



Universidade Federal da Paraíba

Departamento de Química

Laboratório de Química Quântica Computacional



Mini-Curso:

Métodos Semi-empíricos de Química Quântica

Prof. Gerd Bruno da Rocha

gbr@quimica.ufpb.br



Programa do curso.

1º dia:

- 1 - Aspectos teóricos dos Métodos Semi-empíricos
- 2 - Apresentação dos programas utilizados
 - 2.1 – hyperchem 8.0
 - 2.2 – Mopac 2009
 - 2.3 – Gabedit

2º dia:

- 1 – Parametrização dos Métodos Semi-empíricos
- 2 – Prática:
 - 2.1 – Reação isodésmica

Programa do curso.

3º dia:

- 1 – Prática:
 - 1.1 – Análise conformacional em ciclohexanos substituídos
- 2 - Modelo *Sparkle* para complexos de lantanídeos

4º dia:

- 1 – Práticas: Cálculo de propriedades de complexos de lantanídeos
 - 1.1 – Geometria
 - 1.2 – Espectro vibracional
 - 1.3 – Orbitais moleculares
 - 1.4 – Densidade eletrônica

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

1º dia:

- 1 - Aspectos teóricos dos Métodos Semi-empíricos
- 2 - Apresentação dos programas utilizados
 - 2.1 – Hyperchem 8.0
 - 2.2 – Mopac 2009
 - 2.3 – Gabedit

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Métodos de química computacional

Métodos de química quântica tentam encontrar soluções da:

Equação de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi$$

Exatidão do resultado

• Primeiros princípios

Tentam se aproximar da solução da equação de Schrödinger

• Semi-empíricos

Método quântico que usa aproximações empíricas

• Mecânica molecular

Método puramente empírico, não trata os elétrons.

Número de átomos do sistema

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Métodos quânticos de química computacional

Equação de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi$$

Hartree-Fock e pós-HF:
aproximação na interação eletrônica

Funcional da densidade:
aproximação na E_{xc}

Métodos semi-empíricos:
aproximação nas integrais

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Equações de Hartree-Fock-Roothaan

Função de onda molecular → Determinante de Slater

$$\Psi = (2n!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_{2n}) & \chi_j(x_{2n}) & \cdots & \chi_k(x_{2n}) \end{vmatrix}$$

Onde $\chi(x)$ é o spin-orbital formado por $\psi(r)\alpha(w)$ ou $\psi(r)\beta(w)$.

Forma mais compacta em função do operador de permutação $\hat{P}$.

$$\Psi = (2n!)^{-\frac{1}{2}} \sum_{\hat{P}} (-1)^P \hat{P} \{ \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) \cdots \psi_n(2n)\beta(2n) \}$$

Molécula com 2n elétrons

O operador de permutação só atua nas coordenadas dos elétrons, exemplo:

$$\hat{P}_{3421} \{ \psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2)\psi_2(3)\alpha(3)\psi_2(4)\beta(4) \} =$$

$$\psi_1(3)\alpha(3)\psi_1(4)\beta(4)\psi_2(2)\alpha(2)\psi_2(1)\beta(1)$$

1234 → 2134 → 2314 → 2341 → 3241 → 3421 = 5 permutações.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Energia de um determinante de Slater

Energia de um determinante de Slater $\longrightarrow \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ **Valor esperado**

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

$$\hat{H}_1 = \sum_i \hat{H}^{core}(i) = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{\bar{r}_{iA}} \right] \longrightarrow \text{um-elétron}$$

$$\hat{H}_2 = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \longrightarrow \text{dois-elétron}$$

Substituindo:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle$$

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Energia de um determinante de Slater

Valor esperado da energia

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 2 \sum_i^n h_{ii} + \sum_i^n J_{ii} + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = 2 \sum_i^n h_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

Onde:

$$h_{ii} = \int \psi_i(1) \hat{H}^{core}(1) \psi_i(1) d\tau_1 \quad \text{Integral de energia cinética e potencial elétron-núcleo}$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(1) \psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{Integral de Coulomb}$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i(1) \psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{Integral de troca}$$

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Equação de Hartree-Fock-Roothaan

Primeiro ponto: vamos usar o procedimento MO-LCAO em cada um dos operadores

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu}^{(i)} \phi_{\mu}$$

$$h_{ii} = \int \psi_i(1) \hat{H}^{core}(1) \psi_i(1) d\tau_1 = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu}^{(i)} c_{\nu}^{(i)} \int \phi_{\mu}(1) \hat{H}^{core}(1) \phi_{\nu}(1) d\tau_1 = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu}^{(i)} c_{\nu}^{(i)} h_{\mu\nu}$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(1) \psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\mu}^{(i)} c_{\nu}^{(j)} c_{\lambda}^{(i)} c_{\sigma}^{(j)} \iint \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(1) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\mu}^{(i)} c_{\nu}^{(j)} c_{\lambda}^{(i)} c_{\sigma}^{(j)} (\mu\nu | \lambda\sigma)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i(1) \psi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\mu}^{(i)} c_{\nu}^{(j)} c_{\lambda}^{(j)} c_{\sigma}^{(i)} \iint \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(1) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$\sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\mu}^{(i)} c_{\nu}^{(j)} c_{\lambda}^{(j)} c_{\sigma}^{(i)} (\mu\sigma | \nu\lambda)$$

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Equação de Hartree-Fock-Roothaan

A expressão da energia será:

$$E = 2 \sum_i^n \sum_\mu \sum_\nu c_\mu^{(i)} c_\nu^{(i)} h_{\mu\nu} + \sum_i^n \sum_j^n \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_\mu^{(i)} c_\nu^{(j)} c_\lambda^{(i)} c_\sigma^{(j)} (2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \nu\lambda))$$

Vamos definir a quantidade:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^n c_\mu^{(i)} c_\nu^{(i)} \quad \Rightarrow \quad \text{Matriz densidade}$$

Teremos assim:

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left((\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \nu\lambda) \right)$$

Equações para todos os elétrons:

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_\nu^{(i)} = 0 \quad \therefore \mu = 1, 2, 3, \dots$$

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left((\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \nu\lambda) \right)$$

Forma matricial

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

Equação de autovalores generalizada

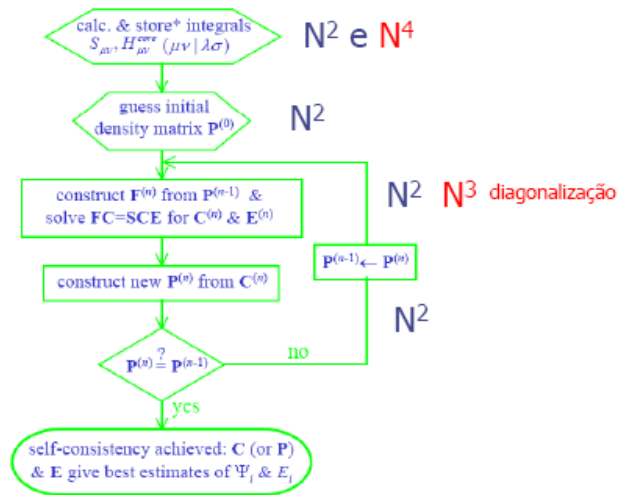
Método de Hartree-Fock-Roothaan

- Os melhores orbitais são autofunções do operador de Fock
- Esse operador é definido em termos desses orbitais através dos operadores de Coulomb e de troca.
- Resolução das equações de Hartree-Fock-Roothaan é um procedimento numérico não-linear iterativo de tentativa e erro
- Campo autoconsistente (SCF, do inglês *self-consistent field*).

Na Prática

- expandir os orbitais moleculares ψ 's como combinação linear de uma base de orbitais atômicos conhecidos (procedimento MO-LCAO).
- Conjunto de base é um conjunto finito, MO-LCAO introduz mais uma aproximação.
- As soluções agora são conhecidas como orbitais SCF.

Procedimento SCF



Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Teoria semi-empírica

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Função de onda semi-empírica

O primeiro passo na direção de construir as equações dos método semi-empíricos é saber que nestes métodos a configuração eletrônica pode ser dividida em duas partes:

- os elétrons internos (*core*)

- os elétrons de valência.

$|\Psi^S\rangle \longrightarrow$

é escrita como um produto anti-simetrizado da parte que descreve os elétrons internos e da parte que descreve os elétrons de valência.

A justificativa para isso vem do fato de que a parte da densidade eletrônica que é mais afetada nas reações químicas vem primordialmente dos elétrons de valência (externos).

$$H_{\mu\nu}^S = \langle \phi_\mu | \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z'_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} \right] | \phi_\nu \rangle \longrightarrow \sum_{\nu}^{n_{val}} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \sum_{\nu}^{n_{val}} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \epsilon_i$$

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap*)

Zero differential overlap - ZDO

$$S_{\mu_A \nu_B} = \langle \phi_{\mu_A} | \phi_{\nu_B} \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{AB}$$

1. O resultado direto desta aproximação é fazer com que a matriz de *overlap* seja, agora, uma matriz identidade e, por consequência, a equação de autovalores de Hartree-Fock-Roothaan é reduzida a uma forma mais simplificada e diretamente resolvida a partir de uma simples diagonalização da matriz de Fock;
2. Outra consequência direta da aproximação ZDO é fazer com que todas as integrais de 2-elétrons que dependem do *overlap* de densidades de cargas de diferentes orbitais atômicos sejam anuladas;

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = (\mu\mu | \lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \longrightarrow$$

Assim, reduzem-se estas quantidades para no máximo integrais de 2-elétrons e 2-centros.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Tipos de Aproximações

Zero differential overlap - ZDO

$$\int \phi_{\mu_A}^*(1) \phi_{\nu_B}(1) d\tau_1 = 0 \quad \mu_A \neq \nu_B$$

Aproximações integrais

CNDO

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = (\mu_A \mu_A | \lambda_C \lambda_C) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \delta_{AB} \delta_{CD}$$

INDO

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = (\mu_A \nu_A | \lambda_C \sigma_C) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \delta_{AB}$$

NDDO

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = (\mu_A \nu_A | \lambda_C \sigma_C) \delta_{AB} \delta_{CD}$$

Introdução de parâmetros:

→ Ajustados

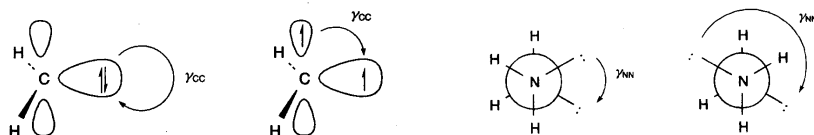
→ Tirados do experimento

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Formalismo CNDO

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} (\mu\mu | \lambda\lambda)$$

$$(\mu\mu | \lambda\lambda) = \gamma_{AB}$$



Pople, Santry e Segal (1965), Pople e Segal (1965).

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Formalismo INDO

Correções nas integrais de um centro (Pople, Beveridge e Dobosh , 1967).

$$(ss|ss) = G_{ss} \quad (pp|p' p') = G_{p' p'}$$

$$(ss|pp) = G_{sp} \quad (sp|sp) = L_{sp}$$

$$(pp|pp) = G_{pp}$$

Espectroscopia -> INDO/S (Ridely e Zerner, 1973)

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Aproximação integral NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*)

Neste tipo de aproximação integral, todas as integrais de 2-elétrons que dependem do *overlap* de densidades de cargas de orbitais atômicos centrados em átomos diferentes são anuladas.

Desta forma, uma quantidade maior de integrais é calculada quando comparada aos métodos INDO e CNDO. Ou seja: os métodos NDDO são, sem dúvida, menos aproximados do que os descritos anteriormente.

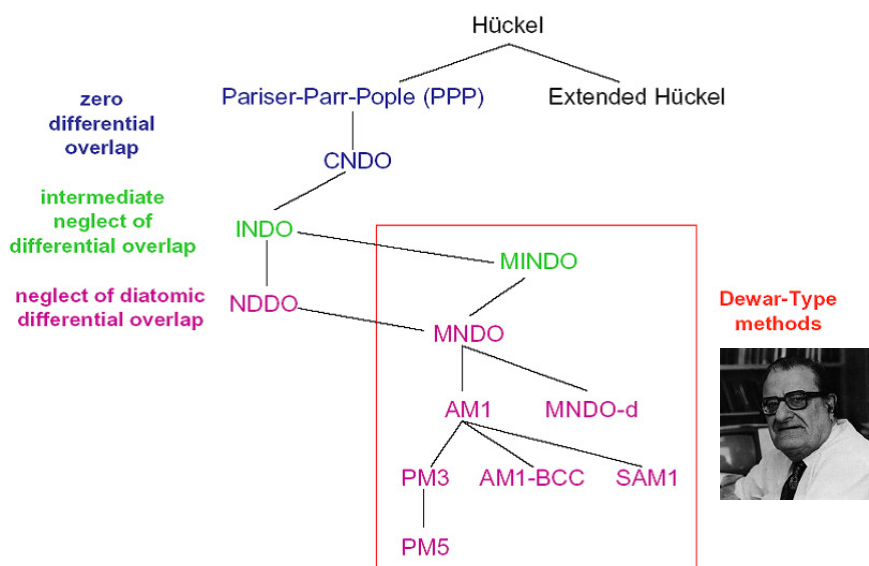
NDDO

$$(\mu_A \nu_B | \lambda_C \sigma_D) = (\mu_A \nu_A | \lambda_C \sigma_C) \delta_{AB} \delta_{CD}$$

Constitui o formalismo básico dos principais métodos semi-empíricos atuais.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Família de Métodos semi-empíricos



Métodos tipo-Dewar → Mudança de paradigma no desenvolvimento

Equações MNDO

A proposição original do método MNDO usa uma base de funções STO formada por um orbital s e três p para cada átomo exceto para o hidrogênio.

As expressões para os elementos da matriz de Fock para moléculas de camada fechada e para átomos possuindo esse conjunto de base, são dadas por:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_v^A P_{vv} [(\mu\mu | vv) - \frac{1}{2}(\mu v | \mu v)] + \sum_B \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\mu | \lambda\sigma)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3(\mu\nu | \mu\nu) - (\mu\mu | \nu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad \therefore \mu, \nu \in A$$

$$F_{\mu\lambda} = H_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_v^A \sum_{\sigma}^B P_{v\sigma} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad \therefore \mu \in A \quad \lambda \in B$$

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_i^{occ} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}$$

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} (\mu\mu | s_B s_B) \quad H_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} S_{\mu\lambda} (\beta_\mu + \beta_\lambda)$$

integral de ressonância

Equações MNDO

Com o conhecimento da matriz de Fock e da matriz densidade podemos obter a energia total e, posteriormente, o calor de formação para o sistema molecular. A expressão para o calor de formação é:

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot} + \sum_A (\Delta H_f^A - E_{el}^A)$$

A energia atômica é calculada a partir dos parâmetros atômicos do método

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Integrais de dois elétrons e dois centros

Formalismo NDDO

Considera somente as integrais de um e dois centros (Pople, 1965)

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mathbf{AA}|\mathbf{BB})$$

Integrais paramétricas MNDO (Dewar e Thiel, 1977)

- Com relação às integrais diatômicas de repulsão eletrônica, as mesmas existem num total de 22 tipos distintos para cada par de átomos pesados (considerando um base de orbitais s e p).
- Cada uma destas integrais representa a energia correspondente a duas distribuições de densidades eletrônicas:

$$\rho(1)^A = e\varphi_\mu(1)\varphi_\nu(1) \Rightarrow \begin{matrix} \rho(1)^A \\ \rho(2)^B \end{matrix}$$

Classicamente, elas são iguais à soma sobre todas as interações entre os momentos de multipolos de duas distribuições de carga M_{lm} , onde os subscritos l e m representam, respectivamente, a ordem e a orientação desses multipolos.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Integrais de 1-elétron

Formalismo MNDO

A integral de um elétron e um centro, $H_{\mu\mu}$, é aproximada como a soma de uma parcela que representa a energia cinética de um elétron, $U_{\mu\mu}$ (obtida parametricamente) somada a uma parcela que está associada à interação elétron-núcleo calculada a partir das integrais de repulsão eletrônica.

Esta integral $H_{\mu\mu}$ representa a energia que um elétron, em um orbital atômico ϕ_{μ} , teria se todos os elétrons fossem removidos.

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} (\mu\mu | s_B s_B)$$

Para a integral de um elétron e dois centros, mais conhecida como integral de ressonância, a aproximação é feita usando a integral de *overlap* $S_{\mu\lambda}$:

$$H_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} S_{\mu\lambda} (\beta_{\mu} + \beta_{\lambda})$$

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Integrais de repulsão núcleo-núcleo

Formalismo MNDO

As integrais de repulsão núcleo-núcleo são calculadas diferentemente dependendo do par de átomos envolvidos.

Por exemplo, para os pares N-H e O-H temos:

$$E_N(A, H) = Z_A Z_H (s_A s_A | s_H s_H) (1 + R_{AH} e^{-\alpha_A R_{AH}} + e^{-\alpha_H R_{AH}})$$

e para os demais pares de átomos:

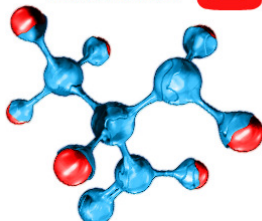
$$E_N(A, B) = Z_A Z_B (s_A s_A | s_B s_B) (1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}})$$

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Programa Hyperchem

www.hyper.com

New Release of **HyperChem** 8
now available



What's new

- Third-Party Interfaces
- Batch Capabilities
- Double Precision
- Undo and Redo
- Recent Files List
- Geometric Measurements
- Chemical Substituents
- Entropy and Free Energy
- Heat Capacities
- Zero-point Energies
- Rate Constants
- Equilibrium Constants
- MP2 additions
- Configuration Interaction
- Temperature
- LineWidths
- MM-QM
- Fixed Atoms
- Electric Fields
- New Visualization
- Vibrational Analysis
- Particle in a Box
- Multiple Unit Systems
- RM1 Semi-empirical Method

Plus all the thousands of things you always could do
with **HyperChem**

Vantagens:

- Bom editor de estruturas
- Manual com exemplos e tutoriais
- Interação com linguagens de programação, programas, etc. através de scripts.
- Ferramentas de montagem de polipeptídeos, DNA, polissacarídeos, polímeros, etc.

Desvantagens:

- Programa pago
- Sem código fonte
- Lento

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Programa MOPAC

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

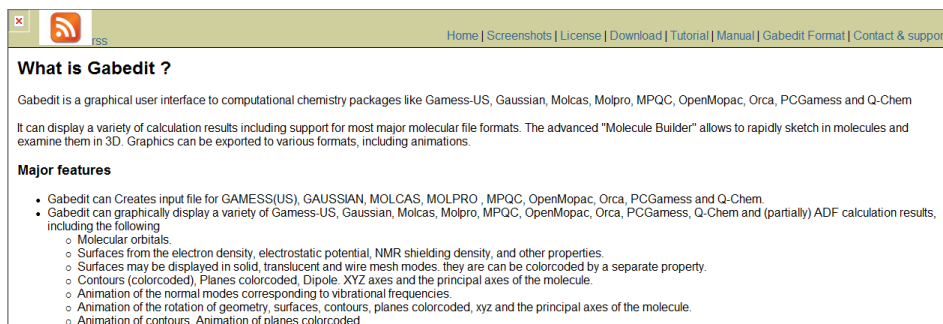
A maioria dos grandes avanços obtidos na pesquisa de métodos semi-empíricos foi essencialmente incorporada em um único programa: o **MOPAC**. Iniciado em 1983, no grupo do Prof. M. Dewar, com a participação do Prof. J. Stewart.

- 1983: MOPAC → Otimização de geometria, análise vibracional e estados de transição.
- 1984: MOPAC 2 → Conserto de erros.
- 1985: MOPAC 3 → Método AM1, cálculo de polímeros e CI (*Configuration interaction*).
- 1987: MOPAC 4 → Conserto de erros.
- 1988: MOPAC 5 → Método PM3 e caminho de reação.
- 1989: MOPAC 6 → Conserto de erros, cálculo de potencial eletrostático e extensão do PM3 para 28 elementos.
- 1993: MOPAC 7/93 → Modelo de efeito solvente, propriedades ópticas não-lineares e análises de simetria.
- 1997: MOPAC 97 → Método MNDO-d e a técnica de escalonamento linear MOZYME
- 1999: MOPAC 2000 → Alocação dinâmica de memória, moléculas grandes, sólidos, metais de transição, melhoramento no algoritmo de busca do estado de transição, cruzamento inter-sistemas e análise de zona de Brillouin.
- 2001: MOPAC 2002 → Melhoramento no pacote de solvatação, todos os átomos do grupo principal, método PM5 e parametrização para mais metais de transição.
- 2004: MOPAC 2005 → Cálculo de complexos de lantanídeos através do modelo *Sparkle/AM1*.
- 2009: MOPAC 2009 → Cálculo de biomoléculas (MOZYME) e Sólidos e cristais.

MOPAC 2009 → Programa livre (openmopac.net)

Gabedit

<http://gabedit.sourceforge.net/>



What is Gabedit ?

Gabedit is a graphical user interface to computational chemistry packages like Gamess-US, Gaussian, Molcas, Molpro, MPQC, OpenMopac, Orca, PCGamess and Q-Chem.

It can display a variety of calculation results including support for most major molecular file formats. The advanced "Molecule Builder" allows to rapidly sketch in molecules and examine them in 3D. Graphics can be exported to various formats, including animations.

Major features

- Gabedit can Create input file for GAMESS(US), GAUSSIAN, MOLCAS, MOLPRO, MPQC, OpenMopac, Orca, PCGamess and Q-Chem.
- Gabedit can graphically display a variety of Gamess-US, Gaussian, Molcas, Molpro, MPQC, OpenMopac, Orca, PCGamess, Q-Chem and (partially) ADF calculation results, including the following
 - Molecular orbitals
 - Surfaces from the electron density, electrostatic potential, NMR shielding density, and other properties.
 - Surfaces may be displayed in solid, translucent and wire mesh modes, they are can be colorcoded by a separate property.
 - Contours (colorcoded), Planes colorcoded, Dipole. XYZ axes and the principal axes of the molecule.
 - Animation of the normal modes corresponding to vibrational frequencies.
 - Animation of the rotation of geometry, surfaces, contours, planes colorcoded, xyz and the principal axes of the molecule.
 - Animation of contours. Animation of planes colorcoded

Vamos usar esse programa para realizar os
tutoriais encontrados em:

<http://www.sparkle.pro.br/>

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

2º dia:

1 – Métodos Semi-empíricos

2 – Prática

2.1 – Reação isodésmica

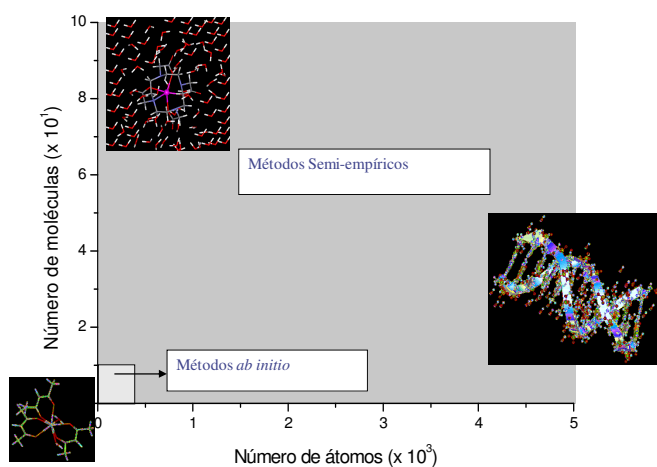
Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Semi-Empíricos

- **Vantagens:**
 - Para a maioria dos métodos os parâmetros são atômicos. Assim que um átomo é parametrizado, em princípio, pode ser usado em qualquer ambiente.
 - Todos os tipos de fenômenos, normalmente de interesse, podem ser modelados: reações químicas, polarizabilidades, espectros, propriedades ópticas, propriedades eletrônicas, etc.
- **Limitações:**
 - Exatidão em geral insuficiente.
 - Procedimento de parametrização é difícil
 - A grande maioria dos métodos não possui parâmetros para todos os átomos da tabela periódica.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Aplicação dos Métodos Semi-empíricos



Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Procedimento de Parametrização

Etapas decisivas para o sucesso de um método semi-empírico

- Escolha da função resposta;
- Banco de dados de moléculas
- Definição do conjunto de propriedades;
- Escolha das técnicas de parametrização;

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Função resposta e propriedades

$$F^{resp} = \sum_{i=1}^n (X_i^{Calc} - X_i^{Exp})^2 \cdot w_i^2$$

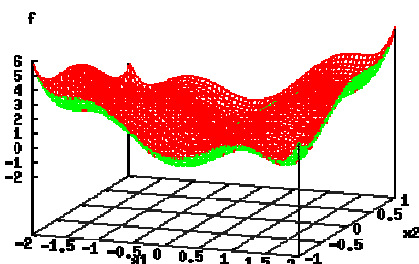
Conjunto de pesos

Propriedade	Peso
Calor de formação (ΔH_f)	1 kcal ⁻¹ mol
Potencial de ionização (PI)	10 eV ⁻¹
Momento de dipolo (μ)	20 D ⁻¹
Distância de ligação (R_{ab})	100 Å ⁻¹
Ângulo (θ)	2/3 grau ⁻¹
Diedros (θ_d)	1/3 grau ⁻¹

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Otimização não-linear em muitas dimensões

O principal objetivo de usar técnicas de otimização é o de encontrar pontos extremos (máximos ou mínimos) de uma dada função de muitas variáveis.



$$f : S \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$$

$$x^* \rightarrow f^* = f(x^*) \leq f(x), \quad \forall x \in S$$

$$f(x^*) - f^* \leq \epsilon$$

$$f(x, y) = x^2 \left(4 - 2.1x^2 + \frac{1}{3}x^4 \right) + xy + y^2 (-4 + 4y^2)$$

- 2 mínimos globais
(0.09, -0.71) e (-0.09, 0.71)
- 4 mínimos locais

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Parametrização do MNDO

Molecule	Reference functions			
	ΔH_f^a	Grad ^b	IP ^c	μ^d
H ₂	X	X	X	
CH ₄	X	X	X	
C ₂ H ₄	X	X		
C ₂ H ₂	X	X	X	
C ₂ H ₂	X	X	X	
▷	X			
◻	X	X		
◻	X		X	
C(CH ₃) ₄	X			
N ₂	X	X	X	
NH ₃	X	X	X	X
CH ₃ NH ₂	X	X		X
(CH ₃) ₂ NH	X			X
[NH]	X			
N ₂ H ₄	X	X		
HCN	X	X	X	X
CH ₃ CN	X	X		
(CN) ₂	X			
H ₂ O	X	X	X	X
CH ₃ OH	X	X	X	X
(CH ₃) ₂ O	X	X	X	X
▷O	X			
H ₂ O ₂	X	X		
O ₃	X			
CO	X	X	X	X
CO ₂	X	X	X	
H ₂ CO	X	X	X	X
(CH ₃) ₂ CO	X			
CH ₃ CO	X	X		
(CHO) ₂	X			
HCOOH	X			X
HCOOCH ₃	X			

$$F_{resp} = \sum_{i=1}^n (X_i^{Calc} - X_i^{Exp})^2 \cdot w_i^2$$

Banco de dados de propriedades

Pesos

Reference function	Weighting factor ^a
Heat of formation	1 kcal ⁻¹ mol
Ionization potential	10 eV ⁻¹
Dipole moment	20 D ⁻¹
Gradient for bond length ^b	4 × 10 ⁻⁶ kcal ⁻¹ mol Å
Gradient for bond angle ^b	8 × 10 ⁻⁴ kcal ⁻¹ mol deg
Gradient for dihedral angle ^b	2 × 10 ⁻³ kcal ⁻¹ mol deg
Bond length ^c	100 Å ⁻¹
Bond angle ^c	(2/3) deg ⁻¹
Dihedral angle ^c	(1/3) deg ⁻¹

1. Parâmetros para C e H
2. Parâmetros para N usando o conjunto de C, N e H
3. Parâmetro para O usando o conjunto de C, H e O

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Resultados do MNDO

Calor de formação

Table I. Mean Absolute Errors $\Delta(\Delta H_f)$ for Heats of Formation^a

Class of compd	No.	$\Delta(\Delta H_f)$, kcal/mol	
		MNDO	MINDO/3
All compounds	138	6.3	11.0
Hydrocarbons	58	6.0	9.7
With aromatic rings	5	1.7	12.1
With triple bonds	6	6.6	13.5
With three-membered rings ^b	8	5.2	11.7
With four-membered rings ^b	7	18.7 ^c	8.6
Acyclic hydrocarbons	26	3.5	6.9
Cyclic hydrocarbons	32	8.0	11.9
Bicyclic hydrocarbons with 5- and 6-membered rings	5	2.9	22.3
Nitrogen compounds (CHN)	34	6.5	17.3
Amines	11	4.1	6.9
Cyanides	8	4.6	19.6
With NN bonds	11	8.1	29.5
Oxygen compounds (CHO)	39	5.2	6.8
Alcohols, ethers	12	4.3	5.7
Aldehydes, ketones	10	4.3	6.1
Acids, esters, anhydrides	9	3.2	6.8
With OO bonds	5	7.7	3.4
Nitrogen-oxygen compounds (CHNO)	7	14.8	15.4
All compounds excluding those with 4-membered rings, <i>tert</i> -butyl groups, or NO bonds	122	5.0	10.9

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Resultados do MNDO

Calor de isomerização e barreiras rotacionais

Table III. Heats of Isomerization ΔH_{isom} for Closed Shell Molecules

Isomerization reaction	ΔH_{isom} , kcal/mol			Isomerization reaction	ΔH_{isom} , kcal/mol		
	Calcd	Exptl ^a	Error		Calcd	Exptl ^a	Error
<chem>CH3C#CH -> CH2=C=CH2</chem>	2.9	1.3	+1.6	<chem>C6H5NH2 -> (C6H5)NH</chem>	9.8	-5.2	+15.0
<chem>CH3C#CH -> ></chem>	26.3	21.8	+4.5	<chem>C6H5NH -> (C6H5)N</chem>	6.3	7.0	-0.7
<chem>CH3CH=CH2 -> ></chem>	6.3	7.8	-1.5	<chem>H2N-NH2 -> H2N=N</chem>	1.8	>0 ^c	
<chem>trans -> gauche</chem>	0.5	0.6 ^b	-0.1	<chem>CH3CN -> CH3NC</chem>	41.1	14.7	+26.4
<chem>-></chem>	1.1	1.1	0.0	<chem>O=C=O -> O=C=O</chem>	30.5		
<chem>-></chem>	5.4	2.8	+2.6	<chem>C6H5OH -> (C6H5)O</chem>	11.8	12.2	-0.4
<chem>-></chem>	3.0	-1.3	+4.3	<chem>CH3CH=O -> CH3CH=OH</chem>	7.5		
<chem>-></chem>	0.5	2.0	-1.5	<chem>CH3CH=O -> ></chem>	26.9	27.1	-0.2
<chem>-></chem>	1.3	1.0	+0.3	<chem>CH3COOH -> HCOOCH3</chem>	15.6	19.7	-4.1
<chem>-></chem>	7.2	7.2	0.0	<chem>H2O -> H-O-N</chem>	1.6	0.5	-1.1

Table IV. Rotational Barriers

Molecule	Barrier, kcal/mol			Ref
	Calcd	Exptl	Error	
<chem>CH2=CH2</chem>	62.5 ^b	65.0	-2.5	<i>a</i>
<chem>CH3-CH3</chem>	1.0	2.9	-1.9	<i>c</i>
<chem>CH3-NH2</chem>	1.1	2.0	-0.9	<i>d</i>
<chem>CH3-OH</chem>	0.7	1.1	-0.4	<i>e</i>
<chem>NH2-NH2</chem>				
Cis	8.0			<i>f</i>
Trans	0.0			
<chem>HO-OH</chem>				
Cis	6.9	7.0	-0.1	<i>g</i>
Trans	0.0	1.1	-1.1	

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Resultados do MNDO

Geometria

Table VII. Mean Absolute Errors for Optimized Bond Lengths and Bond Angles^a

Geometrical variable	No.	Mean absolute error	
		MNDO	MINDO/3
All bond lengths, Å	228	0.014	0.022
→C—H, Å	25	0.012	0.017
≡C—H, Å	25	0.006	0.021
≡C—H, Å	6	0.006	0.019
All CH, Å	56	0.009	0.019
C—C, Å	58	0.012	0.019
C=C, Å	31	0.012	0.014
C≡C, Å	7	0.009	0.002
All CC, Å	96	0.012	0.016
NH, Å	9	0.006	0.019
N—C, Å	8	0.008	0.051
N≡C, Å	6	0.008	0.004
All NC, Å	17	0.010	0.029
NN, Å	9	0.032	0.074
OH, Å	7	0.011	0.010
O—C, Å	8	0.016	0.047
O=C, Å	14	0.017	0.012
All OC, Å	22	0.016	0.025
ON, Å	8	0.026	0.026
OO, Å	3	0.117	0.043
All bond angles, °	91	2.8	5.6
HCH, deg	15	3.1	6.1
HCC, deg	23	1.3	2.6
CCC, °	12	2.0	5.9
All angles at C, °	62	2.0	4.4
All angles at N, °	15	3.2	7.1
All angles at O, °	9	8.5	10.7
Angles between planes in bicyclic compounds, deg	5	1.6	5.9

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Resumo do método MNDO

- O método MNDO possibilitou a correção de muitos dos problemas que o método MINDO/3 apresentava.
- Cálculos de propriedades termodinâmicas e mecanismos de reação passaram a ser preditos com certo êxito.
- No entanto, este ainda continha algumas falhas que eram consideradas graves, como, por exemplo, a dificuldade - quase impossibilidade - de descrever ligações de hidrogênio.
- As energias de repulsão entre os átomos eram superestimadas
- Além disso, as energias de ativação obtidas com o método MNDO eram tendenciosamente superestimadas.

Solução



Novo método:
AM1 (Austin Model 1)

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Método AM1

1. Introdução de gaussianas esféricas na interação núcleo-núcleo
2. Nova parametrização

$$E_N(A, B) = E_N^{MNDO}(A, B) + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left(\sum_k a_{k_A} e^{-b_{k_A} (R_{AB} - c_{k_A})^2} + \sum_l a_{l_B} e^{-b_{l_B} (R_{AB} - c_{l_B})^2} \right)$$

- Nesta equação a , b e c são os coeficientes ajustáveis que definem a intensidade, largura e posição destas funções Gaussianas, respectivamente.
- Os valores de a , b e c para os átomos de H, C, N e O foram ajustados cuidadosamente utilizando intuição química.

De que forma:

- Gaussianas atrativas eram posicionadas nas regiões onde existiam repulsões excessivas, além da distância de ligação.
- Gaussianas repulsivas foram posicionadas em distâncias internucleares pequenas.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Método AM1: parâmetros

Table I. AM1 Parameters

parameter	element			
	H	C	N	O
U_{ss}	-11.396 427	-52.028 658	-71.860 000	-97.830 000
U_{pp}		-39.614 239	-57.167 581	-78.262 380
ζ_s	1.188 078	1.808 665	2.315 410	3.108 032
ζ_p		1.685 116	2.157 940	2.524 039
β_s	-6.173 787	-15.715 783	-20.299 110	-29.272 773
β_p		-7.719 283	-18.238 666	-29.272 773
α	2.882 324	2.648 274	2.947 286	4.455 371
K_1	0.122 796	0.011 355	0.025 251	0.280 962
K_2	0.005 090	0.045 924	0.028 953	0.081 430
K_3	-0.018 336	-0.020 061	-0.005 806	
K_4		-0.001 260		
L_1	5.000 000	5.000 000	5.000 000	5.000 000
L_2	5.000 000	5.000 000	5.000 000	7.000 000
L_3	2.000 000	5.000 000	2.000 000	
L_4		5.000 000		
M_1	1.200 000	1.600 000	1.500 000	0.847 918
M_2	1.800 000	1.850 000	2.100 000	1.445 071
M_3	2.100 000	2.050 000	2.400 000	
M_4		2.650 000		

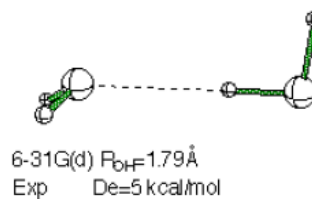
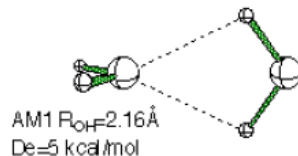
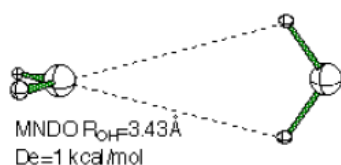
- Como no MNDO, as integrais de dois-elétrons e um-centro são retiradas do espectro atômico;

$$G_{ss} = (ss | ss), G_{pp} = (pp | pp), H_{sp} = (sp | sp), G_{sp} = (ss | pp) e G_{p^2} = (pp | p' p')$$

- Os parâmetros compatíveis com o MNDO são ajustados.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Método AM1: ligação de hidrogênio



Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Método AM1

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model¹

Michael J. S. Dewar,* Eve G. Zoebisch, Eamonn F. Healy, and James J. P. Stewart

Contribution from the Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712. Received October 29, 1984

O AM1 é um dos métodos mais citados em química computacional, até este momento com perto de 13 mil citações.

Problemas

1. Compostos hipervalentes não são bem reproduzidos, tanto a geometria quanto o calor de formação.
2. A geometria de dímeros da água não é predita corretamente.
3. Compostos com o grupo nitro apresentam calor de formação muito positivo.

Solução



Novo método:
PM3 (Parametric Method 3)

Método PM3

O método PM3 é idêntico ao AM1 no formalismo e difere no procedimento de parametrização:

- Mais moléculas no banco de dados;
- Consideração de compostos hipervalentes;
- Técnicas numéricas mais robustas de parametrização;
- Mais átomos parametrizados;
- Todos os parâmetros foram ajustados.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Repulsão Caroço-Caroço

MNDO (Dewar and Thiel, 1977)

$$E_N^{MNDO}(A, B) = Z_A Z_B (s_A s_A | s_B s_B) \left(1 + \frac{1}{\tau} e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}} \right)$$

AM1 (Dewar et al. 1985)

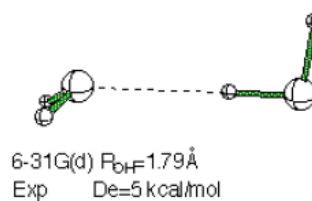
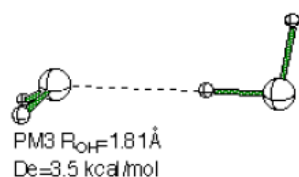
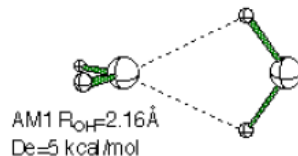
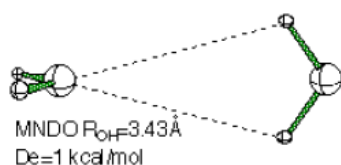
$$E_N(A, B) = E_N^{MNDO}(A, B) + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left(\sum_k a_{k_A} e^{-b_{k_A} (R_{AB} - c_{k_A})^2} + \sum_l a_{l_B} e^{-b_{l_B} (R_{AB} - c_{l_B})^2} \right)$$

PM3 (Stewart, 1989)

Otimização simultânea dos parâmetros para vários elementos.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Método MNDO, AM1 e PM3: ligação de hidrogênio

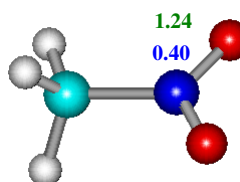
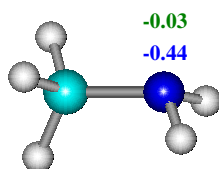


Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Método PM3: limitações

Problemas

1. Átomos de nitrogênio possuem cargas atômicas não-realistas.
2. Nitrogênios sp^3 são preditos como sendo piramidais.
3. A energia de dímeros da água não é predita corretamente.
4. A função core-core apresenta mínimos espúrios que não são encontrados experimentalmente.



Cargas PM3 nos átomos de N

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Método MNDO, AM1 e PM3: comparação

Propriedade	MNDO	AM1	PM3
Calor de Formação (kcal/mol)	18.422	11.923	9.916
Distância de ligação (Å)	0.066	0.053	0.065
Ângulos (graus)	6.289	5.467	5.708
Momentos dipolares (D)	0.713	0.485	0.572
Potencial de Ionização (eV)	0.921	0.715	0.752

O artigo que apresentou o PM3 possui até hoje mais de 8mil citações.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Método RM1

Formalismo teórico – NDDO/AM1

◆ Átomos

- C, H, N, O ← Química Orgânica
- P, S ← Bioquímica
- F, Cl, Br, I ← Farmácia

◆ 191 parâmetros

- Parametrizações para Selênio e Telúrio (SBQT, 2009)

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

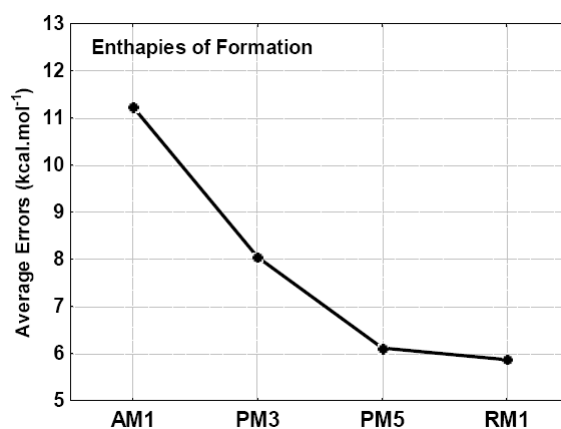
Sistemas Moleculares de Referência

◆ 1775 sistemas moleculares

- 1313 calores de formação;
- 232 potenciais de ionização;
- 199 momentos dipolares;
- 908 distâncias interatômicas;
- 907 ângulos de ligação e diedros.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

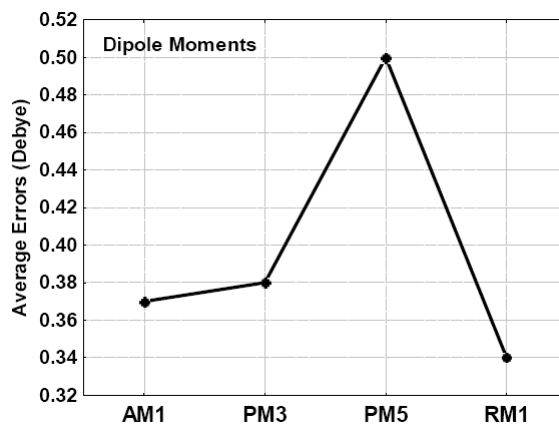
RM1 – Entalpias de Formação



1313 moléculas

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

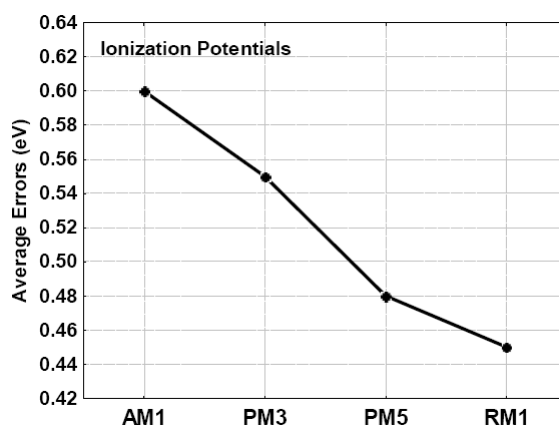
RM1 – Momentos Dipolares



199 moléculas

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

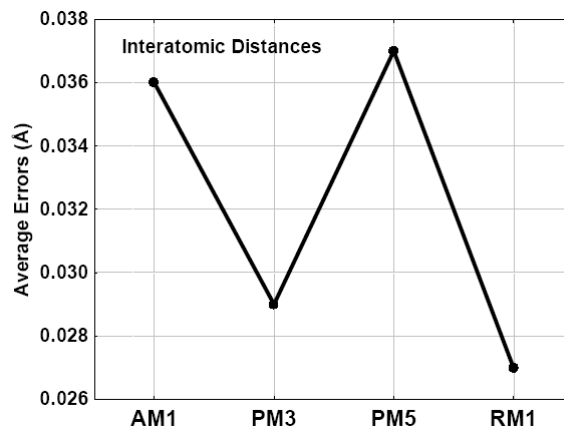
RM1 – Potenciais de Ionização



232 moléculas

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

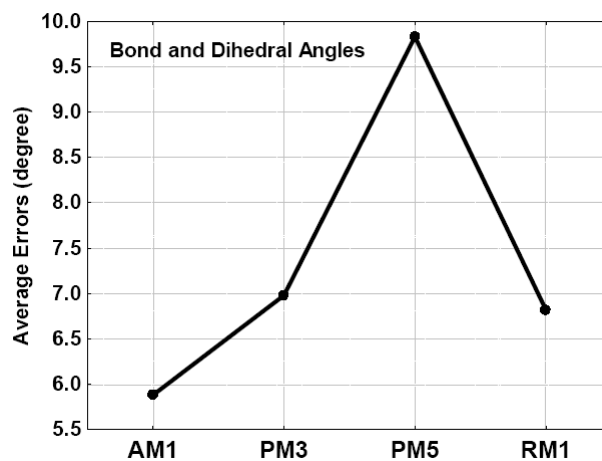
RM1 – Distâncias Interatômicas



908 distâncias

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

RM1 – Ângulos de Ligação



907 ângulos e diedros

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

RM1 (Recife Model 1)



RM1: A Reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I

GERD B. ROCHA,¹ RICARDO O. FREIRE,¹ ALFREDO M. SIMAS,¹ JAMES J. P. STEWART²

¹Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE, 50590-470, Recife PE, Brazil

²Stewart Computational Chemistry, 15210 Paddington, Colorado Springs Colorado 80921-2512

Received 25 October 2005; Accepted 27 December 2005

DOI 10.1002/jcc.20425

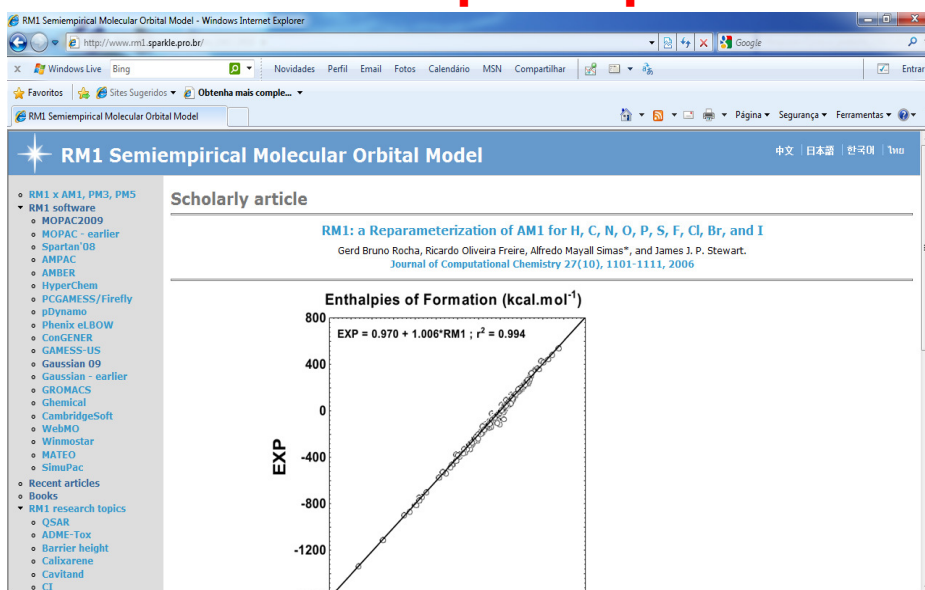
Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

© 2006 Wiley Periodicals, Inc. J Comput Chem 27: 1101–1111, 2006

**89 citações
(22.08.2010)**

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

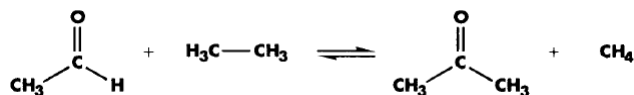
www.rm1.sparkle.pro.br



Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Prática 01 – Reação isodésmica

- Reação Isodésmica → é aquela em que o total de cada tipo de ligação química é idêntica em ambos os lados da reação química.



Roteiro

1. Montar todas as moléculas no programa Hyperchem, salvando-as no formato (.zmt).
2. Fazer uma cópia de cada arquivo .zmt mudando a extensão para .dat
3. Editar cada arquivo .dat para inserir as palavras-chave (use o notepad ou qualquer outro editor simples de texto)
4. Palavras-chave: PM3 GNORM=0.01 PRECISE SCFCRT=1.D-10 XYZ T=10D NOLOG
5. Executar cada uma das moléculas usando o programa MOPAC 2009, que se encontra no seu diretório de trabalho, utilizando os métodos MNDO, AM1, PM3, RM1.
6. Preencher a planilha Práticas.xlsx com os dados de calor de formação de cada uma das moléculas para cada um dos métodos.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Tabela de valores

$\Delta H_f \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$						
Molécula		MNDO	AM1	PM3	RM1	EXP
CH ₄						
(CH ₃) ₂ C=O						
H ₃ C-CH ₃						
H ₃ C-CHO						
$\Delta H_r \text{ (kcal/mol)}$						-9.9

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

3º dia:

1 – Prática

1.1 – Análise conformacional em ciclohexanos substituídos

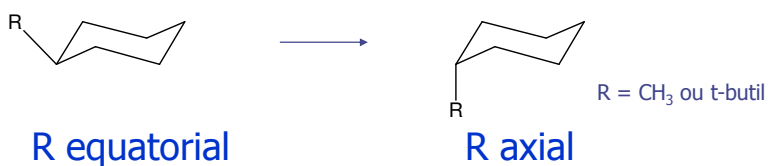
2 - Modelo *Sparkle* para complexos de lantanídeos

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Prática 02 – Conformações de Alquilciclohexanos

Hehre, W.J.; Shusterman, A.J.; Huang, W.W; A laboratory Book of Computational Organic Chemistry 1996.

- Investigaremos as preferências conformacionais de alquilciclohexanos utilizando os métodos AM1, PM3 e RM1.



Roteiro

1. Montar as estruturas metil-ciclohexano e t-butil-ciclohexano nas formas equatorial e axial.
2. Salvar cada arquivo no seu diretório de trabalho.
3. Executar uma otimização de geometria selecionando os métodos AM1, PM3 e RM1.
4. Preencher a planilha Práticas.xlsx, que se encontra no seu diretório de trabalho, com os dados de calor de formação de cada uma das moléculas..

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

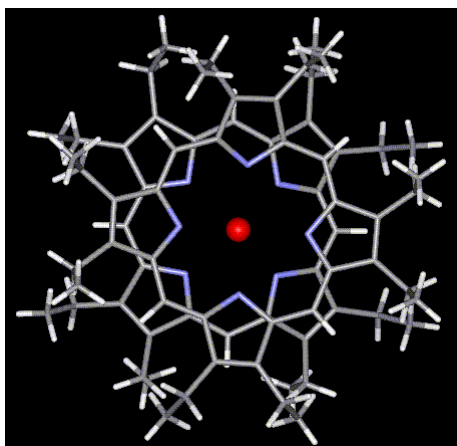
Tabela de valores

Hehre, W.J.; Shusterman, A.J.; Huang, W.W; A laboratory Book of Computational Organic Chemistry 1996.

	AM1	PM3	RM1	EXP
ax-metilciclohaxano				-
ax-t-butil-ciclohaxano				-
eq-metilciclohaxano				-
eq-t-butil-ciclohaxano				-
ΔH_r (kcal/mol) - R = CH ₃				1.7
ΔH_r (kcal/mol) - R = t-butil				5.4

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

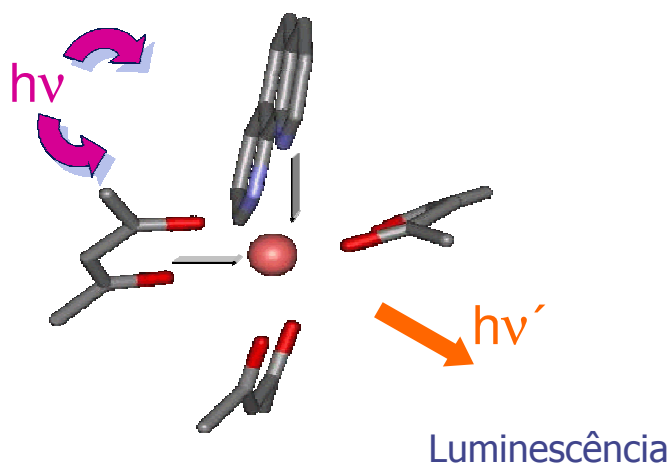
Modelo *Sparkle*



bis(2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylporphyrin-N,N',N'',N''')-europium(III)

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Complexos de lantanídeos



Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

O Modelo *Sparkle*

Objetivo:

Prever geometrias de complexos de lantanídeos com exatidão semelhante ou melhor que a de métodos ab-initio/ECP.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

O Modelo *Sparkle*/AM1 - Lantanídeos

- ☞ Potencial coulômbico superposto a um potencial repulsivo;
 - ☞ Potencial coulômbico correspondente a uma carga $+3e$
 - ☞ Potencial repulsivo de forma $\exp(-\alpha r)$
- ☞ Funções Gaussianas nas integrais de repulsão caroço-caroço;
- ☞ Parametrizado para o poliedro de coordenação de complexos.

Parâmetros

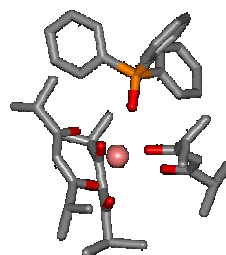
GSS: integral de um centro

ALP: potencial de repulsão exponencial

GUESA_{i=1, 2 e 3}: potencial gaussiano

Massa atômica do Eu (151.965 uma)

EHEAT [Eu(III)] = 1005.3 Kcal mol⁻¹

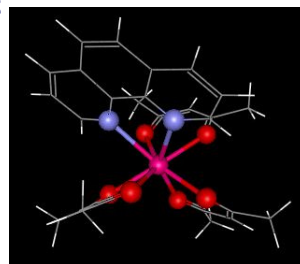


Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

O Modelo *Sparkle*

- A primeira parametrização do Modelo (SMLC*).
 - Apenas para o íon Eu(III).
 - Utilização do MOPAC 6 como plataforma de trabalho.
 - Conjunto de parametrização com apenas 1 composto.
 - Função resposta definida como:

$$F_{resp} = \sum_{i=1}^N (R_i^{\text{exp}} - R_i^{\text{calc}})^2$$



* de Andrade, A.V.M.; da Costa Jr, N.B.; Simas, A.M.; de Sá, G.F., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 227, 349.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Sparkle/AM1 – Metodologia (2004 - 2005)

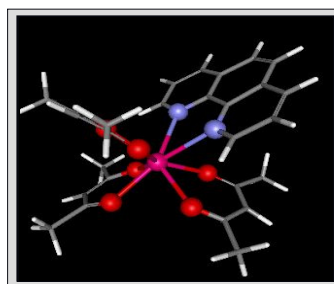
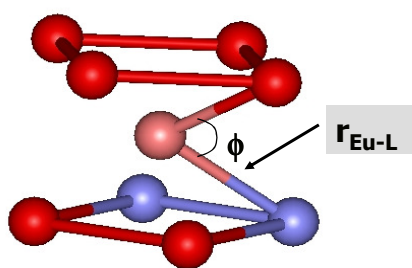
➤ Pontos fundamentais da metodologia desenvolvida durante o processo de parametrização do íon Eu(III):

1. Cambridge Structural Database;
2. Nova forma para a função resposta;
3. Ajuste da distância entre dois íons Ln(III).

➤ Extensão do modelo para todos íons lantanídeos.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Função Resposta a ser Minimizada

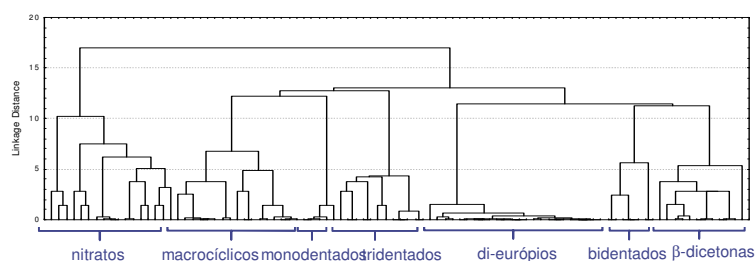


Distâncias Sp-L + ângulos L-Sp-L

$$F_{resp} = \sum_{i=1}^N \left[w_i \cdot (R_i^{\text{exp}} - R_i^{\text{calc}})^2 \right] + \sum_{j=1}^N \left[w_j \cdot (\theta_j^{\text{exp}} - \theta_j^{\text{calc}})^2 \right]$$

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Sparkle/AM1 parametrização para Eu(III)



Grupo	Complexos com ligantes do tipo	Nº de estruturas
1	β-dicetona	13
2	nitrato	17
3	monodentado	05
4	bidentado	07
5	tridentado	13
6	macrocíclico	17
7	di-európios	24

Foram usados 15 complexos representativos

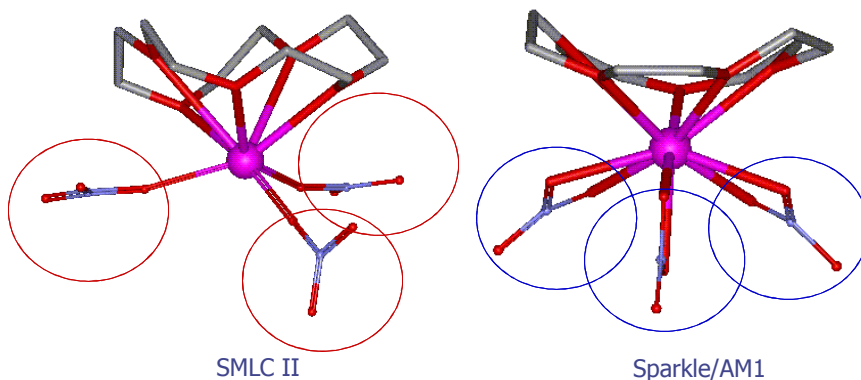
Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Parâmetros dos Modelo *Sparkle*/AM1 e *Sparkle*/PM3

- ◆ **GSS** Integral de 2-elétrons envolvendo orbitais *s*
- ◆ **ALP** Dureza do *sparkle*
- ◆ **a₁ e a₂** Intensidade das funções Gaussianas da expressão da energia de repulsão caroço-caroço
- ◆ **b₁ e b₂** Largura das funções Gaussianas da expressão da energia de repulsão caroço-caroço
- ◆ **c₁ e c₂** Posição das funções Gaussianas da expressão da energia de repulsão caroço-caroço

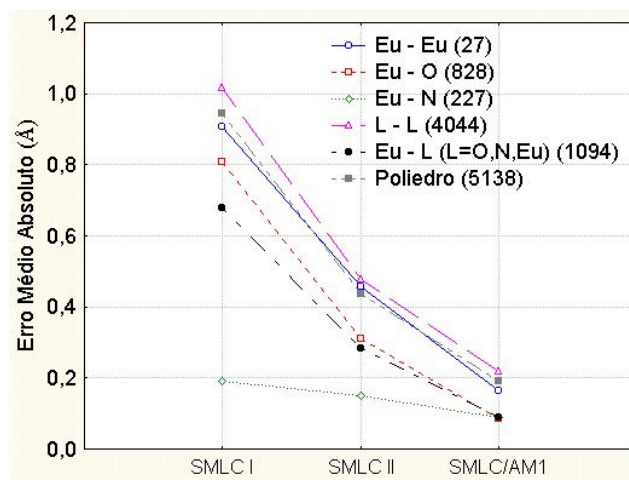
Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

SMLC II⁽¹⁾ vs. Sparkle/AM1⁽²⁾ Eu(III) - Poliedro de coordenação



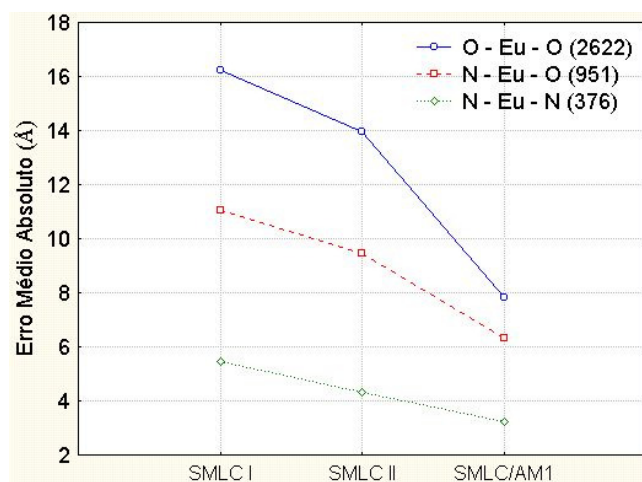
1. Rocha, G.B., **Freire, R.O.**, da Costa Jr, N.B., de Sá, G.F., Simas, A.M., *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43,2346.
2. Freire, R.O., Rocha, G. B., Simas, A.M., *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 3299-3310.

Evolução do Modelo *Sparkle/AM1* - Distâncias



Freire, R.O., Rocha, G. B., Simas, A.M., *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 3299-3310.

Evolução do Modelo *Sparkle*/AM1 - Ângulos



Freire, R.O., Rocha, G. B., Simas, A.M., *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 3299-3310.

Metodologia *Sparkle*/AM1

Inorg. Chem. 2005, 44, 3299–3310

Inorganic Chemistry
Article

Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes: AM1
Parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III)[†]

Ricardo O. Freire, Gerd B. Rocha, and Alfredo M. Simas*

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
50.740-540 Recife, PE, Brazil

Received October 19, 2004

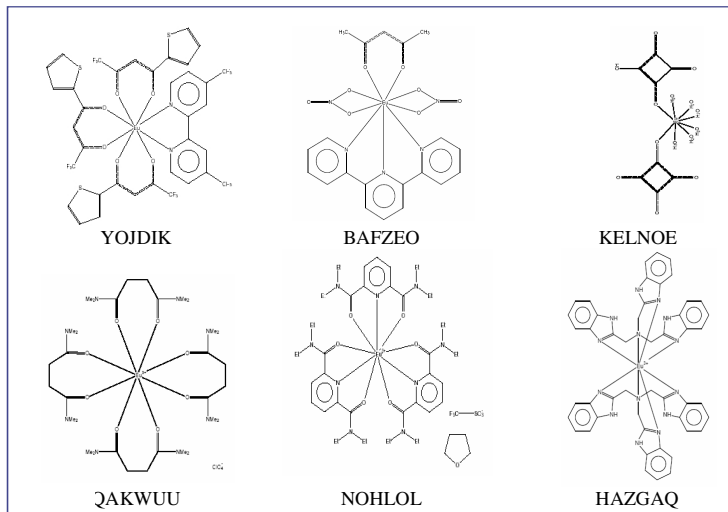
10.1021/1048530+ CCC: \$30.25 © 2005 American Chemical Society
Published on Web 04/07/2005

Inorganic Chemistry, Vol. 44, No. 9, 2005 3299

49 Citações (22.08.2010)

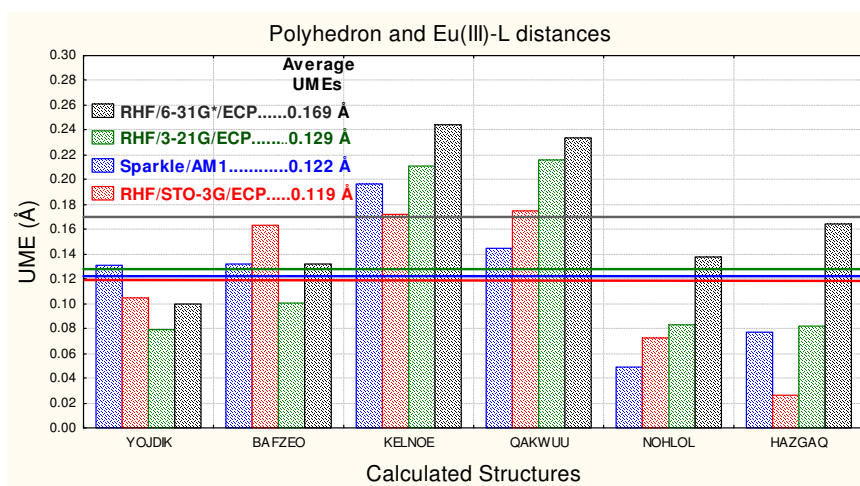
Esse trabalho foi o 15º mais citado de 2005

Complexos de Eu(III)



Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

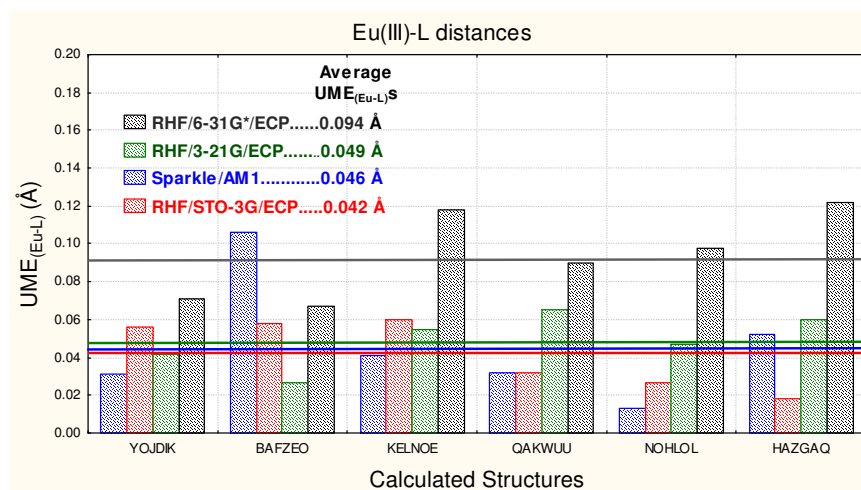
Erros no Poliedro de Coordenação + Európio



FREIRE, Ricardo O.; ROCHA, Gerd Bruno da; SIMAS, Alfredo Mayall. Journal of Molecular Modeling, v. 12, p. 373-389, 2006.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Erros nas Distâncias Eu(III)-Átomo Ligante



FREIRE, Ricardo O.; ROCHA, Gerd Bruno da; SIMAS, Alfredo Mayall. *Journal of Molecular Modeling*, v. 12, p. 373-389, 2006.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Sparkle/AM1 para os 15 íons Lantanídeos

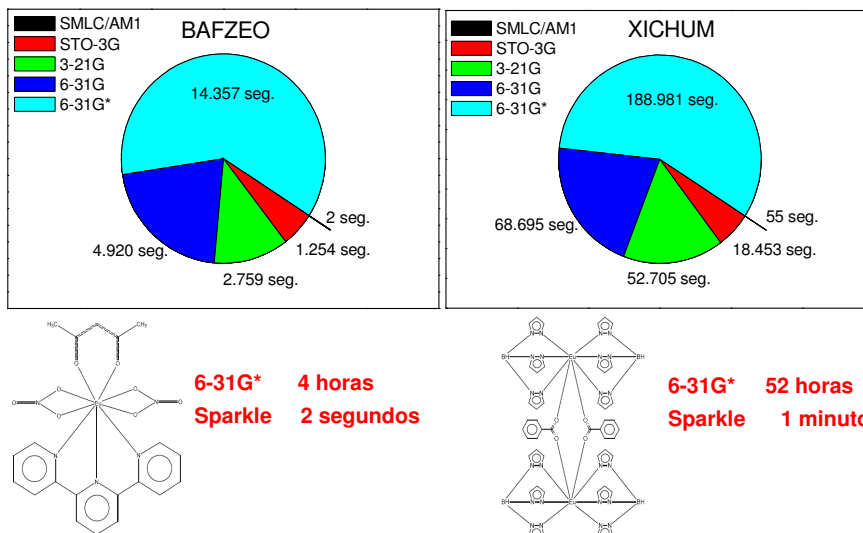
Sparkle/A M1 Model	N° of structures	Unsigned mean errors for specific types of distances (Å)					Ln-Ln and Ln-Ln' and Ln-Ln'	
		Ln - Ln	Ln - O	Ln - N	L - L'	Ln-Ln	Ln-Ln'	Ln-Ln'
La(III)	75	0.2126	0.0865	0.0478	0.2079	0.0780	0.1832	
Ce(III)	37	0.2122	0.0809	0.0728	0.2077	0.0802	0.1826	
Pr(III)	48	0.2002	0.0813	0.0695	0.2332	0.0808	0.2032	
Nd(III)	57	0.1076	0.0781	0.0505	0.2141	0.0723	0.1858	
Pm(III)	15	0.3376	0.0561	0.0591	0.1977	0.0589	0.1681	
Sm(III)	42	0.1381	0.0644	0.0960	0.2158	0.0745	0.1851	
Eu(III)	96	0.1624	0.0848	0.0880	0.2170	0.0900	0.1900	
Gd(III)	70	0.1830	0.0600	0.0735	0.2082	0.0658	0.1781	
Tb(III)	42	0.2251	0.0754	0.0440	0.2123	0.0746	0.1823	
Dy(III)	30	0.1873	0.0690	0.0364	0.2096	0.0663	0.1794	
Ho(III)	27	0.2108	0.0555	0.0409	0.2258	0.0547	0.1897	
Er(III)	39	0.1374	0.0678	0.0360	0.2061	0.0638	0.1756	
Tm(III)	15	0.2109	0.0671	0.0585	0.1814	0.0678	0.1570	
Yb(III)	47	0.1764	0.0752	0.0588	0.1714	0.0719	0.1489	
Lu(III)	30	0.2210	0.0844	0.0466	0.1689	0.0751	0.1488	

(a) **J. of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, **177** (2006) 225-237. (b) **J. of Chemical Theory and Computation**, **2** (2006) 64-74. (c) **Polyhedron**, **24** (2005) 3046-3051. (d) **J. Organometallic Chemistry**, **690** (2005) 4099-4102. (e) **J. Computational Chemistry**, **26** (2005) 1524-1528. (f) **Inorganic Chemistry Communications**, **8** (2005) 831-835. (g) **Chemical Physics Letters**, **411** (2005) 61-65. (h) **J. Organomet. Chem.** **691** (2006), **2584**. (i) **J. Phys. Chem. A**, **110** (2006) 5897.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

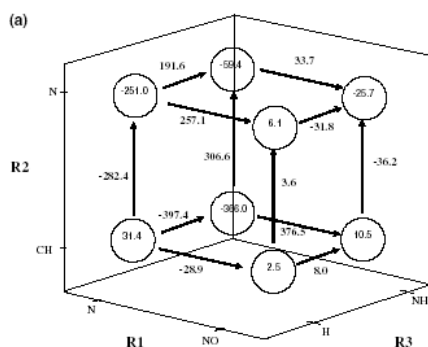
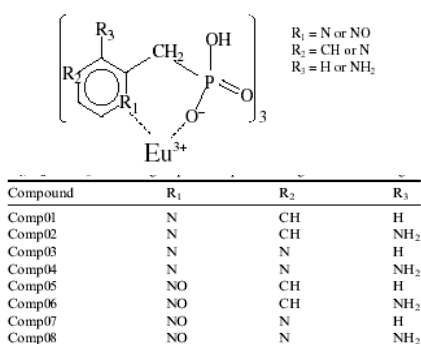
Tempos de Cálculo 1SCF *Sparkle*/AM1 vs. *Ab initio* ECP

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010



Computador Athlon MP 1800, 1 GB de memória DDR/266MHz e 2 HDs de 40 GB (7200 rpm).

Design de Conversores de Luz



The results indicate that the higher net energy transfer rates were $3.14 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (triplet $\rightarrow$ 5D0) and $2.52 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (triplet $\rightarrow$ 5D1), having been obtained for Tris(2-pyridyl-l-hydroxymethylphosphonic acid)-1,10-phenanthroline-europium(III) complex.

Freire R.O., Albuquerque, R.Q. Alves S.Jr., Rocha, G.B., Mesquita M.E., *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 405, 123-126.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

www.sparkle.pro.br

Lanthanide Complexes Computational Chemistry - Windows Internet Explorer

http://www.sparkle.pro.br/

Novidades Perfil Email Fotos Calendário MSN Compartilhar

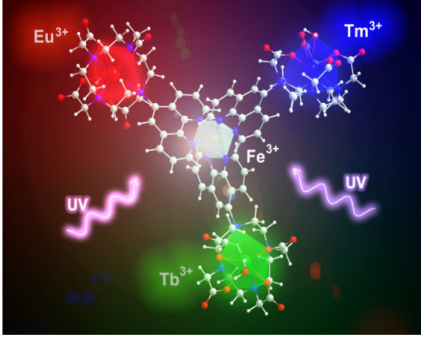
Favorites Sites Sugeridos Obtenha mais comple...

Lanthanide Complexes ... Gabedit : A graphical user I...

Lanthanide Complexes Computational Chemistry 中文 | 日本語 | 한국어 | ไทย

Ab Initio
Independent Review
Tutorial
Using MOPAC2009
Drawing Complexes
Viewing Molecules
UV Vis Spectra
IR Spectra
Drawing Orbitals
Electrostatic Map
pKa
Solvent Effects
Nonlinear Optics
Reaction Path
Transition State
Spin Density
Electron Density
Geometry
Solid State
Original Articles
Lanthanum
Cerium
Praseodymium
Neodymium
Promethium
Samarium
Europium
Gadolinium
Terbium
Dysprosium
Holmium

Computational Chemistry of Complexes of Lanthanides



Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

4º dia:

1 – Práticas: Cálculo de propriedades de complexos de lantanídeos

- 1.1 – Geometria
- 1.2 – Espectro vibracional
- 1.3 – Orbitais moleculares
- 1.4 – Densidade eletrônica

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

www.sparkle.pro.br

Lanthanide Complexes Computational Chemistry - Windows Internet Explorer

http://www.sparkle.pro.br/

Windows Live Bing Novidades Perfil Email Fotos Calendário MSN Compartilhar

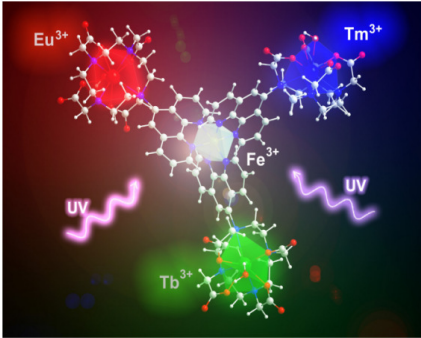
Favoritos Sites Sugeridos Obtenha mais comple...

Lanthanide Complexes ... Gabedit: A graphical user L...

Lanthanide Complexes Computational Chemistry 中文 | 日本語 | 한국어 | ไทย

- Ab Initio
- Independent Review
- Tutorial**
 - Using MOPAC2009
 - Drawing Complexes
 - Viewing Molecules
 - UV Vis Spectra
 - IR Spectra
 - Drawing Orbitals
 - Electrostatic Map
 - pKa
 - Solvent Effects
 - Nonlinear Optics
 - Reaction Path
 - Transition State
 - Spin Density
 - Electron Density
 - Geometry
 - Solid State
- Original Articles
 - Lanthanum
 - Cerium
 - Praseodymium
 - Neodymium
 - Promethium
 - Samarium
 - Europium
 - Gadolinium
 - Terbium
 - Dysprosium
 - Holmium

Computational Chemistry of Complexes of Lanthanides



Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Tutoriais

www.sparkle.pro.br

Lanthanide Complexes Computational Chemistry

- Ab Initio
- Independent Review
- Tutorial**
 - Using MOPAC2009
 - Drawing Complexes
 - Viewing Molecules
 - UV Vis Spectra
 - IR Spectra
 - Drawing Orbitals
 - Electrostatic Map
 - pKa
 - Solvent Effects
 - Nonlinear Optics
 - Reaction Path
 - Transition State
 - Spin Density
 - Electron Density
 - Geometry
 - Solid State
- Original Articles
 - Lanthanum
 - Cerium

Home

Tutorial Software

- Using MOPAC2009
- Drawing Complexes
- Viewing Molecules
- UV Vis Spectra
- IR Spectra
- Drawing Orbitals
- Electrostatic Map
- pKa
- Solvent Effects
- Nonlinear Optics
- Reaction Path
- Transition State
- Spin Density
- Electron Density
- Geometry
- Solid State

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010



Laboratório de Química Quântica Computacional (LQQC) - UFPB

- 6 professores
- 2 Bolsistas PNPD
- 15 alunos de pós-graduação
- 15 alunos de PIBIC e PIVIC
- 1 bolsista de apoio técnico nível superior

Infra-estrutura

- Um cluster de PCs (9 Core2Duo + 4 Core2Quad) = 34 processadores.
- Um cluster de PCs (17 nodes dual Xeon core2quad) = 134 processadores.
- Rede ethernet Gigabit, wireless.
- Impressora laser colorida
- Cerca de 30 PCs
- Licenças de: Gaussian 2009, Terachem, Amber 11, AIM2000, Chem3D, MOLPRO, MORPHY, etc.

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

Agradecimentos



• Bolsas

Produtividade em pesquisa I-D
PIBIC (2006, 2007, 2008, 2009, 2010)
Apoio técnico nível superior (2010)

• Auxílios

Edital Universal CNPq 2006
Edital universal CT-Petro 2006
Edital universal CT-Petro 2007
Edital Pró-equipamentos – CAPES 2007
Chamada Doenças Negligenciadas 2008
Edital Universal CNPq 2009

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010

FIM

Rocha, G.B, V-EMMSB 2010