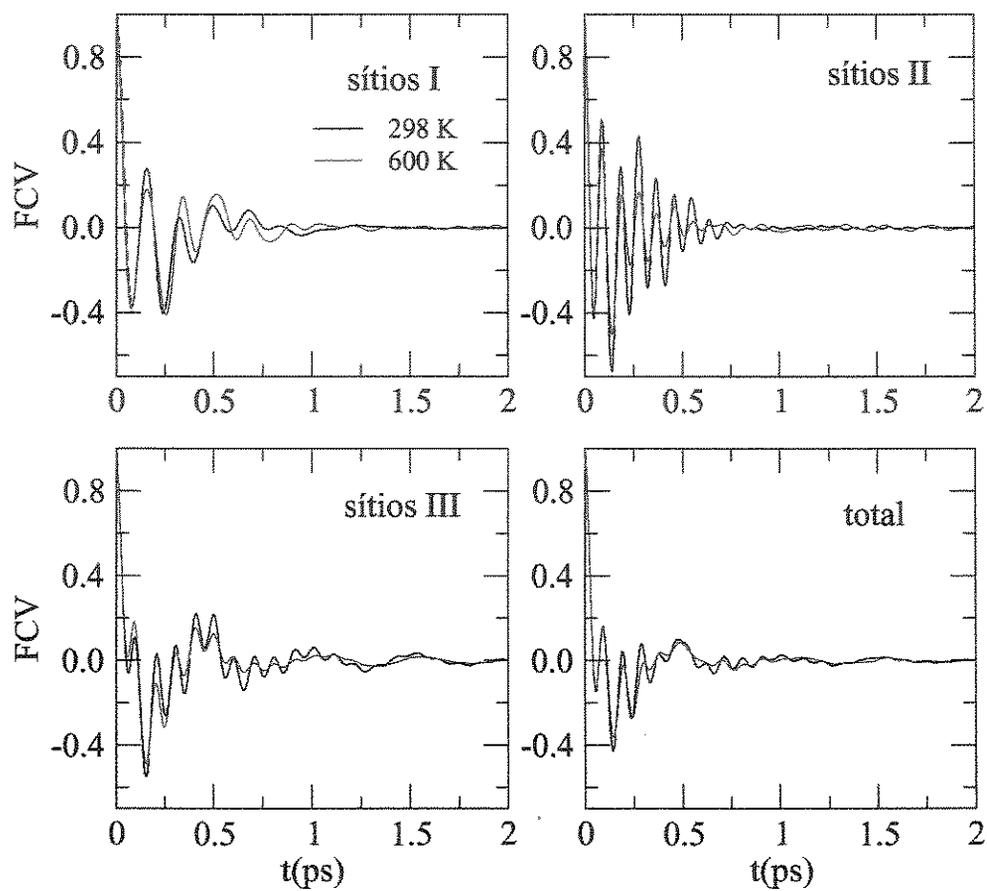


Figura 5.7: Funções de correlação de velocidades dos cátions sódio total e específicas para cada tipo de cátion.

cm^{-1} normalmente são atribuídas a vibrações da estrutura zeolítica.

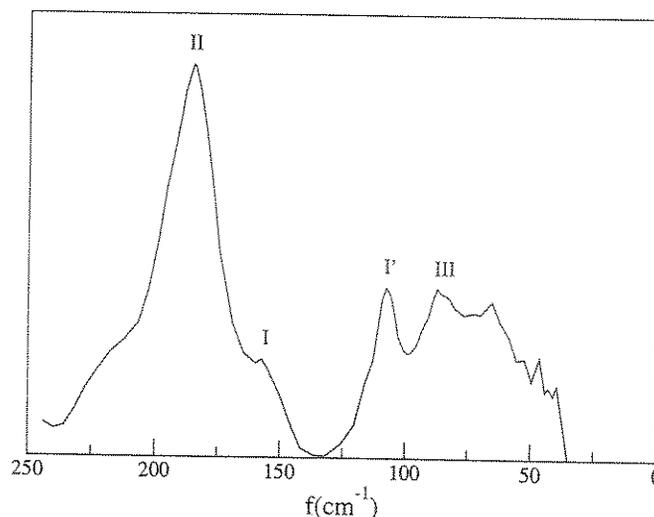


Figura 5.8: Espectro de IV experimental para a zeólita faujaista com $\text{Si}/\text{Al} = 1,25$ [2] e atribuição das bandas.

Foram obtidos espectros de simulações a 298 e 600 K para a FCV(t) de todos os cátions Na^+ , bem como para cátions de cada tipo específico (figura 5.9). Em geral, os espectros da FCV(t) obtidos são deslocados para frequências mais altas devido a matriz zeolítica ser rígida. A flexibilidade da estrutura da zeólita amortece a vibração dos cátions reduzindo as frequências observadas. No entanto, a forma é similar, o que nos permite compararmos a atribuição das bandas.

Como a ocupação dos sítios III simulada é maior que a experimental, a intensidade das bandas referentes a esses sítios está ampliada no espectro simulado. Por outro lado, devido a ocupação dos sítios I simulada ser menor que a experimental, a intensidade de suas bandas é reduzida. Se a ocupação simulada fosse mais próximo do experimental, teríamos uma banda mais intensa em 200 cm^{-1} com redução das intensidades das bandas em frequências mais baixas. Isto faria com que esta região do espectro simulado se tornasse mais semelhante ao espectro experimental na região de frequência abaixo de 120 cm^{-1} . Além disso, haveria uma redução da banda localizada entre $300 - 350 \text{ cm}^{-1}$ tornando-a um ombro da banda em $\sim 370 \text{ cm}^{-1}$ que, desta forma, ficaria similar a banda em 180 cm^{-1} do espectro experimental.

Apesar da semelhança na forma dos espectros simulado e experimental, a transformada de fourier para cada espécie de sítio cristalográfico sugere que o ombro na banda em ~ 180 cm^{-1} seria referente a sítios do tipo III e não do tipo I como atribuído experimentalmente. E, embora a banda entre 75 – 100 cm^{-1} tenha uma contribuição importante dos sítios III, as simulações sugerem que essa banda também sofre influência dos sítios de tipo I e II.

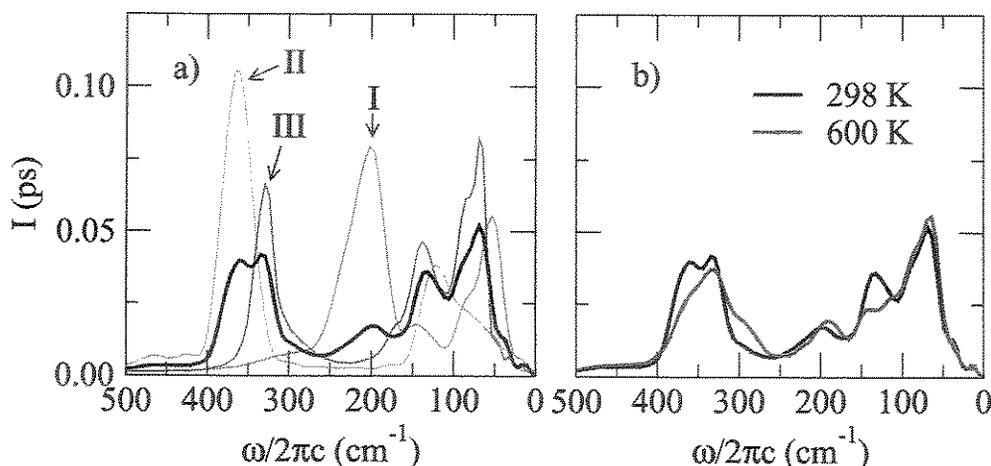


Figura 5.9: Transformada de Fourier das funções de correlação de velocidades dos cátions sódios. a) FCV(t) de todos os cátions sódio e de cada tipo de sítio cristalográfico separadamente. Linha verde: cátions localizados em sítios do tipo I/I'; linha laranja: cátions localizados nos sítios do tipo II; linha azul: cátions em sítios do tipo III; linha sólida grossa: todos os cátions. (b) Efeito da temperatura no espectro simulado. Linha preta: simulação à 298 K; linha vermelha: simulação à 600 K.

5.2.7 Função de Correlação da Corrente Iônica

Embora bastante ilustrativos, os espectros de frequência das correlações de velocidade dos cátions discutidos na seção anterior podem ser apenas aproximadamente comparados aos espectros de absorção da radiação IVL. Os espectros de absorção na realidade estão relacionados às flutuações coletivas da polarização do sistema e não à autocorrelação de velocidades. Desta forma, é importante estudar as flutuações coletivas a fim de verificarmos se a utilização das FCV(t) é justificável para atribuição das bandas.

A resposta de um sistema molecular à aplicação de um campo elétrico oscilante é frequentemente descrita pela função de resposta dielétrica, $\epsilon(w)$, definida por

$$P(w) = \epsilon_0 (\epsilon(w) - 1) E(w) \quad , \quad (5.3)$$

onde E é o campo elétrico aplicado, de frequência angular w ; ϵ_0 é a permissividade do vácuo e $P(w)$ é a densidade de polarização oscilante (momento de dipolo por unidade de volume) induzida pelo campo externo [32].

Para sistemas iônicos, a resposta do sistema ao campo elétrico aplicado é descrita em termos da densidade de corrente de carga ($J(w)$) e da condutividade dependente da frequência ($\sigma(w)$) ao invés de momento de dipolo e resposta dielétrica [32–37]

$$J(w) = \sigma(w)E(w) \quad (5.4)$$

$$\sigma(w) = -i2\pi w\epsilon_0\epsilon(w) \quad . \quad (5.5)$$

A condutividade dependente da frequência contém basicamente a mesma informação que a função de resposta dielétrica, apenas enfatiza diferentes fatores da resposta. O processo físico na condutividade é o transporte de cargas enquanto que na resposta dielétrica trata-se da polarização dipolar ou multipolar do sistema.

No modelo iônico mais simples, o espectro de absorção no IV é causado pela flutuação da polarização associada ao movimento das cargas iônicas e é proporcional à parte real do espectro de condutividade

$$\alpha(w) = \frac{4\pi}{3Vk_B T} \text{Re} \langle J \cdot J \rangle_w \quad , \quad (5.6)$$

onde

$$\langle J \cdot J \rangle_w = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle J(t) \cdot J(0) \rangle \quad (5.7)$$

e $J(t)$ é a corrente de cargas

$$J(t) = \sum_{i=1}^N q_i v_i(t) \quad . \quad (5.8)$$

A equação 5.6 é originada da relação entre o coeficiente de absorção (α) e a parte imaginária da função dielétrica ($\text{Im } \varepsilon(\omega)$). A expressão para a função dielétrica de um fluido carregado desprezando-se os dipolos induzidos é dada por [34, 36]

$$\alpha(\omega) \simeq \omega \text{Im}(\varepsilon(\omega)) \quad (5.9)$$

$$\varepsilon(\omega) - 1 = \frac{4\pi}{3Vk_B T} \left\{ \langle M(0)^2 \rangle + i\omega \langle M \cdot M \rangle_w + 2 \langle M \cdot J \rangle_w + \frac{i}{\omega} \langle J \cdot J \rangle_w \right\} \quad , (5.10)$$

onde $M(t) = \sum \mu_i(t)$ é o dipolo coletivo do sistema no instante t .

Em relação a função de correlação de velocidades apresentada na seção anterior, a função de correlação da corrente iônica inclui a correlação entre os movimentos de diferentes cátions sódio. Além dos termos $v_j(0) \cdot v_j(t)$ presente na FCV, a função $\langle J(t) \cdot J(0) \rangle$ inclui também os termos cruzados que envolvem velocidades de diferentes cátions, $v_j(0) \cdot v_i(t)$. A inclusão dessa correlação tem pouca influência na função de correlação para os sistemas estudados, conforme mostram os resultados da figura 5.10.

Nas transformadas de Fourier, as intensidades das bandas não são alteradas de forma significativa e as hipóteses sugeridas anteriormente para a transformada de Fourier da FCV continuam válidas. A principal diferença é na região em 100 cm^{-1} a 150 cm^{-1} , especialmente a 298 K. A inclusão dos termos cruzados afeta as bandas compostas por contribuições de sítios de tipos diferentes, conforme visto na seção 5.2.6.

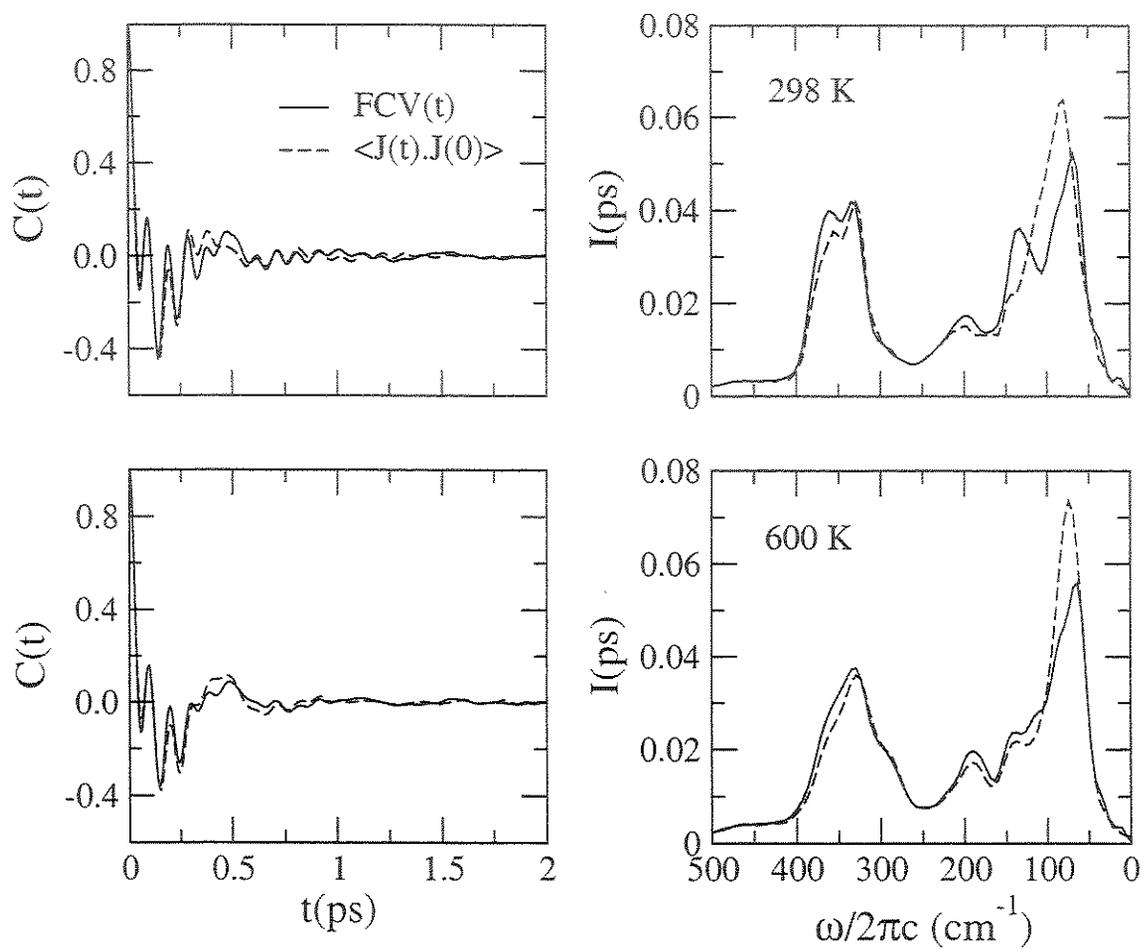


Figura 5.10: Funções de correlação e respectivas transformadas de Fourier. Linha sólida: função de correlação de velocidades; linha tracejada: função de correlação da corrente iônica. Painéis superiores: simulações à 298 K; painéis inferiores: simulação à 600 K.

5.3 Conclusões

Foram realizadas simulações de dinâmica molecular visando mapear as posições catiônicas e estudar as características de cada tipo de sítio cristalográfico.

Nesse estudo desenvolvemos um novo campo de força para a estrutura zeolítica através de cálculos *ab initio* levando em conta todos os diferentes tipo de átomos do retículo zeolítico. Embora os cátions sejam completamente livres para se movimentarem, esse modelo reproduz as distâncias experimentais entre os cátions e os oxigênios do retículo fixo.

Através de funções de distribuição de pares entre os cátions e todas as posições catiônicas experimentais, definimos critérios para classificação dos cátions de acordo com sua localização em relação a estrutura zeolítica. Além de auxiliar na determinação do critério de classificação, essa análise forneceu informações em relação a amplitude dos movimentos dos cátions ao redor de cada tipo de sítio cristalográfico.

O estudo em diferentes temperaturas indicou um aumento na mobilidade dos cátions, principalmente do tipo III. Na temperatura ambiente, os cátions praticamente não mudam de sítio cristalográfico. A 600K, os cátions do tipo III passam a apresentar tempos de residência diferenciados dependendo se os conjuntos de sítios III vizinhos estão ocupados ou desocupados.

Utilizando o critério de classificação, foi possível determinar funções de correlação de velocidades específicas para cada tipo de sítio. Essas funções apresentam características relacionadas com a intensidade da interação entre o cátion em um determinado sítio e o retículo zeolítico ($II > I/I' > III$). Embora o espectro dessas funções esteja deslocado para frequências elevadas devido a matriz zeolítica ser rígida, foi possível uma comparação qualitativa com o espectro IVL experimental. O espectro simulado sugere que o ombro na banda em $\sim 180 \text{ cm}^{-1}$ é referente a sítios do tipo III, o que discorda da atribuição experimental a sítios do tipo I.

As análises de espectros em termos da FCV(t), menos dispendiosas em termos de tempo

de CPU, são relativamente seguras para interpretação dos espectros IVL aqui apresentados. A inclusão da correlação entre o movimento de diferentes cátions pela função de correlação da corrente iônica resultou apenas em pequenas alterações de intensidades. Semelhantes resultados devem ser obtidos para outros sistemas com cátions monovalentes. No entanto, alterações importantes podem ocorrer em sistemas que possuam cátions di- ou tri-valentes.

Referências Bibliográficas

- [1] Baker, M. D.; Godber, J.; Ozin, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3033-3043.
- [2] Baker, M. D.; Ozin, G. A.; Godber, J. *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **1985**, *27*, 591-651.
- [3] Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations*; Dover: New York, 1980.
- [4] Catlow, C. R. A. Zeolites: Structure, Synthesis and Properties - An Introduction. In *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*; Catlow, C. R. A., Ed.; Academic Press: London, 1992.
- [5] Broussard, L.; Shoemaker, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1041-1051.
- [6] Olson, D. H. *Zeolites* **1995**, *15*, 439-443.
- [7] Sauer, J. Quantum Mechanical Studies of Zeolites. In *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*; Catlow, C. R. A., Ed.; Academic Press: London, 1992.
- [8] Shin, J. M.; No, K. T.; Jhon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4533-4540.
- [9] Demontis, P.; Yashonath, S.; Klein, M. L. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5016-5019.
- [10] Moon, G. K.; Choi, S. G.; Kim, H. S.; Lee, S. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, *13*, 317-324.
- [11] Lee, S. H.; Moon, G. K.; Choi, S. G.; Kim, H. S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1561-1569.
- [12] Klein, H.; Kirschhock, C.; Fuess, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12345-12360.
- [13] Klein, H.; Fuess, H.; Schrimpf, G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11101-11112.
- [14] Jaramillo, E.; Auerbach, S. M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9589-9594.

- [15] Auerbach, S. M.; Henson, N. J.; Cheetham, A. K.; Metiu, H. I. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10600-10608.
- [16] Kramer, G. J.; Farragher, N. P.; van Beest, B. W. H.; van Santen, R. A. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 5068-5080.
- [17] Saunders, V. R.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Causa, M.; Harrison, N. M.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M. *CRYSTAL98,1.0*; University of Turin: Torino, Itália, 1998.
- [18] Treacy, M. M. J.; Higgins, J. B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*; Structure Commission of the International Zeolite Association: London, 2001.
- [19] Frisch, M. J. *et al. Gaussian 98, Revision A.7*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1998.
- [20] Baekelandt, B. G.; Mortier, W. J.; Schoonheydt, R. A. Structural Chemistry of Zeolites: Solid State Electronegativity and Sensitivity Analysis. In *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*; Catlow, C. R. A., Ed.; Academic Press: London, 1992.
- [21] Kieselv, A. V.; Du, P. Q. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1981**, *77*, 17-32.
- [22] Bezus, A. G.; Kieselv, A. V.; Lopatkin, A. A.; Du, P. Q. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1978**, *74*, 367-379.
- [23] Fitch, A. N.; Jovic, H.; Renouprez, A. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1311-1318.
- [24] Buttefey, S.; Boutin, A.; Mellot-Draznieks, C.; Fuchs, A. H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9569-9575.
- [25] Zhu, L.; Seff, K. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9512-9518.
- [26] Impey, R. W. Computer Simulation of Water and Ionic Solutions: What Can We Learn?. In *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, Vol. Course XCVII; di Fisisica, S. I., Ed.; Oxford: Bologna-Italia, 1986.
- [27] Impey, R. W.; Madden, P. A.; McDonald, I. R. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 5071.
- [28] Landanyi, B. M.; Skaf, M. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1993**, *44*, 335.

- [29] Rahman, A.; Stillinger, F. H. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*,.
- [30] Madden, P. A. Simulation of Properties of Spectroscopic Interest. In *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, Vol. Course XCVII; di Fisica, S. I., Ed.; Oxford: Bologna-Italia, 1986.
- [31] Hansen, J. P.; McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids*; Academic Press: , 2nd ed.; 1990.
- [32] Gray-Weale, A.; Madden, P. A.; Wilson, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6782-6787.
- [33] Berens, P. H.; Wilson, K. R. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 4872-4882.
- [34] Caillol, J. M.; Levesque, D.; Weis, J. J. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 5555-5566.
- [35] Smirnov, K. S.; Bougeard, D. *J. Mol. Struct.* **1995**, *348*, 155-158.
- [36] Wilson, M.; Madden, P. A.; Hemmati, M.; Angell, C. A. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 4023-4026.
- [37] Loffler, G.; Schreiber, H.; Steinhauser, O. *J. Mol. Biol.* **1997**, *270*, 520-534.

Capítulo 6

Cumarina 480 na Zeolita NaX

A fotofísica e fotoquímica de moléculas orgânicas mudam consideravelmente quando encapsuladas em uma zeólita [1]. O tamanho dos microporos e a localização das cavidades podem ser ajustadas para que somente um tipo de espécie molecular possa atingir os sítios ativos. Em zeolitas sólidas praticamente não há moléculas de solvente incluídas em suas cavidades. Os únicos componentes móveis são a molécula-prova e os cátions. Estudos de RMN indicam que a movimentação da C480 dentro da zeolita é influenciada pelo campo elétrico criado pelos íons da zeolita. Sendo assim, o dipolo criado por uma excitação óptica da molécula-prova será solvatado pelos íons. Como as moléculas encapsuladas na zeolita faujasita passam de uma cavidade para outra numa escala de tempo de nanosegundos e a dinâmica de solvatação de sais fundidos também é dessa ordem de grandeza [1], é difícil interpretar a lenta dinâmica de solvatação (8 ns) observada para a C480 no interior da zeolita 13X desidratada [2]. Desta forma, esta dinâmica tem sido qualitativamente atribuída ao movimento da molécula-prova e dos íons sódio presentes na zeolita [2].

O decaimento da função resposta de solvatação experimental ($C(t)$) é multi-exponencial e contém um componente lento. Este decaimento multi-exponencial sugere o envolvimento de mais de um tipo de mecanismo de relaxação. O deslocamento de Stokes observado é de 1238 cm^{-1} , sendo a dinâmica de solvatação descrita por três componentes de tempo: 64 ps,

1,52 ns e 15,4 ns [2]. No que se segue, iremos apresentar resultados de simulação de MD com o objetivo de elucidar a nível molecular os mecanismos responsáveis pela dinâmica do desvio de Stokes nestes sistemas. Além do sistema desidratado, para o qual existem medidas experimentais disponíveis, investigamos a dinâmica de solvatação para a zeólita com dois graus distintos de hidratação.

6.1 Dados do Sistema

6.2 Solvente

Como nos sistemas anteriores, para as moléculas de água, adotamos o modelo SPC/E desenvolvido por Berendsen e colaboradores [3].

6.3 Zeólita

A zeólita foi descrita pelo modelo desenvolvido durante o estudo do mapeamento dos cátions na zeólita NaX (capítulo 5).

6.4 Cumarina C480

Para a parametrização da C480, seguimos o procedimento descrito na seção 2.1.1. Naquela seção também há uma tabela com as cargas para cada sítio dessa cumarina. O momento de dipolo do estado fundamental da C480 em solução de clorofórmio foi determinado experimentalmente por EFISH (electric-field-induced second harmonic generation) [4]. Comparado com o cálculo semi-empírico (5,73 D) de Moylan [4] nosso resultado (6,781 D) está em ótima concordância com o valor experimental de $6,98 \pm 0,01$ D.

Através de medidas de emissão eletroópticas (EOEM) foi determinado experimentalmente

um dipolo de $11,81 \pm 0,99$ D para o estado excitado da C480 [5]. Assim como para as outras cumarinas estudadas, o dipolo do estado excitado calculado para a C480 é inferior (9,441 D) ao valor experimental.

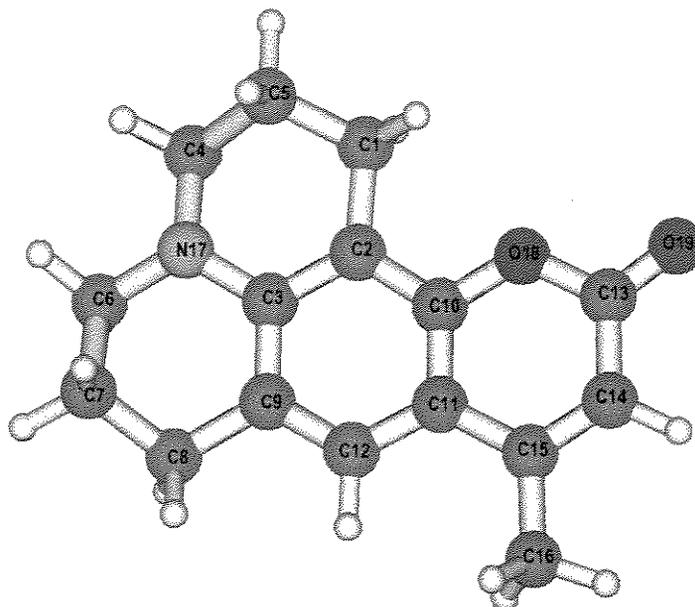


Figura 6.1: Estrutura da Cumarina 480 com a numeração dos sítios.

6.5 Simulações

Para o estudo desse sistema foi introduzida uma molécula de C480 na cavidade α da zeolita NaX desidratada utilizada nos estudos anteriores. Sendo assim, em nossas análises da C480 em zeolita 13X há uma molécula de C480 por caixa de simulação. Para verificar a possível existência de diferentes sítios de adsorção e sua influência nas propriedades dinâmicas da C480, realizamos simulações iniciadas com o centro de massa da C480 em dois locais distintos: o centro da cavidade α e o centro da janela de 12 átomos T.

No estudo dos efeitos da hidratação foram incluídas 100 e 256 moléculas de água na caixa de simulação. Diferentes dados experimentais relatam a presença de 220 — 276 moléculas

de água em zeolitas 13X completamente hidratadas [6–8]. Sendo assim, podemos considerar que em nosso sistema com 256 água a zeólita se encontra completamente hidratada.

Os resultados que serão apresentados são médias de ~ 200 trajetórias de 51 ps intercaladas por simulações de 1 ps com termalização para manter o sistema em equilíbrio. O passo de simulação utilizado é de 1 fs.

6.6 Resultados

6.6.1 Posição da Cumarina

Num estudo inicial, procuramos pelos possíveis sítios de adsorção da C480. Esse estudo consistiu em iniciar a etapa de termalização da caixa de simulação com a C480 em diferentes regiões da cavidade α : (i) centro de massa da C480 coincidindo com o centro da janela de 12 átomos T; (ii) coincidindo com o centro da cavidade α e (iii) duas posições aleatórias.

Quando iniciamos a simulação com o centro de massa da cumarina coincidindo com o centro da janela de 12 átomos T, ela permanece na região da janela durante todo o tempo simulado. Enquanto que no estado fundamental a distância média entre o centro de massa da C480 e o centro da janela é de $\sim 0,4$ Å, no estado excitado a C480 está em média a uma distância de $\sim 0,7$ Å, indicando que no estado excitado o centro de massa da C480 tende a se afastar ligeiramente do centro da janela que conecta cavidades α vizinhas (figura 6.2). Esta diferença de distância preferencial entre os estados S_0 e S_1 está relacionada às pequenas alterações da orientação da C480 em relação à estrutura zeolítica, conforme veremos abaixo.

Por outro lado, quando as simulações são iniciadas com a C480 no interior da cavidade α , tanto com o centro de massa da C480 coincidindo com o centro da cavidade quanto com o centro de massa na região entre o centro da cavidade e o centro da janela, a C480 fica numa região próxima ao centro da cavidade. Essa distribuição apresenta duas regiões (1,2 e 1,8 Å) com probabilidades aproximadamente iguais no estado fundamental, mas com preferência pela região mais próxima ao centro no estado excitado (figura 6.3).

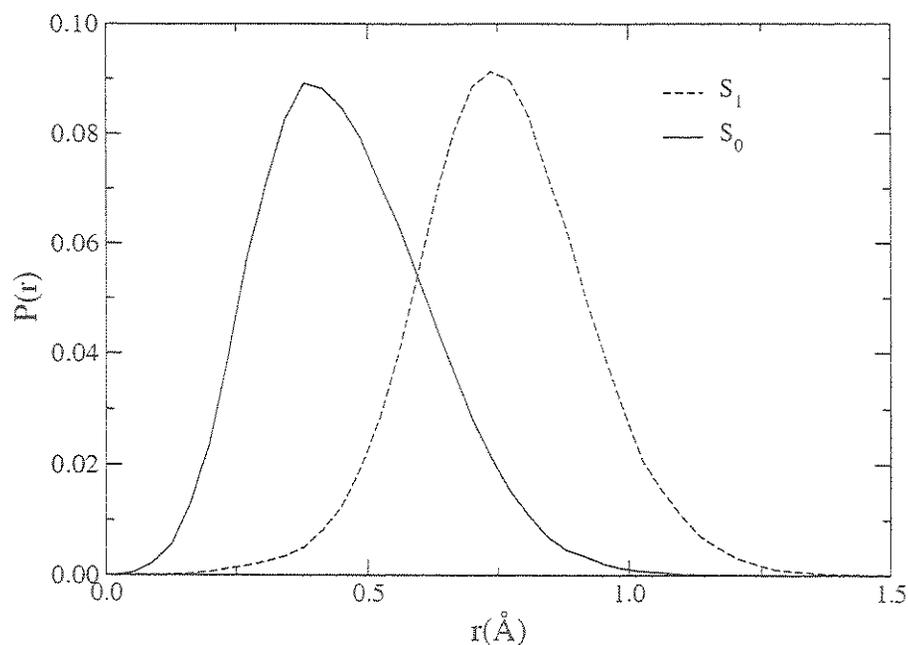


Figura 6.2: Funções de distribuição de distâncias entre o centro de massa da cumarina C480 e o centro da janela de 12 átomos T. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada.

Desta forma, podemos observar dois sítios de adsorção para a C480, um próximo à janela de 12 átomos T e outro próximo ao centro da cavidade α . Observamos também uma tendência do centro de massa da C480 no estado excitado de se afastar da estrutura zeolítica, tanto na cavidade α quanto na janela de 12 átomos T.

Analisando as funções de distribuição de pares entre os sítios da C480 com os cátions, observamos que os sítios da cumarina se afastam dos cátions após excitação. Na figura 6.4, utilizamos os sítios da C480 que se encontram mais próximos a cátions para ilustrar esse comportamento. Com o auxílio das distribuições dos diferentes sítios de oxigênio ao redor da C480, podemos identificar qual o tipo de cátion que corresponde ao primeiro pico das funções de distribuição da fig. 6.4. Sendo assim, essas funções nos auxiliam a determinar com quais tipos de cátions a C480 está interagindo e com quais sítios de sua estrutura essa interação ocorre.

Em relação às distribuições dos diferentes tipos de oxigênio da estrutura zeolítica, temos

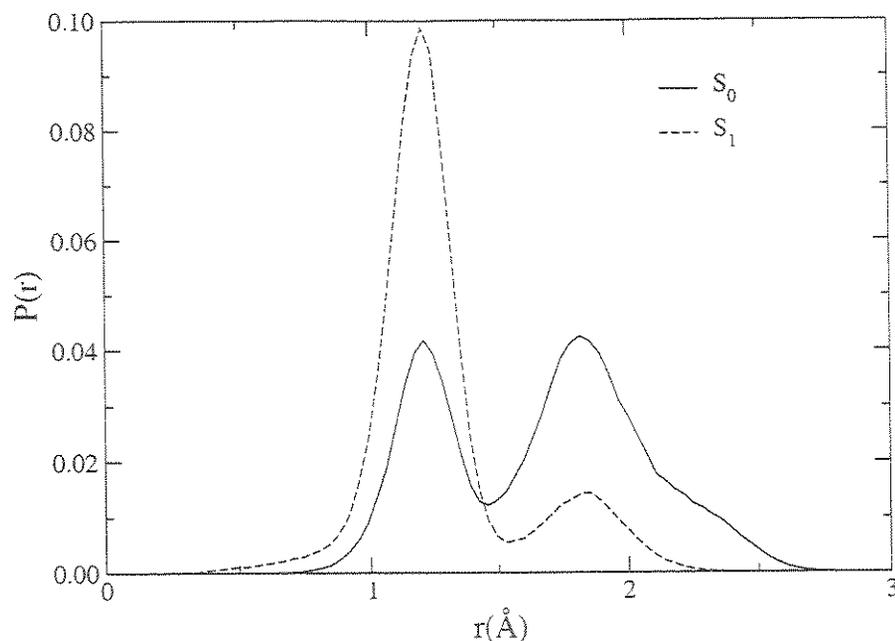


Figura 6.3: Funções de distribuição de distâncias entre o centro de massa da cumarina C480 e o centro da cavidade α . Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada.

que os sítios da C480 se aproximam mais dos oxigênios de tipo 1 (O1) e, dentre os sítios da C480, os que se encontram mais próximos são os sítios C6, C7 e C8 em uma extremidade e os sítios O19, C14 e C16 na extremidade oposta (figura 6.5). Ao contrário do esperado pela distribuição de distância do centro de massa, observamos uma leve aproximação entre esses sítios da C480 e os O1's com a excitação (figura 6.5).

Comportamento semelhante à distribuição de distância entre o centro de massa da C480 e o centro da cavidade é observada na distribuição de ângulos entre um vetor no plano do anel benzênico (C2-C12) e o vetor na direção que conecta o centro de duas janelas (figura 6.6). Nesta figura vemos que, enquanto no estado excitado a cumarina tende a se orientar de forma a alinhar o vetor no plano do anel com o vetor que conecta as duas janelas, no estado fundamental há duas orientações aproximadamente equivalentes. A diferença nessas orientações são condizentes com a diferença observada na distribuição de distâncias (figura 6.3).

É de se esperar que o tempo de reorientação da C480 após a excitação dependa da

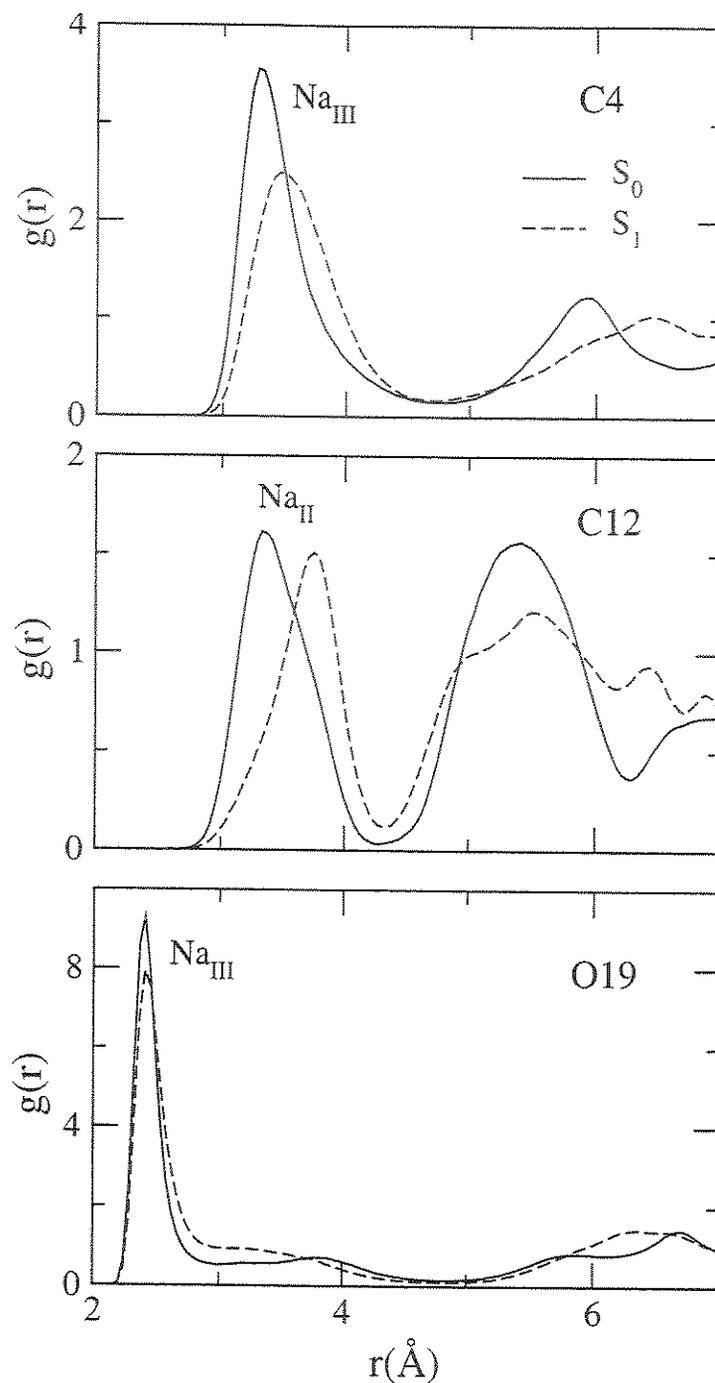


Figura 6.4: Funções de distribuição de pares entre os sítios C4, C12 e O19 da C480 e os cátions Na^+ da zeólita. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada. No estado excitado, estes sítios da cumarina tendem a se distanciar ligeiramente dos cátions Na^+ .

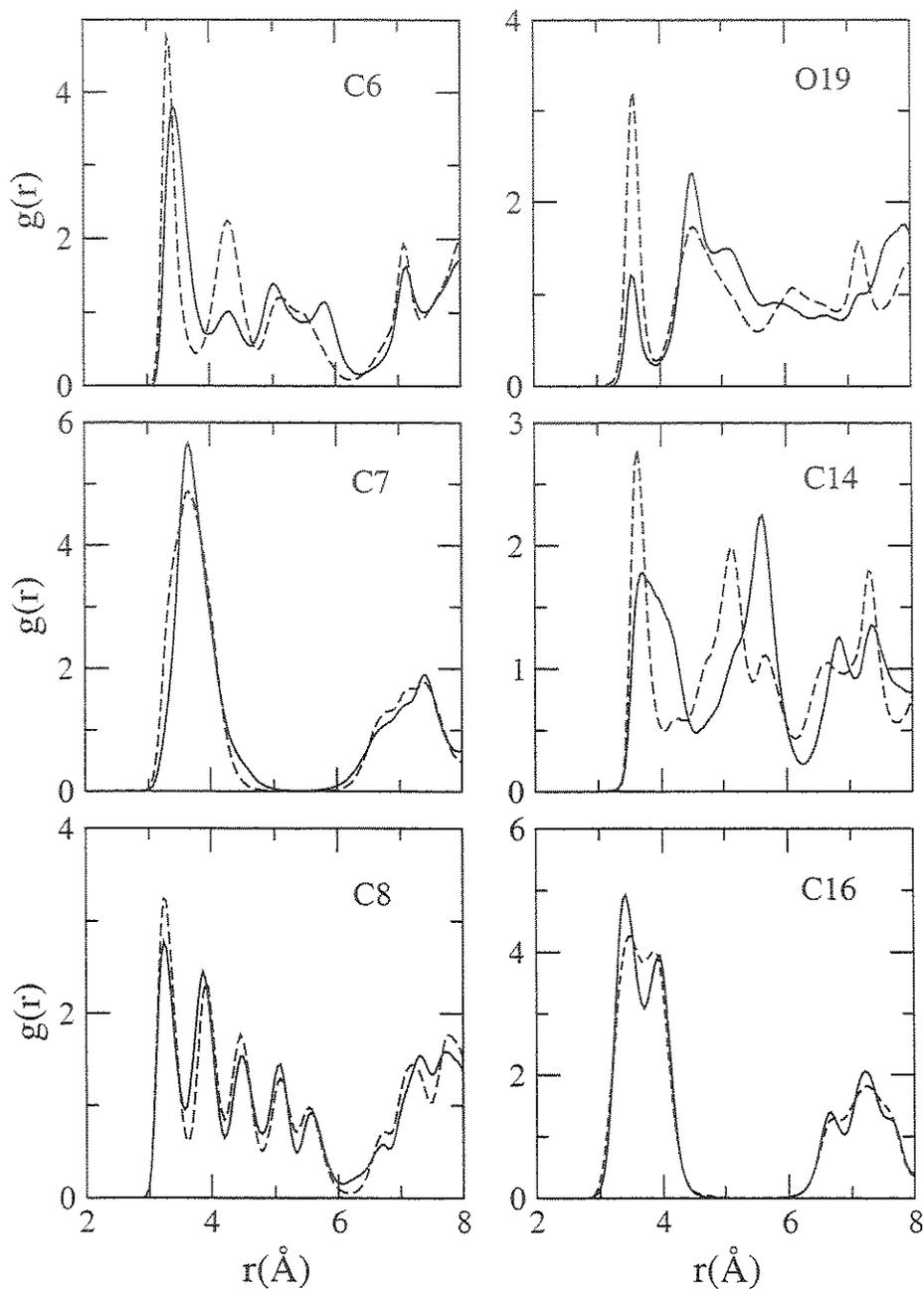


Figura 6.5: Funções de distribuição de pares entre os sítios C6, C7, C8, C14, C16 e O19 da C480 e os oxigênio O_1 da zeólita. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada. De modo geral, há uma maior correlação entre os oxigênio O_1 da matriz zeolítica e os sítios da C480 no estado excitado. Este efeito se deve, em parte, às propriedades da orientação da C480 nos estados S_0 e S_1 .

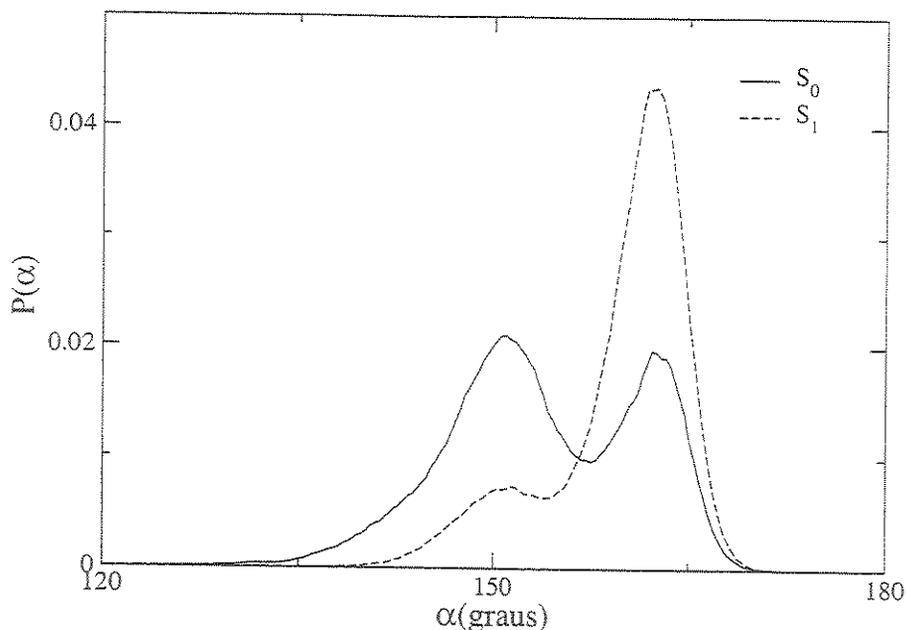


Figura 6.6: Funções de distribuição de ângulos entre o vetor no plano do anel benzênico (C2-C12) e o vetor que conecta duas janelas. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada.

orientação em que esta se encontra em $t=0$, ou seja, da orientação do estado fundamental no momento da excitação. Se nesse instante a cumarina estiver orientada a $\alpha \sim 160^\circ$, quase nenhuma ou pouca reorientação molecular será necessária para se atingir a orientação preferencial no estado excitado.

6.6.2 Dinâmica da Cumarina

O deslocamento quadrático médio (DQM) da C480 (figura 6.7) e as funções de correlação de vetores no plano e perpendicular ao plano do anel benzênico (figura 6.8) indicam dinâmicas translacionais e reorientacionais impedidas da C480 no interior da estrutura zeolítica. O efeito de confinamento é maior quando a C480 se encontra na janela de 12 átomos T, onde podem ser observadas oscilações bem delineadas no DQM e uma relaxação bem mais lenta da dinâmica reorientacional.

No interior da cavidade α temos um decaimento mais lento das funções de correlação

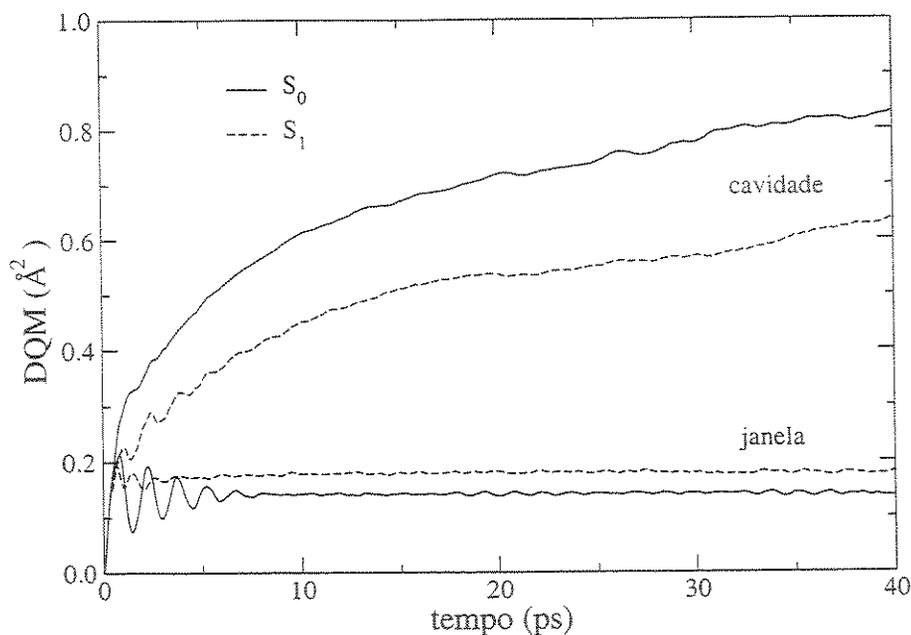


Figura 6.7: Deslocamento quadrático médio da C480 no interior da cavidade α para simulações com a C480 próxima ao centro da cavidade e na região da janela de 12 átomos T. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada.

reorientacionais do estado excitado. Por outro lado, as funções do estado excitado apresentam um decaimento em tempo curto mais acentuado quando a C480 se encontra na janela de 12 átomos T. Este comportamento é bastante consistente com o fato de que no ambiente restrito das janelas há pouco espaço para uma completa relaxação orientacional (dinâmica de difusão-rotacional mais lenta) ao mesmo tempo em que a molécula-prova experimenta torques intensos devido aos átomos da janela na vizinhança imediata (movimentos libracionais)

Estudos da dinâmica reorientacional de benzeno [9], m-xileno [9] e p-Xileno [9, 10] em zeolita Na-Y têm sido relatados, mostrando uma relaxação reorientacional anisotrópica em que a perda de correlação para vetores no plano do anel benzênico é mais rápida do que para o vetor normal ao anel aromático. Esses estudos [9, 10] sugerem que a rotação fora do plano está associada à migração de um sítio a outro e, como o tempo de residência em um determinado sítio é alto, essa rotação é mais lenta.

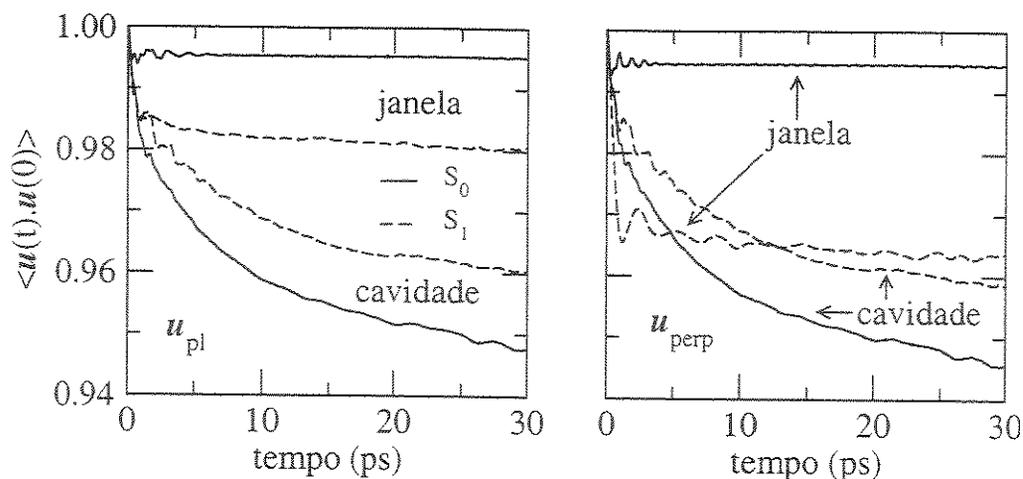


Figura 6.8: Funções de correlação temporal para vetores no plano do anel benzênico (u_{pl}) e perpendicular ao plano (u_{perp}) com a C480 próxima ao centro da cavidade e na região da janela de 12 átomos T. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada.

No entanto, devido ao tamanho da C480 e sua localização, a dinâmica reorientacional neste caso é igualmente impedida em todas as direções, sendo que ambos os vetores apresentam relaxações semelhantes (tabela 6.1). Como a C480 se encontra mais ao centro da cavidade α , não há uma alteração significativa na sua orientação quando passa de um sítio de adsorção para outro no interior da cavidade.

Tabela 6.1: Tempos de relaxação reorientacional em ns para a C480 no interior da cavidade zeolítica.

	S_0	S_1
τ_1^{pl}	2,10	5,92
τ_2^{pl}	0,68	1,79
τ_1^{perp}	2,01	5,59
τ_2^{perp}	0,65	1,68

Além disso, no presente estudo, as interações com cátions do sítio II são mais fracas devido à distância entre a C480 e esse sítio cristalográfico. Valores experimentais para a distância entre o cátion e o centro do anel aromático de benzeno, tolueno, m- e p-xileno

estão na região de 2,5 — 2,8 Å [9, 11, 12]. No entanto, no caso da C480, o anel benzênico não consegue se aproximar tanto do sítio cristalográfico II. A distância média entre o cátion do tipo II e os sítios do anel aromático é de 3,3 (C12) — 4,7 (C2) Å. É provável que a isotropia seja resultante do fato das rotações do plano aromático serem tão impedidas quanto as reorientações do plano uma vez que a estrutura da C480 tem dimensões similares à da cavidade.

Comparando o tempo de relaxação reorientacional (τ_2^{dip}) do vetor momento de dipolo da C480 (1,48 e 6,69 ns para simulações de equilíbrio no S_0 e S_1 , respectivamente) com o tempo de solvatação experimental intermediário (1,52 ns) temos um indicio de que a dinâmica de solvatação observada nesta escala de tempo pode estar associada aos movimentos reorientacionais do soluto no interior da cavidade. Novamente devemos lembrar que os tempos de relaxação aqui calculados devem ser considerados com cuidado, visto que são maiores que o tempo de simulação utilizado para obtenção das funções de correlação.¹

Como no caso dos cátions, a função de correlação de velocidades da C480 (figura 6.9) apresenta oscilações características do confinamento na estrutura zeolítica. Como esperado pelo comportamento das funções de correlação temporal dos vetores \mathbf{u}_{perp} e \mathbf{u}_{pl} , as funções de correlação de velocidades da C480, em ambos os estados eletrônicos, no interior da cavidade são similares, sendo a do estado excitado ligeiramente mais lenta (apresenta oscilações mais pronunciadas numa mesma escala de tempo). No entanto, comportamentos diferentes são observados para as funções de correlação de velocidades dos estados fundamental e excitado próximos à janela, numa clara manifestação da importância dos campos elétricos na região da janela, os quais acoplam-se naturalmente à distribuição de cargas nos estados S_0 e S_1 da cumarina.

A transformada de Fourier da função de correlação de velocidades fornece o espectro de frequências correspondente a análise vibracional obtida experimentalmente pelo espalhamento inelástico de nêutrons [13]. O espectro de frequência relacionado com o movimento

¹ver nota de rodapé 1 do capítulo 4.

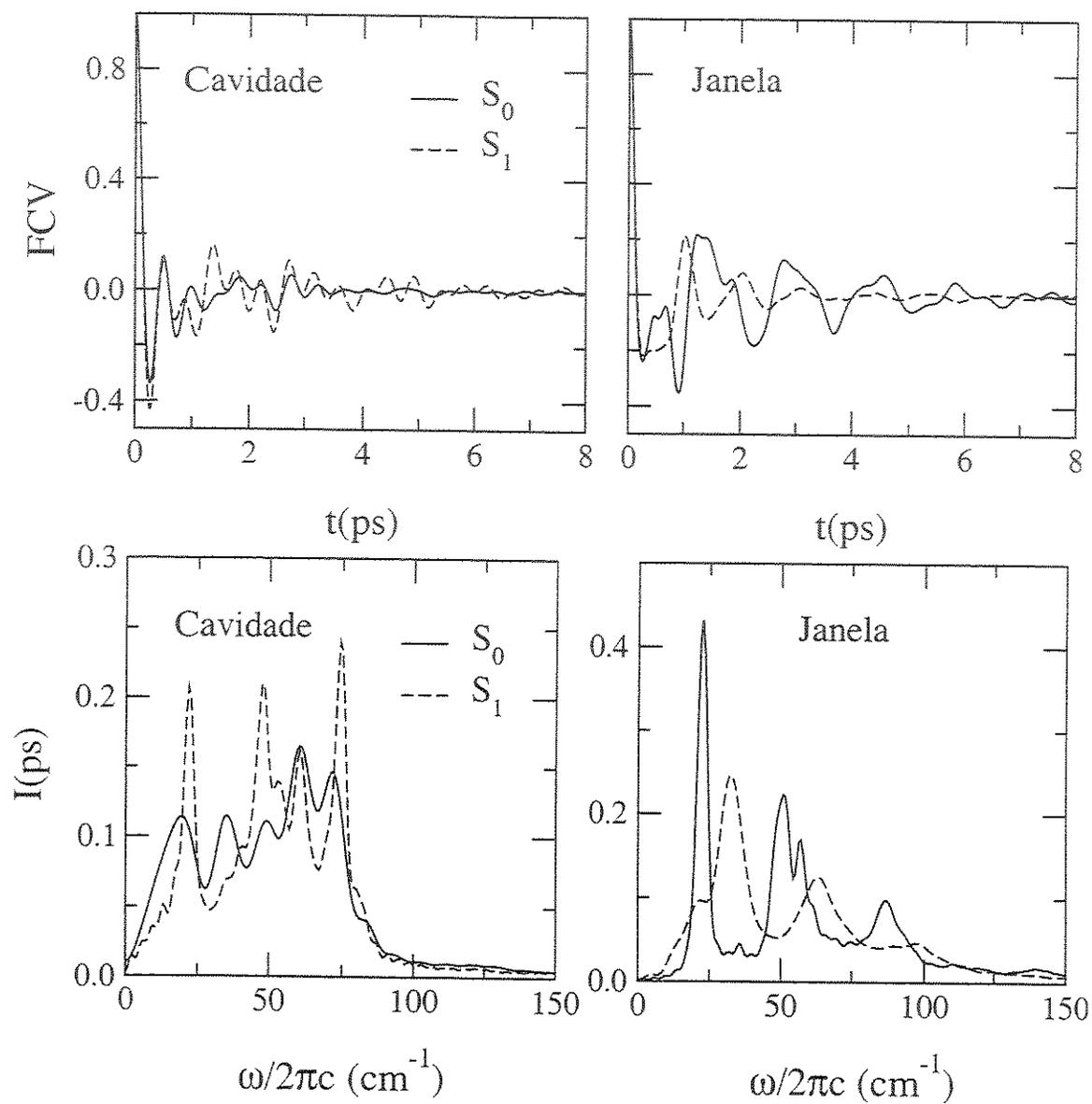


Figura 6.9: a) Função de correlação de velocidades da C480; b) Transformada de Fourier da função de correlação de velocidades da C480. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada.

translacional da C480 (figura 6.9) apresenta um conjunto de bandas com frequência inferior a 100 cm^{-1} . Bandas nessa região também foram observadas para metano em silicatos [14] e para benzeno em zeolita faujasita NaY a 326K com retículo rígido [15] e flexível [9]. O fato da faixa de frequência associada à dinâmica translacional da C480 não se sobrepor à região característica das vibrações de baixa frequência do retículo ($> 300 \text{ cm}^{-1}$) indica uma ausência de fortes acoplamentos entre as vibrações do retículo e a dinâmica da C480 [16], o que justifica em parte a aproximação da zeólita rígida empregada neste trabalho. Maiores detalhes sobre as possíveis influências das vibrações do retículo zeolítico sobre as propriedades dinâmicas aqui apresentadas encontram-se no apêndice A.

6.6.3 Efeito da Hidratação

Para estudar o efeito da hidratação da zeólita, foram realizadas simulações após inclusão de 100 e de 256 moléculas de água na caixa de simulação, o que corresponde, respectivamente, a semi-hidratada e completamente hidratada. Na distribuição de distâncias do centro de massa em relação ao centro da cavidade, observamos que a cumarina tende a se localizar no centro da cavidade com a hidratação (figura 6.10). A presença da água facilita o afastamento da C480 em direção ao centro da cavidade.

A orientação preferencial da cumarina na presença de água é diferente daquela na zeólita desidratada. Nessa nova orientação os sítios que melhor interagem com os sódios são os sítios O19, C7 e C1. No entanto, permanece a tendência da cumarina se reorientar afastando-se dos cátions após excitação (figura 6.11). De forma similar ao que ocorre na zeólita desidratada, a interação da cumarina com a estrutura zeolítica é principalmente com os oxigênios do tipo O1.

Devido à presença da água, a dinâmica translacional e reorientacional da cumarina é mais impedida. À medida que aumentamos o grau de hidratação da zeólita, os deslocamentos quadráticos médios são reduzidos e as oscilações em tempos curtos são intensificadas. (figura 6.12). De forma semelhante, a relaxação reorientacional torna-se mais lenta e os-

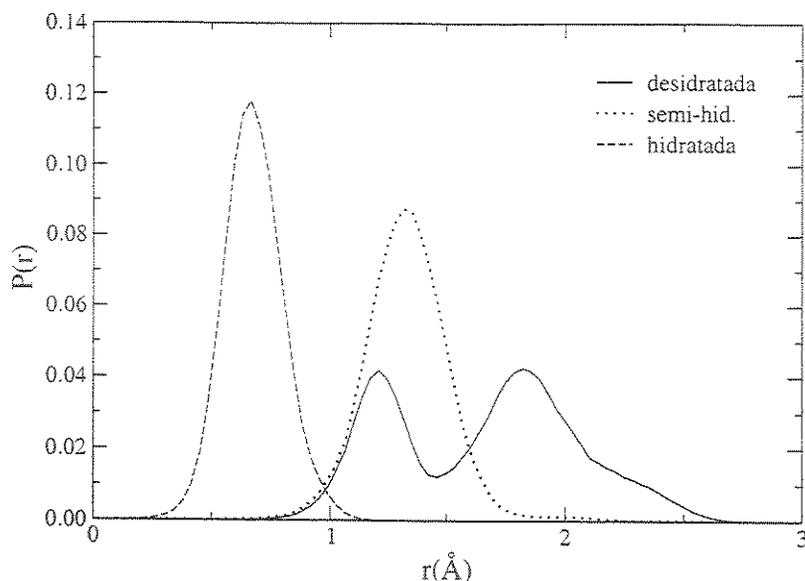


Figura 6.10: Funções de distribuição de distâncias entre o centro de massa da cumarina C480 e o centro da cavidade α . Zeólita desidratada: linha sólida; zeólita com 100 moléculas de água: linha pontilhada; zeólita completamente hidratada: linha tracejada.

cilações características de movimentos impedidos são observados em tempos curtos com o aumento da hidratação (figura 6.13). Similar redução na dinâmica translacional foi observada por Espinat e colaboradores [10] ao aumentarem a quantidade de p-xileno no interior da estrutura zeolítica.

6.6.4 Dinâmica de Solvatação

A dinâmica de solvatação da cumarina 480 na supercavidade da zeólita faujasita 13X (Na_{86}X) foi estudada por espectroscopia de emissão resolvida no tempo [2]. A lenta dinâmica de solvatação foi atribuída qualitativamente ao movimento da molécula-prova e dos íons sódios presente na zeólita. O decaimento da função resposta de solvatação é ajustado por uma função tri-exponencial cujos tempos são 64, 1520 e 15400 ps. Esse comportamento multiexponencial sugere que há mais de um tipo de mecanismo de relaxação.

As funções resposta de solvatação foram calculadas a partir de simulações de não-equilíbrio,

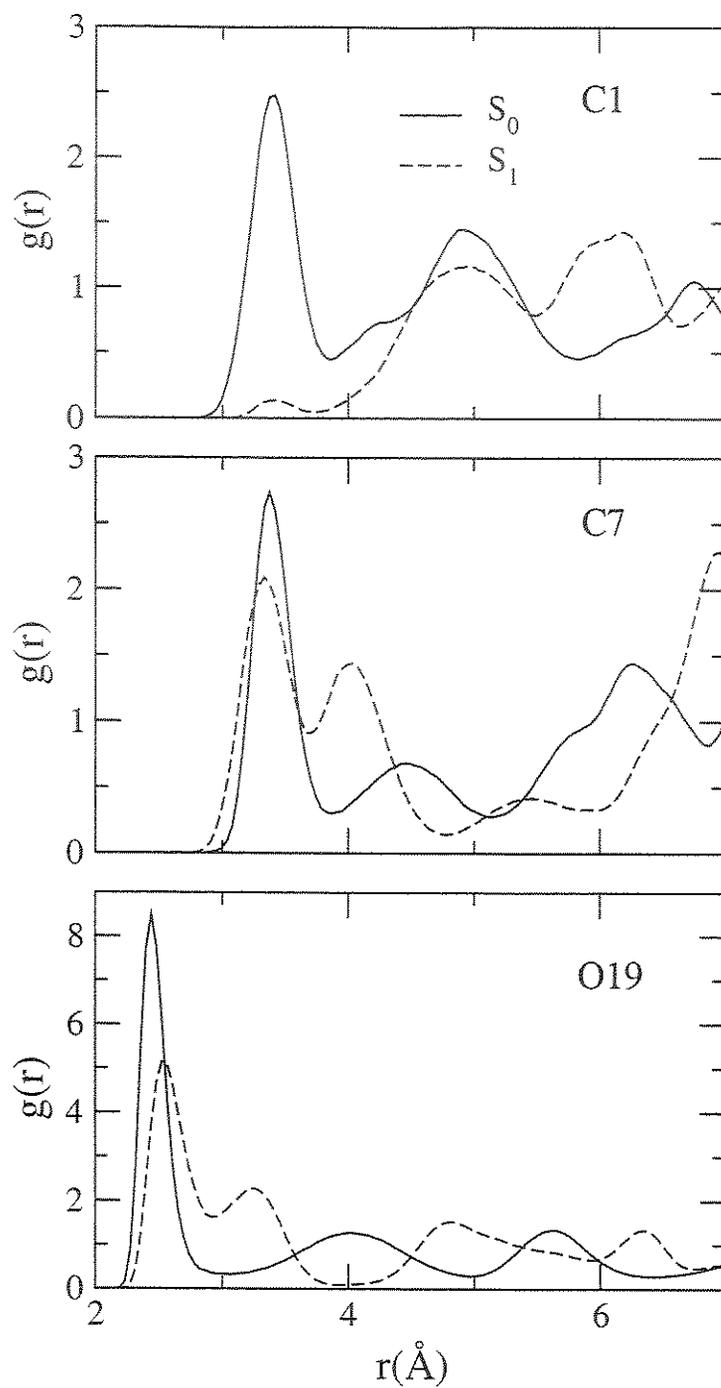


Figura 6.11: Funções de distribuição de pares entre os sítios C1, C7 e O19 da C480 e os cátions Na^+ da zeólita completamente hidratada. Estado fundamental: linha sólida; estado excitado: linha tracejada.

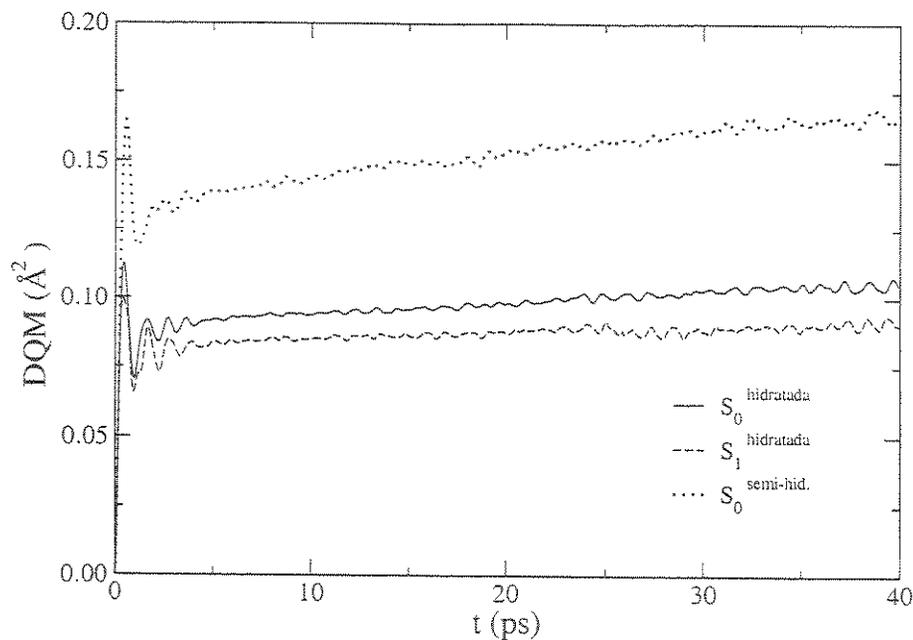


Figura 6.12: Deslocamento quadrático médio da C480 no interior da cavidade α para simulações com a C480 próxima ao centro da cavidade. Estado fundamental na zeólita com 100 moléculas de água: linha pontilhada; estado fundamental na zeólita completamente hidratada: linha sólida; estado excitado na zeólita completamente hidratada: linha tracejada.

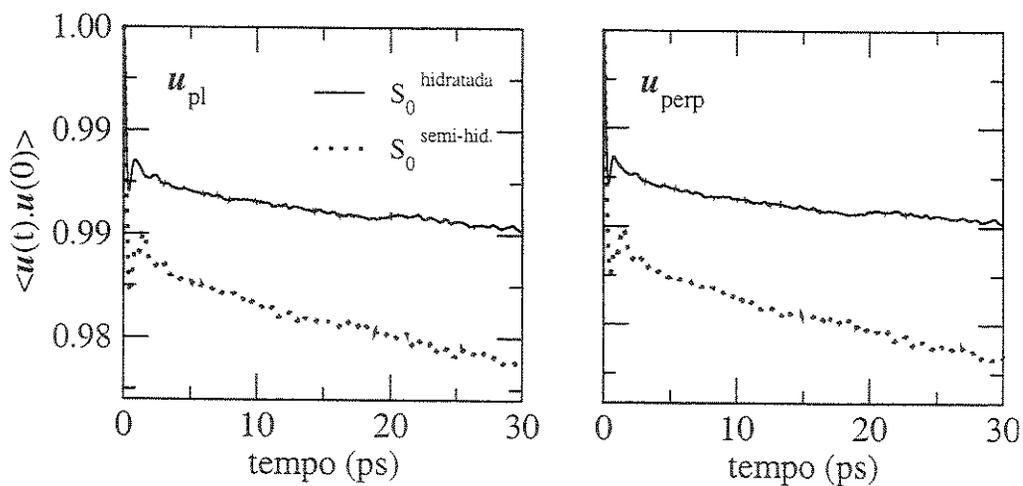


Figura 6.13: Funções de correlação temporal para vetores no plano do anel benzênico (u_{pl}) e perpendicular ao plano (u_{perp}) com a C480 próxima ao centro da cavidade de zeólitas com diferentes graus de hidratação. Zeólita com 100 moléculas de água: linha pontilhada; zeólita completamente hidratada: linha sólida.

juntamente com as contribuições individuais de cada componente do sistema, tanto com a C480 no interior da cavidade α quanto com a C480 na janela de 12 átomos T. Não foi observado decaimento na função resposta de solvatação quando a C480 se encontra próximo a janela (dado não mostrado), mas o lento decaimento da função resposta de solvatação obtida das simulações com a C480 no interior da cavidade α (figura 6.14) é similar ao observado experimentalmente [2]. Analisando as contribuições dos cátions e da estrutura zeolítica para a função resposta de solvatação (figura 6.14), observamos que a relaxação na resposta total é decorrente da componente dos cátions. A componente da estrutura zeolítica, que corresponde em média a 20% da resposta, não decai durante o tempo simulado.

Sendo assim, a dinâmica de solvatação da cumarina nesses sistemas na escala de tempo de picosegundos é originada pela interação entre os cátions e a cumarina. Como a cumarina é relativamente grande em comparação com o tamanho da cavidade, sua movimentação é altamente dificultada. Por outro lado, os cátions permanecem vibrando em seus sítios cristalográficos sem conseguirem se deslocar muito.

Uma vez que os cátions são os responsáveis pela relaxação na escala de picosegundos, analisamos a contribuição individual dos cátions com os sítios da cumarina. Embora os sítios C4, C12 e O19 sejam os que se encontram mais próximos aos cátions, a contribuição dos cátions para a resposta de solvatação é composta por contribuições dos sítios com maior variação de carga (C3, C9, C10, C11, C12, C13, C15 e N17), independente da proximidade entre esses sítios e os cátions ou se a distância entre eles é muito alterada com a excitação. Além disso, esses mesmos sítios são igualmente responsáveis pela componente da zeólita que não relaxa na escala de tempo estudada. Esta componente recebe ainda uma contribuição adicional importante dos sítios C1 e C2 que sofrem menor variação de carga com a excitação.

Mostramos na figura 6.15, as funções resposta de solvatação obtidas com a teoria de resposta linear (TRL) a partir das simulações de equilíbrio. Nota-se que essas funções decaem rapidamente e apresentam oscilações intensas. Em comparação com a resposta de não-equilíbrio, essas funções apresentam um comportamento espúrio, indicando que a resposta

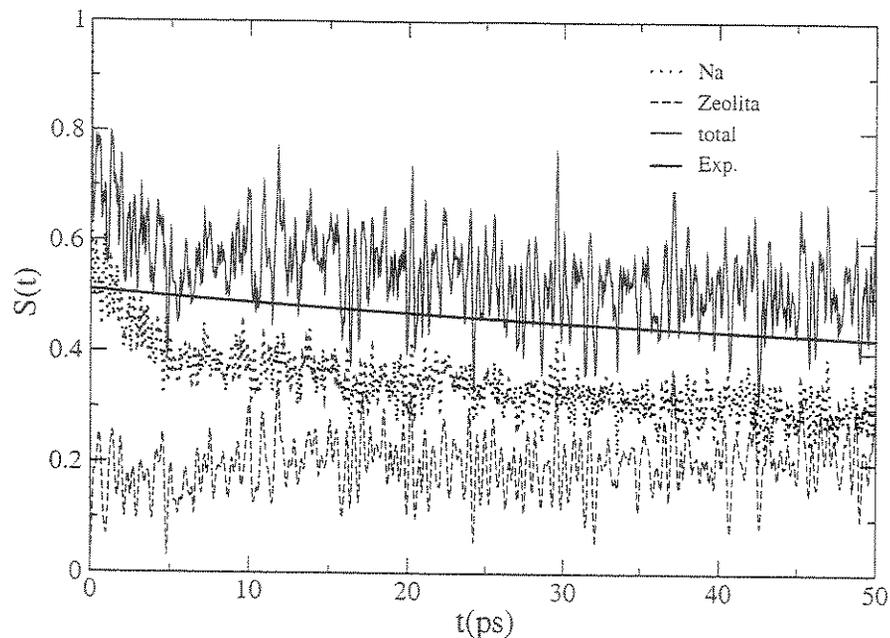


Figura 6.14: Comparação das funções resposta de solvatação simulada (linha sólida) e experimental (linha grossa). Também mostradas são as componentes da resposta simulada. Linha pontilhada: cátions sódio; linha tracejada: estrutura zeolítica rígida (Si, Al, O).

Tabela 6.2: Contribuições individuais dos sítios da C480 para a resposta de solvatação.

sítio	$c_i^{Na^+}$	c_i^{zeol}	Δq
C1	0,12	0,45	0,042
C2	0,17	0,37	0,056
C3	-0,61	-0,55	-0,154
C9	0,73	0,51	0,169
C10	-0,26	-0,69	-0,117
C11	0,35	1,24	0,266
C12	-0,55	-0,65	-0,208
C13	0,45	0,51	-0,096
C15	0,32	-0,30	-0,132
N17	0,39	-0,34	0,115

linear pode não ser aplicável nestes sistemas.

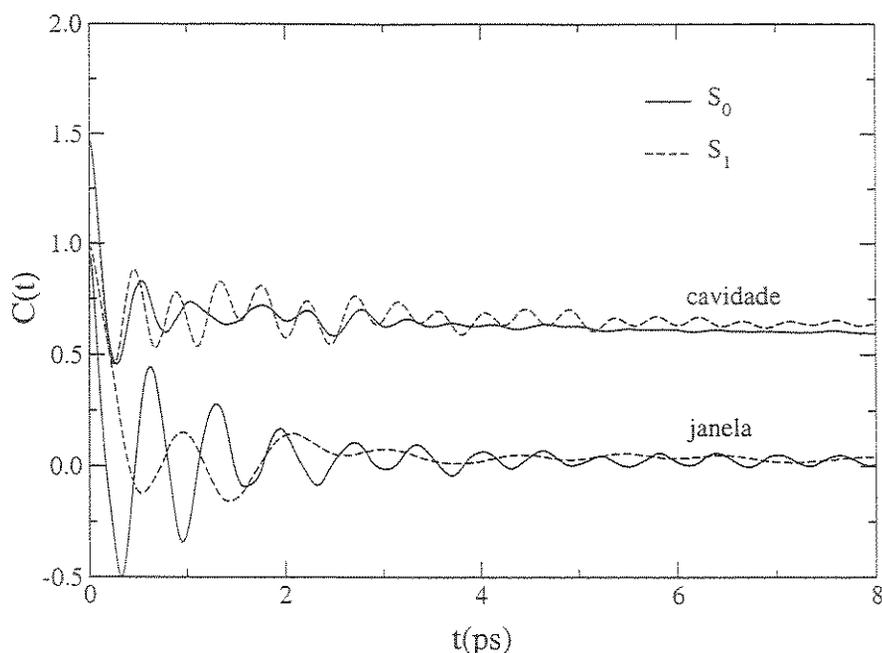


Figura 6.15: Funções resposta de solvatação obtidas com teoria de resposta linear para simulações de equilíbrio no estado fundamental (linha sólida) e excitado (linha tracejada). As respectivas funções para as simulações com a C480 próxima a janela (linhas superiores) foram deslocada para cima para facilitar a visualização.

Com a hidratação a dinâmica de solvatação procede mais lentamente. De forma diferente da observada na zeólita desidratada, praticamente não há relaxação após alguns fentosegundos (figura 6.16).

A componente dos cátions, responsável pela relaxação observada na zeólita desidratada, apresenta uma contribuição média de 67%. Com a redução da contribuição dos cátions, a componente da zeólita passa a contribuir em média para 53% da resposta de solvatação. Com a hidratação, a componente da água é a responsável pelo decaimento inicial da resposta de solvatação, apresentando um decaimento rápido nos primeiros 100 fs e posteriormente um decaimento mais lento na escala de picosegundos. No entanto, essa contribuição é negativa o que significa que a reorganização das moléculas de água é essencialmente dirigida pelos cátions e não é favorável à solvatação da distribuição de cargas da C480 excitada.

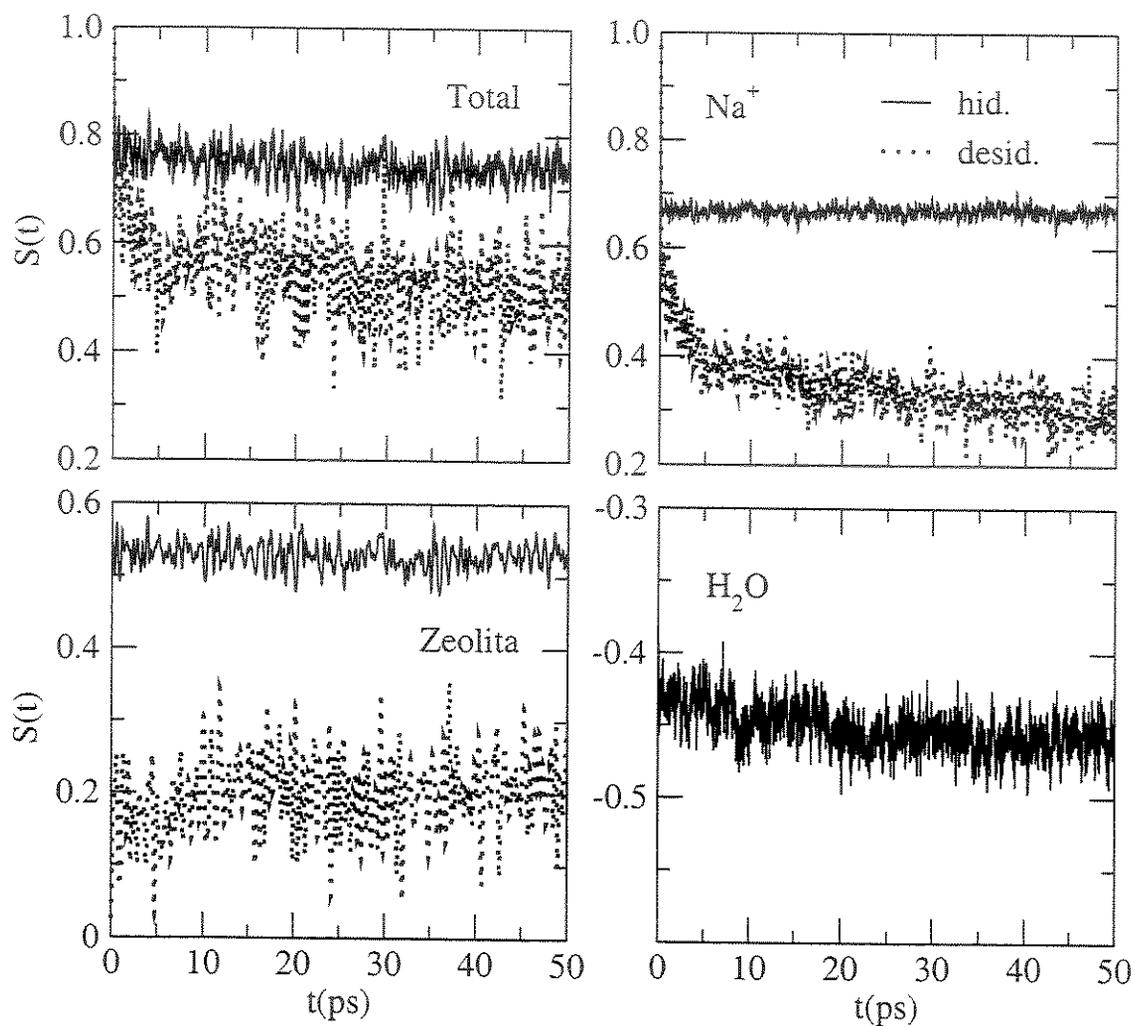


Figura 6.16: Comparação das funções resposta de solvatação obtidas das simulações. Zeólita desidratada: linha pontilhada; Zeólita completamente hidratada: linha sólida. a) Resposta Total; b) Contribuição dos cátions Na^+ ; c) Contribuição da rede zeolítica (Si, Al, O); d) Contribuição das moléculas de água.

A ausência de relaxação na componente dos cátions está associada à solvatação dos cátions pelas moléculas da água. Estando solvatados, os cátions percebem menos a alteração na distribuição eletrônica da C480 após a excitação. Ou seja, a presença da água, ocupando espaços entre os cátions e os sítios da cumarina, torna o cátion menos sensível a alteração na distribuição de carga da cumarina, num efeito que pode ser associado à blindagem dielétrica. A presença da água entre os cátions e a C480 pode ser observada na figura 6.17. No painel superior podemos observar que, na região entre 3 – 4Å do sítio C12, há cátion quando a zeólita está desidratada. Aproximadamente nessa mesma distância há oxigênios de moléculas de água (painel inferior), o que desloca o cátion para distâncias superiores a 4Å do sítio C12 quando a zeólita é hidratada (painel superior). Utilizamos o sítio C12 da cumarina como exemplo, visto que, entre os sítios que mais contribuem para a dinâmica de solvatação na zeólita desidratada, é o que mais se aproxima dos cátions.

6.6.5 Análises Complementares

Dinâmica da Água na Cavidade

Nesta seção examinaremos as principais características dinâmicas da água no interior da zeólita. No interior da cavidade zeolítica a quantidade de ligações de hidrogênio entre águas é reduzida. Na zeólita parcialmente hidratada, 64,2% das moléculas de água não interagem por ligações de hidrogênio com outras moléculas de água. Entre as moléculas de água restantes, 33,9% estão envolvidas em apenas 1 ligação de hidrogênio. Uma quantidade maior de ligações de hidrogênio é observada na zeólita completamente hidratada. Neste caso, apenas 13% das moléculas de água não participam de nenhuma ligação de hidrogênio. A maior parte da água está envolvida em 1 ou 2 ligações, 32,8% e 32,2% respectivamente. Outros 15,4% chegam a apresentar 3 ligações de hidrogênio. Estas estatísticas diferem bastante daquela encontrada em água pura².

²Simulações de água pura (SPC/E em condições ambientes) mostram que 7,6%, 31,5%, 52,7% e 7,3% das moléculas estão envolvidas em 2, 3, 4 e 5 ligações de hidrogênio, respectivamente

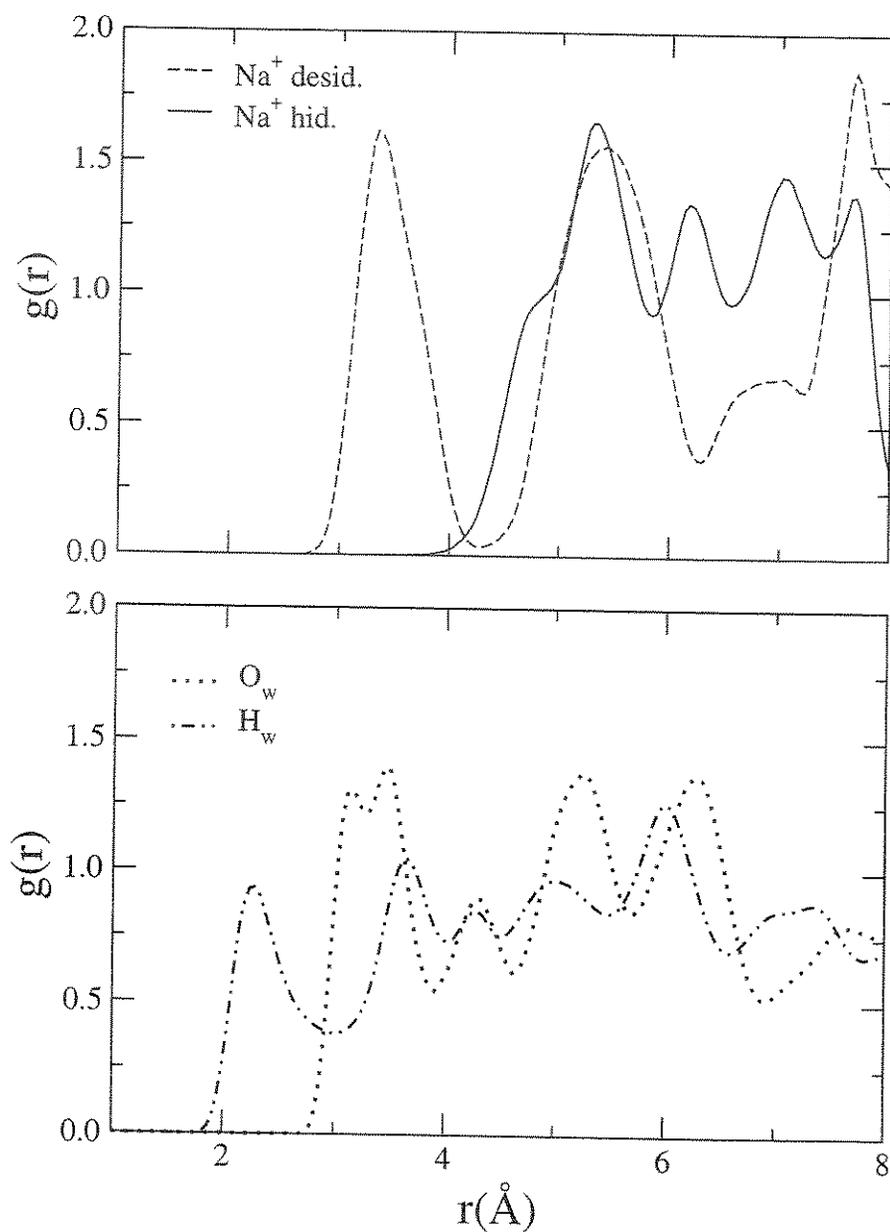


Figura 6.17: Função de distribuição de pares entre o sítio C12 da cumarina e os cátions na zeólita desidratada (linha tracejada), os cátions na zeólita hidratada (linha sólida), os oxigênios das moléculas de água (linha pontilhada) e os hidrogênios das moléculas de água (linha com traços e pontos).

Embora haja uma quantidade reduzida de ligações de hidrogênio entre moléculas de água no interior da zeólita, o deslocamento quadrático médio observado é inferior àquele em água pura devido as fortes interações entre as moléculas de água e o retículo zeolítico, visto que na zeólita parcialmente hidratada as moléculas de água se encontram próximas as paredes do retículo zeolítico (figura 6.18). Com o aumento do grau de hidratação, temos uma maior quantidade de moléculas de água na cavidade α (figura 6.19), parte das quais não interagem diretamente com a estrutura zeolítica por estarem mais ao centro da cavidade. Essas moléculas estão mais livres para difundir entre as cavidades levando ao ligeiro aumento no deslocamento quadrático médio total em tempos longos observado na figura 6.20 para a zeólita completamente hidratada.

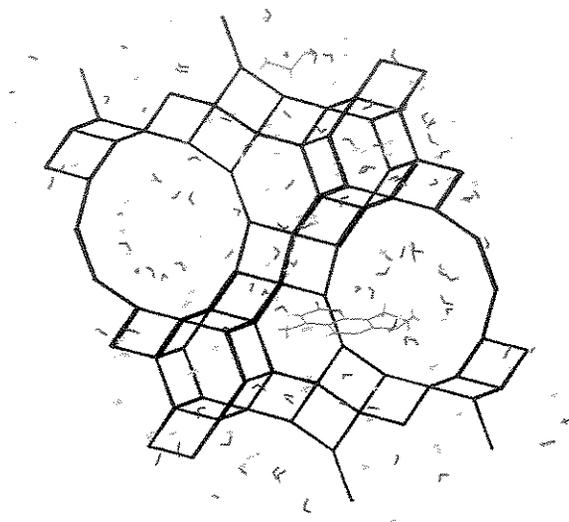


Figura 6.18: Configuração de um passo arbitrário da simulação da C480 no interior da cavidade zeolítica semi-hidratada.

A quase completa ausência de ligações de hidrogênio entre moléculas de água na zeólita semi-hidratada reduz as librações das moléculas de água nesse sistema como pode ser observado na ampliação de tempos curtos incluída na figura 6.20. As librações das moléculas de água na zeólita completamente hidratada e na água pura ocorrem em $\sim 0,05$ ps. Por outro lado, na zeólita semi-hidratada, pode ser observada oscilações na função de correlação reo-

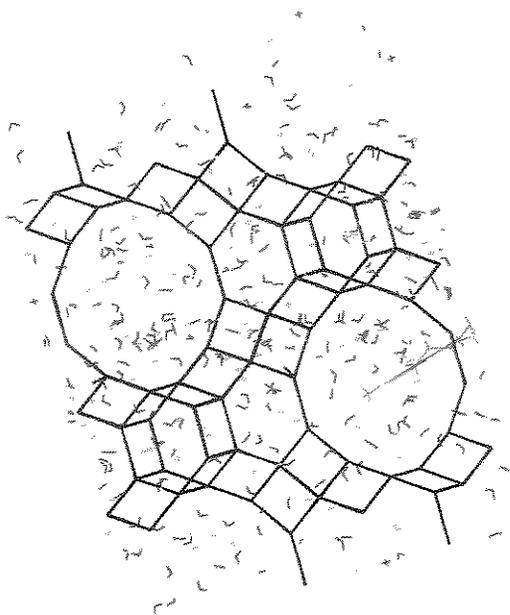


Figura 6.19: Configuração de um passo arbitrário da simulação da C480 no interior da cavidade zeolítica totalmente hidratada.

rientacional na região de $\sim 0,6$ ps. Movimentos libracionais mais lentos da água no interior das cavidades zeolíticas também têm sido observados em zeólita A [17].

Em tempos superiores a 2 ps, a dinâmica reorientacional na zeólita semi-hidratada é mais lenta do que na zeólita completamente hidratada, refletindo as fortes interações da água com a estrutura zeolítica quando a quantidade de água no interior das cavidades é reduzida.

Efeito da presença da C480 na distribuição dos cátions

Há algumas evidências experimentais a respeito de uma redistribuição dos cátions após a adsorção de moléculas no retículo zeolítico [18]. Sendo assim, analisamos o efeito da presença da C480 na distribuição dos cátions apresentadas no capítulo anterior. Na ausência da C480, tínhamos uma ocupação dos 16 sítios cristalográficos I com a conseqüente ausência de cátions nos sítios I'. Foi mostrado que isso acarretava a presença de uma grande quantidade de cátions nos sítios de tipo III localizados próximo à janela de 12 átomos T. Como esperávamos,

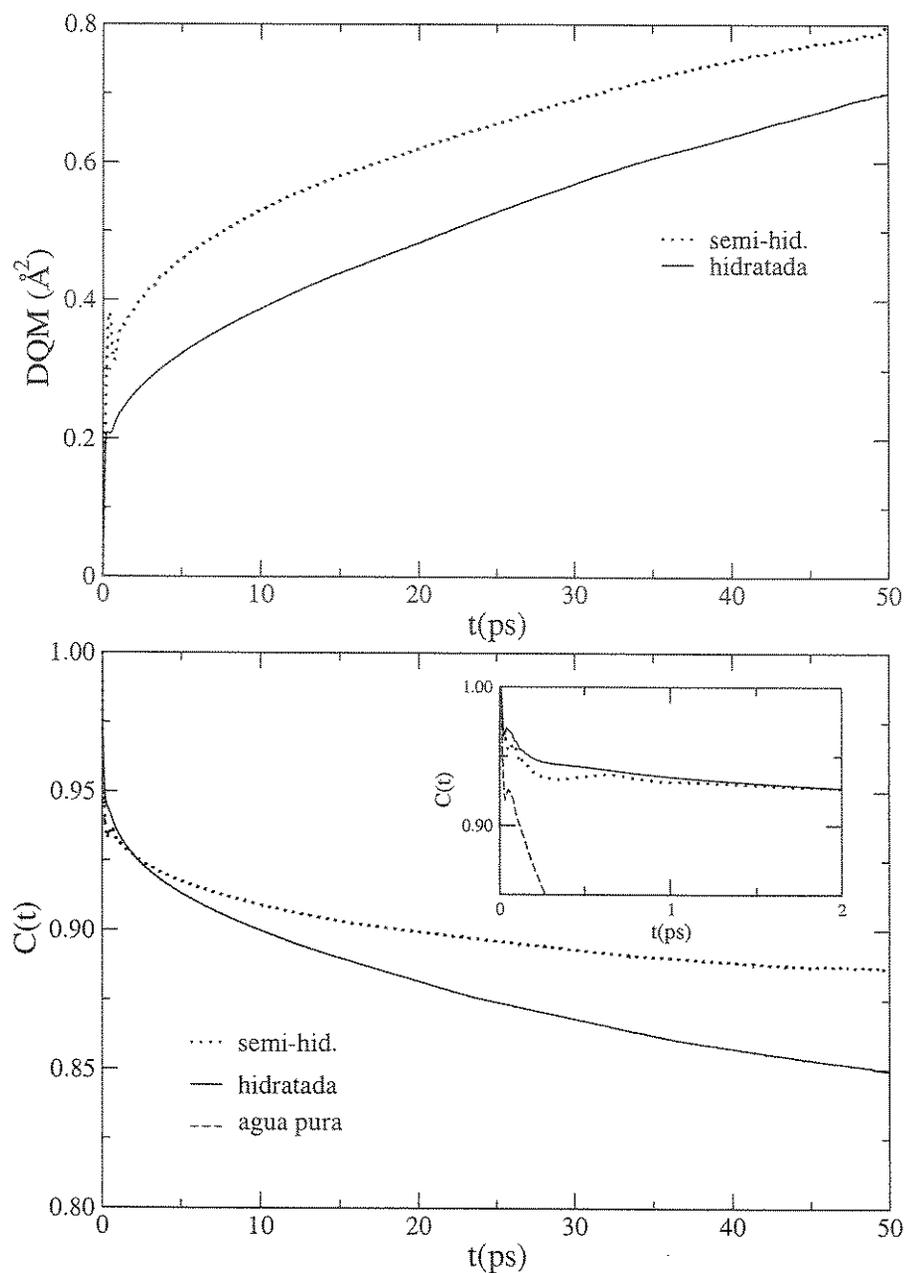


Figura 6.20: a) Deslocamento quadrático médio das moléculas de água no interior da estrutura zeolítica; b) Função de correlação temporal do vetor momento de dipolo das moléculas de água. Linha pontilhada: zeólita parcialmente hidratada; linha cheia: zeólita completamente hidratada.

a inclusão da cumarina levou a uma redução na quantidade de sítios do tipo III com o deslocamento dos cátions para o interior da cavidade sodalita. Sendo assim, os sítios I' passam a ser ocupados. Como a ocupação simultânea de sítios I e I' não é favorável, com a presença da C480 temos os 32 sítios I' ocupados e os sítios I desocupados. Essa alteração na distribuição de cátions leva a alterações no espectro de frequências vibracionais dos cátions. Na figura 6.21, podemos observar a redução das bandas que classificamos no capítulo anterior como sendo de cátions em sítios do tipo III e o aparecimento de uma série de bandas na região central do espectro. Essas bandas podem tanto estar relacionadas com os cátions do tipo I/I' quanto com uma alteração no comportamento dos cátions na posições II e III. Alterações em bandas atribuídas a esses cátions tem sido observadas após adsorção de piridina mas sem uma clara atribuição [19]. Estudos complementares serão feitos para elucidar essa questão.

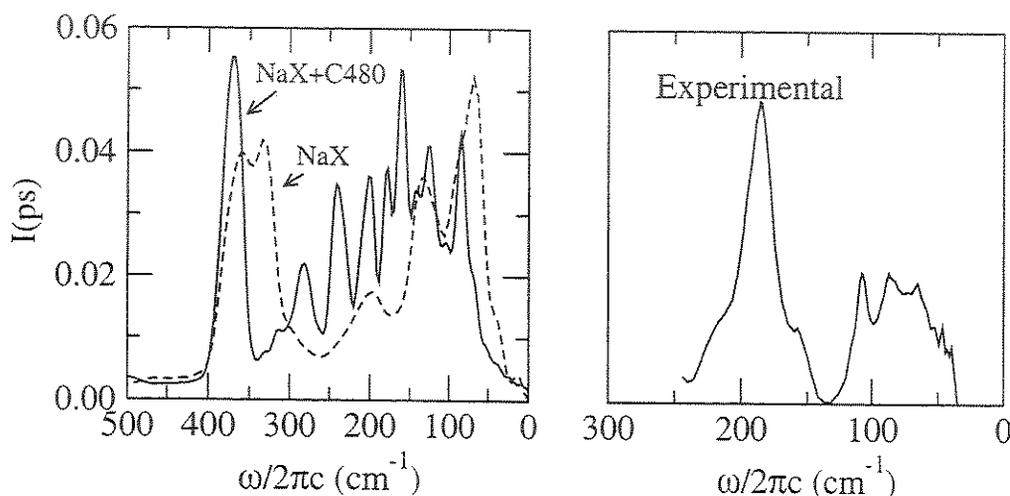


Figura 6.21: Transformada de Fourier da função de correlação de velocidades dos cátions. Simulação da C480 em NaX desidratada: linha sólida; simulação da NaX desidratada: linha tracejada.

6.7 Conclusões

Foram apresentados resultados de simulações de dinâmica molecular da C480 confinada nas cavidades da zeólita faujasita NaX. Observamos dois sítios de adsorção sendo um próximo ao centro da cavidade α e outro na janela de 12 átomos T. Quando no interior da cavidade α , a região central da molécula (anel aromático) interage com cátions do tipo II e as extremidades com cátions do tipo III localizados nas janelas da cavidade.

A C480 apresenta dinâmicas translacionais e reorientacionais impedidas, sendo o efeito do confinamento menor quando se localiza na cavidade α . Devido a C480 se encontrar próxima ao centro da cavidade, pouca reorientação é necessária para mudar de sítio de adsorção no interior da cavidade. Além disso, como as dimensões da cumarina são próximas das dimensões da cavidade, a dinâmica reorientacional da C480 é bastante impedida em todas as direções (*i.e.* isotrópica). Os tempos de relaxação reorientacional, da ordem de nanosegundos, indicam que a dinâmica de solvatação observada nessa escala de tempo pode estar associada aos movimentos reorientacionais do soluto no interior da cavidade. Por outro lado, a contribuição dos cátions para a função resposta de solvatação sugere que a dinâmica de solvatação, na escala de tempo de picosegundos, está associada com a interação da C480 com os cátions da estrutura zeolítica.

Com a hidratação, a dinâmica de solvatação decai mais lentamente e pouca relaxação é observada após alguns fentosegundos. Esse decaimento é originado das interações da C480 com as moléculas de água, uma vez que, a contribuição da água é a responsável pela relaxação observada na função resposta de solvatação. As moléculas de água são também responsáveis pela solvatação dos cátions. Estando solvatados, os cátions percebem menos a alteração na distribuição eletrônica da C480 com a excitação e não relaxam na escala de tempo estudada.

Em adição, foram estudadas algumas características da água e o efeito da presença da C480 na distribuição dos cátions apresentada no capítulo anterior. Na zeólita parcialmente hidratada, as moléculas de água interagem preferencialmente com as paredes da estrutura

zeolítica, reduzindo drasticamente a quantidade de ligações de hidrogênio entre moléculas de água. Isto reflete diretamente na dinâmica translacional (reduzido deslocamento quadrático médio) e reorientacional (redução das librações). Com o aumento do grau de hidratação, há uma ocupação da região central das cavidades. Moléculas de água nessa região favorecem a formação de ligações de hidrogênio entre moléculas de água, aumentando as librações. Além disso, as moléculas de água na região central não interagem diretamente com o retículo zeolítico, o que as torna mais livres para difundir entre as cavidades.

Com a presença da C480, há um deslocamento dos cátions da cavidade α (cátions do tipo III) para o interior da cavidade β (cátions I e I'). Este deslocamento acarreta uma modificação na ocupação dos sítios cristalográficos III, I e I', com conseqüentes alterações no espectro de frequências vibracionais dos cátions.

Referências Bibliográficas

- [1] Nandi, N.; Bhattacharyya, K.; Bagchi, B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2013-2045.
- [2] Das, K.; Sarkar, N.; Das, S.; Datta, A.; Bhattacharyya, K. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 323-328.
- [3] Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269.
- [4] Moylan, C. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13513-13516.
- [5] Baumann, W.; Nagy, Z. *Pure & Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1729-1732.
- [6] Olson, D. H. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 2758-2764.
- [7] Frunza, L.; Kosslick, H.; Frunza, S.; Schonhals, A. *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 9191-9194.
- [8] Schoonheydt, R. A.; Wilde, W. D.; Veighe, D. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 511-518.
- [9] Klein, H.; Fuess, H.; Schrimpf, G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11101-11112.
- [10] Schrimpf, G.; Tavitian, B.; Espinat, D. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10932-10941.
- [11] Klein, H.; Kirschhock, C.; Fuess, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12345-12360.
- [12] Auerbach, S. M.; Henson, N. J.; Cheetham, A. K.; Metiu, H. I. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10600-10608.
- [13] Demontis, P.; Suffritti, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2845-2878.
- [14] Demontis, P.; Fois, E. S.; Suffritti, G. B.; Quartieri, S. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4329-4334.

- [15] Demontis, P.; Yashonath, S.; Klein, M. L. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5016-5019.
- [16] Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3539-3549.
- [17] Lee, S. H.; Moon, G. K.; Choi, S. G.; Kim, H. S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1561-1569.
- [18] Beauvais, C.; Guerrault, X.; Coudert, F.-X.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 399-404.
- [19] Baker, M. D.; Godber, J.; Ozin, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3033-3043.

Conclusões Finais

Neste trabalho foi estudada a dinâmica de solvatação e as propriedades dinâmicas correlatas em três diferentes sistemas microscopicamente heterogêneos por simulação de dinâmica molecular. As conclusões específicas para cada sistema estudado estão sintetizadas no fim dos capítulos correspondentes. Aqui iremos ressaltar alguns pontos referentes a aspectos estritamente metodológicos, os quais constituem também contribuições originais deste trabalho.

Foi desenvolvido inicialmente uma nova metodologia para a parametrização da molécula-prova na qual o estado excitado é otimizado antes da obtenção das cargas. Os resultados obtidos com o novo modelo foram comparados aos resultados do modelo previamente descritos na literatura. Embora distintos, ambos os modelos apresentam respostas similares mas diferem com relação as características da dinâmica de solvatação. O fato do novo modelo subestimar o momento de dipolo do estado excitado (quanto comparado com os respectivos valores de dipolo experimental) e não levar em conta a polarização do soluto pelo meio (cálculos quânticos de moléculas isoladas — estado gasoso) podem ser responsáveis pelas discrepâncias entre os deslocamentos de Stokes calculados e experimentais. Também foram criados modelos para a interface de zircônia e para a zeolita NaX.

Outra metodologia desenvolvida durante este trabalho, foi a aplicação de convolução às respostas de solvatação calculadas por simulações de dinâmica molecular. Com a aplicação da convolução, obtivemos uma melhora na concordância dos tempos de solvatação com os resultados experimentais pois tal convolução simula a resolução temporal do instrumento (~ 200 fs). Conclusões específicas de cada sistema estudado podem ser encontradas nos respectivos capítulos.

Além dos estudos direcionados para melhor compreensão da dinâmica de solvatação nos diferentes sistemas, estudamos a localização e as propriedades de cátions no interior da estrutura da zeólita NaX. A caracterização dos sítios cristalográficos é de suma importância no contexto das propriedades catalíticas da zeólita. Sendo assim, desenvolvemos nesse estudo um critério para classificação dos cátions de acordo com a sua posição em relação a estrutura zeolítica. Esse critério foi então utilizado para separação dos cátions simulados por tipos de sítio cristalográfico que ocupavam e assim determinarmos as características específicas de cada tipo de sítio.

Apêndice A

Influência da Flexibilidade do Retículo

Têm sido sugerido que para moléculas de tamanho semelhante ao diâmetro da janela de átomos T ($\sim 10,1 \text{ \AA}$), como é o caso da C480, considerar o retículo rígido pode dificultar a difusão entre cavidades, pois o movimento do respiro do anel de 12 átomos T [1] pode ser um fator importante na redução da barreira difusional [1-3]. No entanto, tratar os átomos do sólido como fixos num retículo rígido é uma prática comum. Tais modelos obedecem todas as leis de conservação mecânicas fundamentais, mas como os átomos do retículo são imóveis, a troca de energia e de momento entre os átomos do substrato e das espécies da solução na superfície não é possível. Sendo assim, esta aproximação pode distorcer a descrição atomística do comportamento dinâmico e estrutural das espécies na superfície. A magnitude dessa distorção e o fato de poder ou não ser desprezada com segurança depende das escalas de tempo características dos diferentes tipos de movimentos atômicos e do grau de acoplamento mecânico entre eles no sistema em estudo [4].

Apesar disso, estudos sobre a influência da flexibilidade do retículo na difusão têm relatado que a distorção da janela de 12 átomos T não retarda a passagem de moléculas pela janela [5]. Não têm sido observados movimentos translacionais em longa escala em temperatura inferiores a 400 K, mesmo com o retículo flexível [5]. Em geral, esse estudos indicam que as vibrações do retículo atuam como um banho térmico, mas que este não atua como

força diretriz para a difusão, sendo sua função apenas ponderar a trajetória das moléculas adsorvidas [6]. Efeitos significativos são esperados nos casos em que a difusão é controlada por colisões entre as moléculas adsorvidas (grande quantidade de moléculas adsorvidas) [7]. Sendo assim, o fato de considerarmos o retículo zeolítico rígido deverá ter pouca influência nas propriedades dinâmicas da C480 no interior da cavidade zeolítica.

Referências Bibliográficas

- [1] Deem, M. W.; Newsam, J. M.; Creighton, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7198-7207.
- [2] Smit, B.; Siepmann, J. I. *Science* **1994**, *264*, 1118-1120.
- [3] Klein, H.; Kirschhock, C.; Fuess, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12345-12360.
- [4] Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3539-3549.
- [5] Henson, N. J.; Cheetham, A. K.; Stockenhuber, M.; Lecher, J. A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1998**, *94*, 3759-3768.
- [6] Kopelevich, D. I.; Chang, H.-C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3441-3442.
- [7] Suffritti, G. B.; Demontis, P.; Ciccotti, G. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3439-3440.