



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CAMPUS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS - CCET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM
CIÊNCIAS MOLECULARES

YAGO FRANCISCO LOPES

FOTOESTABILIDADE DA VITAMINA C: DINÂMICA DE *SURFACE HOPPING* E ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR

ANÁPOLIS – GO

2021

YAGO FRANCISCO LOPES

FOTOESTABILIDADE DA VITAMINA C: DINÂMICA DE *SURFACE HOPPING* E ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Orientador: Dr. Ademir João Camargo

ANÁPOLIS - GO

2021

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL (BDTD)

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Estadual de Goiás a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UEG), regulamentada pela Resolução, **CsA n.1087/2019** sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

Dados do autor (a)

Nome Completo : Yago Francisco Lopes

E-mail : yagolopes-f@hotmail.com

Dados do trabalho

Título : FOTOESTABILIDADE DA VITAMINA C: DINÂMICA DE *SURFACE HOPPING* E ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA.

Data da Defesa: 29/01/2021

Tipo

() Tese (X) Dissertação

Programa de Mestrado em Ciências Moleculares

Concorda com a liberação documento

[X] SIM

[] **NÃO Casos de impedimento:** Período de embargo por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo necessita de justificativa junto à coordenação do curso.

- [] Solicitação de registro de patente;
- [x] Submissão de artigo em revista científica;
- [] Publicação como capítulo de livro;
- [] Publicação da dissertação/tese em livro.

Anápolis, 28 /01 /2022

Local Data



Assinatura do autor (a)



Assinatura do orientador (a)

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FY12f FRANCISCO LOPES, YAGO
FOTOESTABILIDADE DA VITAMINA C: DINÂMICA DE SURFACE
HOPPING E ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA. / YAGO
FRANCISCO LOPES; orientador Ademir João Camargo. --
Anápolis, 2021.
95 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
Mestrado Acadêmico em Ciências Moleculares) -- Câmpus
Central - Sede: Anápolis - CET, Universidade Estadual
de Goiás, 2021.

1. Ácido Ascórbico. 2. Surface Hopping. 3. Dinâmica
Molecular. I. João Camargo, Ademir, orient. II. Título.

Ata de aprovação

FOTOESTABILIDADE DA VITAMINA C: DINÂMICA DE SURFACE HOPPING E ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR

YAGO FRANCISCO LOPES

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 29/01/2021 por:



Prof. Dr. Dr. Ademir João Camargo (Orientador/UEG)



Prof. Dr. Luciano Ribeiro (UEG)



Prof. Dr. Daniel Francisco Scalabrini Machado (UNB)

*“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo “
-Wiston Churchill*

Agradecimentos

A princípio agradeço a Deus por ter me dado graças e me sustentado até aqui

A minha família que sempre esteve ao meu lado me apoiando e dando todo o suporte. Em especial a minha querida mãe, que sempre me ajudou com tudo, com o apoio moral e com seu exemplo de superação, também quero agradecer aos meus irmãos Lucas Gabriel Francisco Lopes, Daniel Francisco Lopes, Patrick Lopes e Maria Vitoria Francisca Lopes, que também contribuíram bastante nessa jornada, e não poderia esquecer-me dos meus afilhados Bryan Henrique de Oliveira Lopes e Sophia Vitoria de Oliveira Lopes, que nessa reta final me deram uma força a mais.

A Igreja do Evangelho quadrangular, principalmente meus pastores, Guilherme Borges e Janete Borges, que sempre estiveram ao meu lado e acreditaram no meu potencial, e sempre me ajudaram de todas as formas, psicologicamente, espiritualmente e sempre sendo minha segunda família. A Suely Fellet, Renato Fellet, Bianca Fellet que também me ajudaram bastante nessa caminhada.

Ao meu orientador Ademir João Camargo, por todo conhecimento compartilhado, por todos os momentos agradáveis, por todas as conversas, incentivos, conselhos e pela amizade construída nesses últimos anos.

Aos professores Valter Henrique Carvalho, Luciano Ribeiro, Daniel Scalabrini Machado, por todas as contribuições e auxílio ao longo desse trabalho e por aceitarem compartilhar desde momento. E a todos professores do programa de pós-graduação.

A ex-secretária Ediléia Mávia Rezende Silva, por todo auxílio durante esses anos.

E aos meus amigos que sempre estiveram do meu lado nessa caminhada em especial o Marcos Vinicius Rezende, Hugo Machado, Lilian Tathiane, Allane Carvalhaes, Priscilla Gomes.

Quero agradece também a coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de Nível superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

E não poderia deixar de agradecer a minha namorada Isabel Rodrigues de Oliveira, por toda paciência, e por ter me ajudado bastante nesses anos sendo extremamente companheira.

Dedico esse trabalho aos meus mestres Dr Marthin Lutter King Jr e Malcolm X.

RESUMO

A vitamina C é um nutriente essencial ao ser humano, sendo importante em diversos processos bioquímicos, fotoquímicos e atividades antioxidantes. Entretanto, muitos mecanismos da atividade da vitamina C ainda não são completamente entendidos, como, por exemplo, a transferência intramolecular de cargas, a estabilidade fotoquímica e o tempo de decaimento dos seus respectivos estados excitados. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo principal analisar os 12 primeiros estados excitados da vitamina C, classificando-os em excitações locais, transferência de cargas ou de Rydberg. Além disso, o tempo de decaimento de cada estado excitado foi estimado usando a dinâmica molecular de *Surface Hopping* (DMSH). Na DMSH, os orbitais de Khon-Sham foram expandidos usando ondas planas com energia de corte de 75 Ry, funcional de troca e correlação PBE e pseudopotencial de norma conservada de Troullier-Martins. A temperatura foi controlada em 300 K usando uma cadeia de três termostato de Nosé-Hoover. Os espectros de UV-vis foram obtidos usando TD-DFT com os funcionais de troca e correlação CAM-B3LYP, B3LYP e PBE e o conjunto de funções de base 6-31G. O efeito do solvente aquoso foi incluído nos cálculos explícito e implicitamente. Os resultados dos cálculos mostram que os parâmetros geométricos obtidos teoricamente têm boa concordância com os valores experimentais. Observa-se ainda que o λ_{max} obtido com a inclusão implícita e explícita do solvente aquoso foi 246,40 nm e 245,43 nm, respectivamente. Estes resultados quando comparados com o λ_{max} em fase gasosa representam um deslocamento de 21,5 e 20,53 nm, respectivamente. Em 33,33 % dos estados excitados analisados ocorrem a transferência de carga, sendo que as excitações são predominantemente do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. De todas as trajetórias de DMSH analisadas, não se observou a fotodegradação, ou seja, a vitamina C apresenta estabilidade fotoquímica; o que possibilita, por exemplo, a utilização desta molécula em dispositivos fotoelétricos e protetores solares.

PALAVRAS CHAVE: *Surface Hopping Dynamics*, Vitamina C, Fotobioquímica.

ABSTRACT

Vitamin C is an essential nutrient for humans, being important in several biochemical, photochemical and antioxidant activities. However, many mechanisms of vitamin C activity are not yet fully understood, such as, for example, an intramolecular charge transfer, photochemical stability and the time decay of their excited states. In this sense, the present work had as main objective the analysis of the first 12 excited states of vitamin C, classifying them in local excitations, charge transfer or Rydberg states. In addition, the decay time for each excited state was estimated using the Surface Hopping molecular dynamics (DMSH). In DMSH, the Khon-Sham orbitals were expanded using flat waves with 75 Ry cut-off, PBE exchange and correlation functional and Troullier-Martins of conserved norm pseudopotential. The temperature was controlled at 300 K using a chain of three Nosé-Hoover thermostats. The UV-vis spectra were chosen using TD-DFT with the CAM-B3LYP, B3LYP and PBE exchange and correlation functionals and the 6-31G base set. The effect of the aqueous solvation was included in the calculations explicitly and implicitly. The results of the calculations show that the geometric parameters obtained theoretically have good agreement with the experimental values. It is also observed that the λ_{max} obtained with the implicit and explicit inclusion of the aqueous solvent was 246.40 nm and 245.43 nm, respectively. These results when compared with the λ_{max} in gas phase represent a displacement of 21.5 and 20.53 nm, respectively. In 33,33 % of the analyzed excited states, charge transfer occurs, and the excitations are predominantly of the type $\pi \rightarrow \pi^*$. Of all the DMSH trajectories analyzed, photodegradation was not observed, that is, vitamin C shows photochemical stability, which makes it possible, for example, to use this molecule in photoelectric devices and sunscreens.

KEY WORDS: Surface hopping dynamics, Vitamin C, Photobiochemistry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da vitamina C _____	18
Figura 2. Diagrama de Jablonski simplificado _____	23
Figura 3. Transições eletrônicas em compostos orgânicos. _____	24
Figura 4. Fórmula estrutural proposta para o complexo de transferência de carga superficial entre o AA e o TiO ₂ . _____	26
Figura 5. Representação esquemática da dinâmica de <i>surface hopping</i> entre duas superfícies de energia potencial (linhas pretas) a (linha rosa) indica a trajetória seguida pelo sistema. _____	37
Figura 6. Molécula do Ácido Ascórbico em uma caixa cúbica de 10 Å. _____	39
Figura 7. Molécula do Ácido Ascórbico solvatada por 106 moléculas de água em uma caixa cúbica de 16 Å. _____	41
Figura 8. Conformações do Ácido Ascórbico: A) Representa o Ácido L-Ascórbico e a molécula B representa o Ácido D-Ascórbico. _____	43
Figura 9. Sobreposição das moléculas do Ácido D-Ascórbico. _____	44
Figura 10. Fórmula estrutural do Ácido Ascórbico com suas respectivas numerações atômicas adotadas nos cálculos. _____	45
Figura 11. Representação gráfica da relação entre resultados teóricos (simulação de DMCP, PBE/aug-cc-ptz e PBE/cc-pv-tz) e resultados experimentais, para os comprimentos de ligação. _____	46
Figura 12. Representação gráfica da relação entre os comprimentos de ligação obtidos via simulação de DMCP para a molécula de Ácido Ascórbico. _____	48
Figura 13. Sobreposição da molécula de Ácido Ascórbico otimizada com o funcional PB/Aug-cc-pvtz em azul e a molécula experimental cristalográfico. _____	49
Figura 14. Representação gráfica da relação entre resultados teóricos (simulação de DMCP, PBE/aug-cc-ptz e PBE/cc-pv-tz) e resultados experimentais para os ângulos de ligação. _____	51
Figura 15. Representação gráfica da relação entre resultados teóricos (simulação de DMCP e PBE/Aug-cc-pvtz) para os ângulos de ligação. _____	53
Figura 16. Espectro de absorção teórico do AA representado por bandas e por linhas espectrais correspondentes às contribuições das transições eletrônicas, ao qual A) B3LYP/aug-ccpvtz, B) CAM-B3LYP/aug-ccpvtz, C) PBE/aug-ccpvtz e D) Sobreposição dos funcionais utilizados, HFW=0,2 eV. _____	55
Figura 17. Espectro eletrônico na região do UV-vis do ácido ascórbico 1x10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ . ____	58
Figura 18. Espectro de absorção teórico do AA representado por bandas e por linhas espectrais correspondentes às contribuições das transições eletrônicas, em A) cálculo CAM-B3LYP/6-31G, B) CAM-B3LYP/cc-pvdz, C) Resultado Experimental e D) Sobreposição dos espectros analisados, HFW=0,2 eV. _____	61

Figura 19. Isosuperfícies do Hole-Eletron dos respectivos estados excitados do Ácido Ascórbico: em verde está representado o Buraco e em azul o Elétron, fase gasosa, CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz. _____	64
Figura 20. Isosuperfície dos centroides dos Hole-Eletron dos respectivos estados excitados do Ácido Ascórbico: em verde está representado o Buraco e em azul o Elétron, fase gasosa, CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz. _____	66
Figura 21. Isosuperfícies dos orbitais de transições naturais do Ácido Ascórbico, fase gasosa, CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz. _____	72
Figura 22. Tempo de decaimentos dos respectivos estados excitados do Ácido Ascórbico. _____	74
Figura 23. Curva de Energia Potencial do décimo segundo estado excitado do AA. _____	76
Figura 24. Curva de Energia Potencial do décimo segundo estado excitado do AA, transição $S_3 \rightarrow S_0$. _____	77
Figura 25. Curva de Energia Potencial do décimo segundo estado excitado do AA, transição $S_1 \rightarrow S_0$. _____	78

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Valores médios dos comprimentos de ligação entre os átomos da molécula de Ácido Ascórbico em fase gasosa e comparação entre resultados teóricos (simulação de DMCP, PBE/aug-cc-pvtz e PBE/cc-pvtz) e resultado experimental. _____ 45
- Tabela 2.** Valores médios obtidos através da DMCP com seus respectivos desvios-padrões. _____ 48
- Tabela 3.** Valores médios dos ângulos de ligação entre os átomos da molécula de Ácido Ascórbico em fase gasosa e comparação entre resultados teóricos: DMCP, PBE/aug-cc-pvtz e PBE/cc-pvtz e resultados experimentais. _____ 50
- Tabela 4.** Valores médios obtidos usando a DMCP com seus respectivos desvios padrões, e comparação entre os com ângulos de ligação dos átomos da molécula de Ácido Ascórbico. _____ 52
- Tabela 5.** Energias de transição (em eV e nm) para os estados excitados de singleto e força do oscilador (f) do isômero A da molécula de Ácido Ascórbico no vácuo calculada usando os métodos B3LYP / aug-ccpvtz, CAM-B3LYP / aug-ccpvtz e PBE / aug-ccpvtz. _____ 54
- Tabela 6.** Energias de transição (em eV) para os estados excitados de singleto do Isômero A da molécula de Ácido Ascórbico no vácuo calculada usando os metodos CPMD / PBE. 57
- Tabela 7.** Energias de transição (em eV) para os estados excitados de singleto do Isômero A da molécula de Ácido Ascórbico no vácuo calculada usando os metodos DMBO / PBE e TD-DFT-PBE-aug-cc-pvtz e a diferença percentual media. _____ 57
- Tabela 8.** Energias de transição (em eV e nm) para os estados excitados de singleto e força do oscilador (f) da molécula de Ácido Ascórbico em fase aquosa calculada usando os métodos CAM-B3LYP / cc-pvtz.e CAM-B3LYP/ 6-31G e o resultado experimental. _____ 61
- Tabela 9.** Valores de Δr em (Å) para os respectivos estados excitados. _____ 63
- Tabela 10.** Valores de D_{ct} em (Å) para os respectivos estados excitados. _____ 66
- Tabela 11.** Valores de t_{index} em (Å) para os respectivos estados excitados. _____ 68
- Tabela 12.** Contribuição do HOMO e LUMO dos orbitais canônicos do Ácido Ascórbico. _ 69
- Tabela 13.** Contribuição do HOMO e LUMO dos orbitais de transições naturais do Ácido Ascórbico. _____ 71
- Tabela 14.** Caracterização dos tipos de excitações predominantes dos Orbitais de transições naturais do Ácido Ascórbico. _____ 72

LISTA DE ABREVIações

AA – Ácido Ascórbico

ABO – Aproximação de Born-Oppenheimer

CSO'S – Células solares orgânicas

DFT- *Density Functional Theory*

DM – Dinâmica Molecular

DMAI – Dinâmica molecular *Ab Initio*

DMBO – Dinâmica molecular de Born-Oppenheimer

DMC – Dinâmica molecular clássica

DMCP – Dinâmica molecular de Car-Parrinello

DME – Dinâmica molecular de Ehrenfest

DMSH – Dinâmica molecular de *Surface Hopping*

FSH – *Fewest Swithes Surface Hopping*

KS- Kohn-Sham

PBE – Funcional Perdew-Burke-Ernzerho

PCM – *Polarizable Continuum Model*

ROS· – *Oxygen reactive species*

OPS- *organic photovoltaic solar*

OTN-Orbital de transição Natural

NTO- *Natural transition orbital*

SH-DDFT – *Surface Hopping Dynamic with Density Functional Theory*

TD-DFT – *Time Dependent Density Functional Theory*

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

SUMÁRIO	16
CAPÍTULO 1	18
1.1 INTRODUÇÃO.....	18
CAPÍTULO 2.....	23
2 REFERENCIAL TEÓRICO	23
2.1 Fotoquímica de moléculas orgânicas.....	23
2.2 Mecânica Quântica	27
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	28
2.4 Dinâmica Molecular de Born-Oppeinheimer.....	30
2.5 Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.....	30
2.6 Dinâmica Molecular de Surface-Hopping	33
3 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL	39
3.1 CÁLCULO DOS ESTADOS EXCITADOS.....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
4.1 ANÁLISE DOS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS.....	43
4.1.1 COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO	44
4.1.2 ÂNGULOS DE LIGAÇÃO	50
4.2 ANÁLISES DO ESPECTRO UV-VIS.....	54
4.2.1 ESPECTRO UV-VIS DO ACIDO L-ASCÓRBICO NO VÁCUO	54
4.2.2 ESPECTRO EXPERIMENTAL DE UV-VIS EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	58
4.2.3 ESPECTRO TEORICO UV-VIS FASE AQUOSA: MÉTODO IMPLÍCITO E MÉTODO EXPLÍCITO	60
4.3 ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA	63
4.3.1 ÍNDICE Δr	63

4.3.2	ÍNDICE Dct	65
4.3.3	ÍNDICE t.....	67
4.4	ANÁLISES DOS ORBITAIS MOLECULARES	69
4.4.1	CONTRIBUIÇÃO DOS ORBITAIS NAS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS....	69
4.4.2	ORBITAIS NATURAL DE TRANSIÇÃO	70
4.5	TEMPO DE DECAIMENTO DA DINÂMICA DE <i>SURFACE HOPPING</i>	74
4.6	CURVA DE ENERGIA POTENCIAL	75
CAPÍTULO 3.....		79
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	79
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

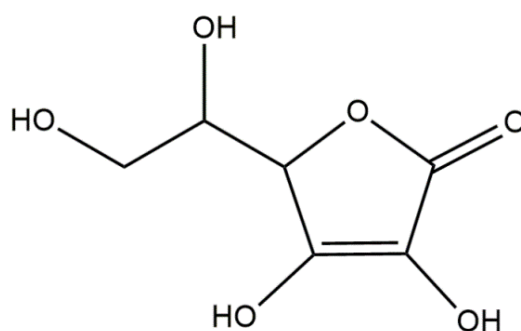
CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 INTRODUÇÃO

O primeiro a isolar a vitamina C foi o bioquímico húngaro Szent-Gyorgyi que pelo seu trabalho foi contemplado com o Prêmio Nobel em 1937. A vitamina C também é conhecida como ácido ascórbico (AA), o qual é uma alfacetolactona de seis átomos de carbono cuja fórmula estrutural é $C_6H_8O_6$ (176,13 g/mol), formando um anel lactona com cinco membros e um grupo enadiol bifuncional com um grupo carbonila adjacente (Figura 1); é um composto hidrossolúvel, polar e antioxidante (VANNUCCHI, 2012) (TELANG, 2013) (FUNK, 2014).

Figura 1. Estrutura química da vitamina C



O ser humano não possui a enzima L-glucono-gama lactona oxidase necessária para a síntese *in vivo* do AA, sendo assim necessário a sua obtenção em fontes sintéticas ou naturais, como frutos cítricos e vegetais. O AA é vendido comercialmente como complemento alimentar (LIN *et al.*, 2003). A vitamina C é um nutriente que está envolvido na reparação de muitos tecidos, produção de enzimas importantes para o sistema imunológico e produção de neurotransmissores. A sua carência leva a doenças como, por exemplo, o escorbuto, que causa exaustão, fraqueza, equimoses, perda dos dentes, afecções do pulmão e do fígado (LIN *et al.*, 2003) (PANDEL *et al.*, 2013) (GARLIPP-PICCHI *et al.*, 2013).

O AA é fundamental na síntese do colágeno produzido no organismo que é uma importante proteína, principal constituinte dos tendões, na pele, ossos, dentes, ligamentos, cartilagem e vasos sanguíneos; assim sendo essencial na prevenção de doenças como artrite e osteoartrite, na reparação de tecidos, cicatrização de feridas, minimiza a cicatriz e doenças carcinogênicas (ARANHA *et al.*, 2000) (CAMILA; VIDAL; FREITAS, 2015) (PULLAR; CARR; VISSERS, 2017). Uma das principais particularidades é a sua função antioxidante, no qual inibe a oxidação, ou seja, a perda de elétrons. O AA doa elétrons para várias enzimas humanas, três das quais participam da síntese do colágeno, duas na biossíntese da carnitina e três na síntese de hormônios e aminoácidos (FIORUCCI; SOARES; CAVALHEIRO, 2003) (VANNUCCHI, 2012) (TELANG, 2013) (CLEMENS, 2016). Devido as suas propriedades antioxidante e fotobioquímica, o AA tem papel fundamental na neutralização dos radicais livres que, em determinadas concentrações, são nocivos ao organismo e podem trazer graves problemas como a causar danos na molécula de DNA e proteínas. (BIANCHI; ANTUNES, 1999) (MANELA, MONICA. *et al.*; 2003).

Além disso, o AA tem grande potencial em aplicações tecnológicas relacionadas a fotoestabilizadores, cosméticos, protetores solares e em células solares orgânicas (CSO). Entretanto, o mecanismo da ação fotobioquímica do AA não está completamente estabelecido. (DARR *et al.*, 1992) (PANDEL *et al.*, 2013) (BARRITA; SÁNCHEZ, 2013) (PULLAR; CARR; VISSERS, 2017).

Entre as propriedades do AA, a transferência de cargas intramolecular ao ser excitada e o tempo de decaimento são propriedades extremamente importantes para aplicações em dispositivos do tipo CSO. As CSO's, são dispositivos usados para se obter energia elétrica a partir da radiação eletromagnética do sol. No entanto, um dos problemas das CSO's tem sido sua eficiência. Os métodos teóricos de modelagem molecular podem ser de grande ajuda na caracterização dos estados excitados envolvidos no processo de fotossensibilização, fornecendo informações valiosas que podem otimizar o processo e, assim, melhorar a eficiência das CSO's (ZHANG *et al.*, 2019).

Os pioneiros a realizarem cálculos computacionais sobre o AA foram Carlson e colaboradores (1976). Eles usaram como input a estrutura geométrica obtida por cristalografia. A molécula de AA e seu ânion AH^- foram otimizados usando o nível de cálculo *ab initio* com a base STO-3G. As cargas de Millikan foram calculadas para

ambas estruturas (CARLSON; CABLE; FFFIL, 1976). Posteriormente, Alaham e colaboradores (1991) realizaram cálculos de análise conformacional, com o nível de cálculo MP2/6-31G*. Eles também usaram dados cristalográficos, porém, diferentemente de Carlson e colaboradores, Alaham e colaboradores fixaram o anel de cinco membros durante o processo de otimização da geometria. A conformação de menor energia foi analisada (AL-LAHAM; PETERSSON; HAAKE, 1991). Milanesio e colaboradores (1997) fizeram cálculos de otimização de geometria e de potenciais eletrostáticos com o de nível de cálculo B3LYP/6311++g(2d,2p). As estruturas finais obtidas por Milanesio e colaboradores (1997) apresentaram boa exatidão e concordância com as estruturas obtidas por Hvoslef e colaboradores (1976). Uma das principais descobertas de seu estudo foi que as maiores densidades eletrônicas se encontram entre as duplas ligações do AA (MILANESIO *et al.*, 1997). Mora e Medelenz (1998) estudaram 36 conformações da molécula de AA usando vários níveis de cálculos (RHF/631G), RHF/631G (d,p), RHF/ 6311+g (d,p) e MP2/ 6-31g (d,p), eles descreveram várias conformações com o mínimo global de energia. Os resultados foram bem acurados visto que a estrutura final encontrada foi próxima a estrutura cristalográfica (MORA; MELENDEZ, 1998). Em 2006, Dimitrova foi o pioneiro a realizar cálculos do AA com moléculas de água, utilizando o nível de teoria SCF/6-31G (d,p), B3LYP/ 6-31G (d,p) e B3LYP/6-31G++(d,p), ao qual realizou cálculos de frequências vibracionais e correlacionou com resultados experimentais, obtendo boa coerência entre os resultados (DIMITROVA, 2006).

O primeiro a realizar cálculo com o efeito de solvente foi O'Malley (2001), no qual ele considerou uma camada de microsolvatação com 4 moléculas de água. Os resultados mostraram que a molécula de ácido ascórbico faz três ligações de hidrogênio com as moléculas de água (O'MALLEY, 2001). Juhasz e colaboradores (2003), realizaram um trabalho teórico com o nível de teoria DFT usando o funcional de troca e correlação B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31G, no qual realizou-se uma análise conformacional do AA e mostrou que mudar a conformação da molécula de AA a sua acidez também muda, além de caracterizar algumas forças de interações de hidrogênio intramolecular do AA como moderadas (JUHASZ *et al.*, 2003).

Allen e colaboradores (2005) realizaram um estudo detalhado do AA e seus confórmeros, utilizando o método de polarização contínua no nível de cálculo

B3LYP/6-311++G (d,p). Para os cálculos de energia, usaram o MP2; para os cálculos de geometria foi utilizado B3LYP/6-311++G(d,p). Eles encontraram bons resultados em relação aos dados experimentais e mostraram qual sítio é mais provável para a desprotonação e qual ânion do AA é mais estável. A partir dos valores de energia, ele sugere que para obtenção de resultados mais exatos é necessário um modelo de solvatação mais efetivo, visto que o modelo de solvatação continua não considera a interação da ligação de hidrogênio (REESHMAH N. ALLEN, M. K. SHUKLA, DEMARCIO REED, 2006).

Contazo e colaboradores (2008) fizeram um estudo amplo sobre o processo de solvatação do ácido ascórbico usando dinâmica molecular de Born-Oppenheimer. Os cálculos foram feitos para o AA e seus tautômeros na fase gasosa e usando 50 moléculas de água como solvente. Também foram feitos cálculos de densidade de spin. Um dos principais resultados desse trabalho foi a elucidação da interação de hidrogênio intramolecular na fase gasosa para o AA, além de uma melhor descrição do processo de oxidação deste composto a partir da análise dos seus ânions e intermediários. Outro resultado interessante foram as análises do caráter hidrofílico da molécula de AA, que à medida que perde os prótons das suas hidroxilas, o AA perde essa característica. Um dos problemas relatados por Constanzo e colaboradores (2008) são as energias de oxidação da molécula de AA. Os dados de densidade de spin obtidos por Costanzo estão de acordo com os resultados encontrados na literatura (COSTANZO *et al.*, 2007).

Demianenko e colaboradores (2014), realizaram um estudo teórico da dissociação do ácido ascórbico em aglomerados de água usando a teoria DFT, com os funcionais de troca e correlação B3LYP, M06 e wB97XD e com o conjunto de funções de base 6-311++G(d,p), PCM (*Polarizable Continuum Model*) e um modelo de nano cluster usando 8 moléculas de água. Eles obtiveram vários resultados sobre a acidez do ácido ascórbico, além de várias propriedades cinéticas, como energia de ativação para a transferência dos prótons do ácido para a molécula de água associada. Eles atribuíram uma menor barreira de energia para transferência do primeiro próton para uma molécula de água e, conseqüentemente, uma maior barreira para a transferência do segundo próton. Os estados de transições envolvidos nesse processo, os resultados de Pka obtidos estão de acordo com os resultados experimentais para os funcionais M06 e wB97XD. Eles concluíram que o modelo de

cluster tem um erro de aproximadamente 12 % em relação ao experimental (DEMIANENKO *et al.*, 2014). Em 2017, Baniasadi e colaboradores fizeram um estudo de adsorção da vitamina C em uma superfície de fulereno na fase gasosa e em solvente, com o nível de teoria DFT. Utilizando o funcional B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31G*, eles mostraram que o efeito do solvente influencia diretamente nas interações entre o fulereno e o AA. (BANIASADI, R., HARISMAH, K., SADEGHI, M., 2017)

Os primeiros cálculos de TD-DFT para o AA foram realizados em 2014 por Dabbagh, na fase gasosa e aquosa (utilizando o método SRCF), apenas para o primeiro estado excitado, utilizando o nível de teoria B3LYP/6-31G++. As transições mais significativas foram analisadas, onde obteve o comprimento de onda máximo de 238 nm para fase gasosa e de 248 nm na fase aquosa, além de mostrar que as transições eletrônicas predominantes ocorrem do orbital HOMO para o orbital LUMO. Porém, nas análises de estados excitados, os orbitais canônicos podem não fornecer bons resultados, visto que nem sempre as transições dos estados excitados estão concentradas somente nos orbitais HOMO e LUMO. Os orbitais de transições naturais (NTO - Natural Transition Orbitals) fornecem uma análise mais acurada (DABBAGH *et al.*, 2014). Dabbagh e colaboradores (2014) publicaram o último trabalho de TD-DFT dos 4 confôrmeros do AA e seus ânions, utilizando MP2/6-311++G(d,p). Realizaram análises conformacionais e de transições eletrônicas. Observaram que o comprimento de onda diminuiu da solução gasosa para a solução aquosa. No entanto, em seu trabalho Dabbagh analisou apenas as três excitações mais baixas (DABBAGH *et al.*, 2014).

No melhor do nosso conhecimento, não existe trabalhos, na literatura atual, analisando vários estados excitados do AA, seja do ponto de vista de cálculos estáticos ou dinâmica de estados excitados. Neste sentido, o presente trabalho, tem por objetivo realizar uma análise detalhada dos 12 primeiros estados excitados do AA; caracterizar a estabilidade fotoquímica do AA nos respectivos estados excitados usando a dinâmica molecular de *Surface Hopping* e os tempos de decaimentos dos respectivos estados excitados (CLEMENS, 2016).

CAPÍTULO 2

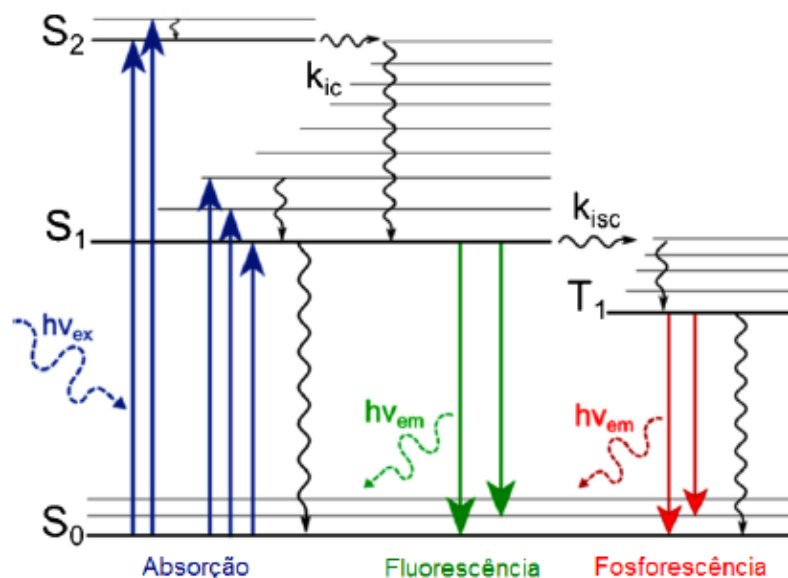
2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 Fotoquímica de moléculas orgânicas

Nas moléculas orgânicas, quando alguma molécula absorve algum tipo de radiação eletromagnética, ela ganha energia suficiente para sair do seu estado fundamental e passar para um estado energético de maior energia, ao qual atribui-se o nome de estado excitado (GARCIA, 2014) (KIMBROUGH, 1997).

A Figura 2 representa o diagrama de Jablonski simplificado mostrando todos os processos físicos que ocorrem quando uma molécula absorve algum tipo de radiação eletromagnética na faixa de 100 nm a 800 nm, que é a faixa do Ultravioleta e do visível. Na Figura 2 pode-se observar que o estado de menor energia é o estado chamado de S_0 que é o estado fundamental (KIMBROUGH, 1997).

Figura 2. Diagrama de Jablonski simplificado.



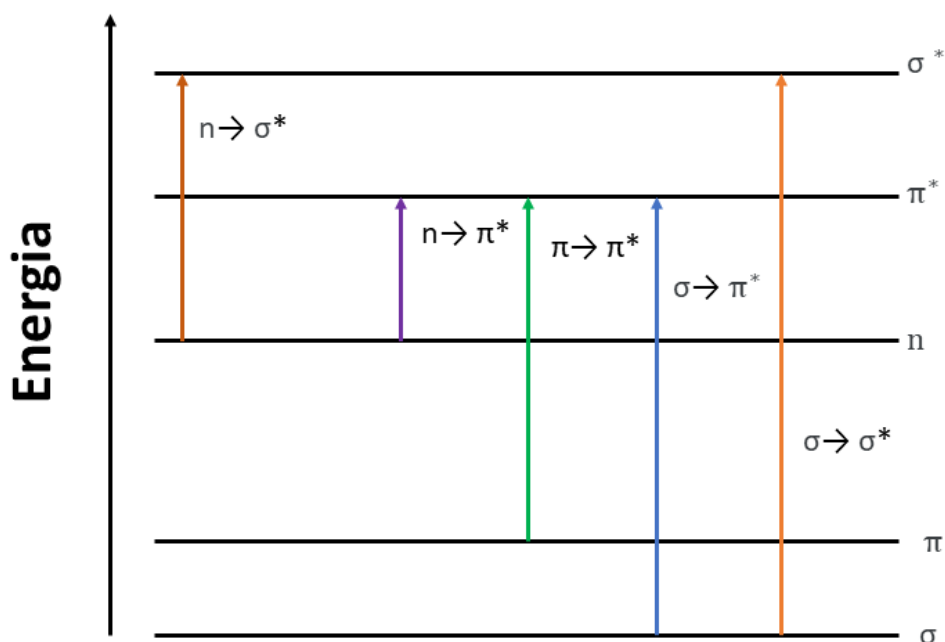
Extraído pelo autor, fonte: (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Posteriormente, temos estados de menor energia em seus estados singletes e tripletes que são S_1 e T_1 , respectivamente. Além disso, pode-se notar que o estado energético de maior energia em relação ao S_1 que é o estado S_2 , que é um segundo

estado singlete, os processos de excitações são representados através das setas, nos quais as setas não onduladas para cima representam os processos de absorção, e as setas não onduladas para baixo representam os processos de emissão. Esses dois processos são radioativos como os de absorção, fluorescência e fosforescência (GARCIA, 2014) (KIMBROUGH, 1997). Enquanto as setas onduladas representam os processos não radioativos, ao qual essa energia é convertida de forma externa e interna, como uma relaxação vibracional ou como uma intersecção cônica (GARCIA, 2014).

Nas moléculas orgânicas, o estado excitado mais comum é o estado singlete, mais conhecido como S_1 , o qual ao passar pelo processo de excitação o spin do elétron permanece da mesma forma que no estado fundamental. Porém, no estado triplete T_1 , o spin, ao ser excitado, muda sua configuração (GARCIA, 2014) (KIMBROUGH, 1997). Na absorção ainda temos algumas particularidades quando a molécula recebe algum tipo de radiação eletromagnética, os elétrons passam de um orbital de menor energia a de maior energia desocupado, nesse processo pode ocorrer vários tipos de transições que estão apresentados na Figura 3.

Figura 3. Transições eletrônicas em compostos orgânicos.



Adaptado pelo autor, fonte: (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Algumas transições são permitidas por simetria e por esse fator apresentam

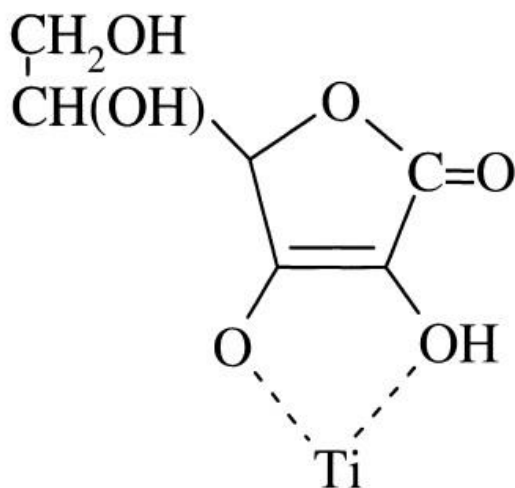
intensidades de absorção elevadas, são essas as de $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $\sigma \rightarrow \pi^*$. As transições $n \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ são proibidas por simetria e podem apresentar pouca absorção ou nenhuma absorção. A molécula de AA é um exemplo de molécula orgânica, que experimentalmente a absorção é caracterizada como $\pi \rightarrow \pi^*$, pelo fato de ser uma molécula que tem uma ligação dupla entre carbonos na sua extremidade inferior (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Além disso, nota-se que a molécula de AA ao absorver radiação ultravioleta ela passa de seu estado fundamental para o estado excitado e com isso o AA ajuda a minimizar os danos bioquímicos causados pela radiação eletromagnética a pele do indivíduo, por essa razão ela é utilizada como protetor solar. Diversos estudos exploram essa propriedade do AA (CARR; ZHU; FREI, 2000) (IQBAL; KHAN; ALI KHAN KHATTAK, 2004), aos quais os resultados obtidos comprovam que o AA pode influenciar diretamente para a proteção dos efeitos nocivos da radiação UV.

Oresago e colaboradores (2008), observaram que ao adicionar o AA, juntamente com outros antioxidantes, essa mistura exerce uma fotoproteção para a pele humana que merece uma atenção especial, uma vez que é o maior e mais visível órgão do corpo humano. Amaro-Ortiz e colaboradores (2014), também destacam o AA como um agente fotoprotetor de UV, além de ressaltar que o seu uso tópico é importante contra o melanoma que é um câncer de pele que tem grande ocorrência. Lin Yu Jing e colaboradores (2003), ressaltam que uma mistura de vitamina C e vitamina E pode melhorar significativamente a eficiência de seu papel antioxidante. Também é importante destacar que 6,2 % da radiação solar é atribuída a radiação ultravioleta (UV) (100-400 nm) ao qual o AA absorve na faixa de 246 nm que está na faixa do UV. (KIMBROUGH, 1997) (GARCIA, 2014).

Pelo AA absorver na faixa da radiação (UV), ele também tem sido aplicado em diversas áreas, como nas células fotovoltaicas orgânicas, que tem recebido bastante atenção nos dias atuais, por gerar um tipo de energia chamada de energia limpa. Xagas e colaboradores (2000) foram os pioneiros a realizarem esses estudos experimentalmente, no qual adicionaram a molécula de AA a óxido de titânio e observaram que o ânion do AA reage com o átomo de titânio formando um complexo, como exemplificado na Figura 4, esse fato se dá pelas propriedades quelantes dos ânions do AA.

Figura 4. Fórmula estrutural proposta para o complexo de transferência de carga superficial entre o AA e o TiO₂.



Na Figura 4 pode-se observar que a estrutura do anel de 5 membros tem uma configuração geométrica favorável para a adição dos átomos de Titânio. Também-se observou que esse complexo é estável ao ar e instável em fase líquida. No entanto, uma das limitações foi o fato da irreversibilidade da oxidação do AA (XAGAS *et al.*, 2000).

Entretanto, novas metodologias mais eficientes têm sido estudadas. Recentemente, Zhang e colaboradores (2019) com uma nova metodologia conseguiram melhorar a eficiência na célula fotovoltaica a partir da adição do AA (ZHANG *et al.*, 2019).

O trabalho mais recente publicado, por Tingxin e colaboradores (2020) otimizaram a metodologia proposta por Xagas e colaboradores (2000) e conseguiram obter um complexo estável na fase líquida, que melhorou a faixa da utilização do espectro solar da célula fotovoltaica (XAGAS *et al.*, 2000).

2.2 Mecânica Quântica

A equação de Schrödinger foi elaborada em meados de 1926; foi um passo muito importante visto que ela define a função de onda de um sistema. Através da resolução da Equação de Schrödinger (ES) é possível calcular propriedades tanto de sistemas atômicos quanto de sistemas moleculares. A versão da ES independente do tempo pode ser escrita como:

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1)$$

onde \hat{H} representa o operador hamiltoniano, Ψ representa a função de onda que depende das coordenadas eletrônicas \vec{r} e das coordenadas nucleares \vec{R} e contém todas as informações do sistema, e E representa a energia total do sistema. O operador hamiltoniano é definido como o somatório dos operadores da energia cinética e da energia potencial:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{\alpha}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \\ & + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\alpha=1}^{N-1} \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} e^2. \end{aligned} \quad (2)$$

O primeiro termo do lado direito da Equação 2 representa o operador da energia cinética do núcleo e o segundo termo o operador da energia cinética dos elétrons. O $\hbar = h/2\pi$, sendo h a constante de Planck, M_{α} denota a massa do núcleo e m_e a massa dos elétrons, ∇^2 representa o operador Laplaciano, que atua nas coordenadas nucleares e eletrônicas.

O terceiro termo representa a interação núcleo/elétron, o quarto termo a interação elétron/elétron e, por fim, o quinto termo representa a interação núcleo/núcleo. Aqui, Z_e denota a carga do núcleo, $-e$ a carga do elétron e ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo.

No entanto, o terceiro termo da Equação 2 (interação núcleo/elétron) não permite escrever o hamiltoniano como uma soma de dois operadores.

$$(\hat{H} = \hat{H}_{Núcleo} + \hat{H}_{Elétrons})$$

para sistemas multieletrônicos. Consequentemente, não podemos escrever a função

de onda como um produto de duas funções

$$\Psi = \varphi(\vec{r}) \cdot \chi(\vec{R}),$$

onde uma depende somente das coordenadas eletrônicas e outra somente das coordenadas nucleares. Dessa forma, a ES independente do tempo é uma equação diferencial parcial de variáveis não separáveis e não pode ser resolvida utilizando o método das separações de variáveis, assim tendo solução analítica apenas para átomos hidrogenóides. Devido a esta limitação são feitas diversas aproximações, como a aproximação de Born-Oppeinheimer, Hartree-Fock, DFT, entre outros.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da Densidade (DFT), surge a partir de diversas aproximações, sendo a primeira delas a aproximação de Born-Oppeinheimer, a qual considera os núcleos fixos em relação aos elétrons, devido ao fato da massa dos elétrons serem desprezíveis comparadas a massa do núcleo, e com isso consegue-se simplificar dois termos do hamiltoniano, que são os termos de interação núcleo/núcleo e o de energia cinética dos núcleos. Deste modo podemos escrever o hamiltoniano como (Equação 3):

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1}^n \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3)$$

No entanto, a aproximação de Born-Oppeinheimer ainda não é suficiente para descrever um sistema de muitos elétrons, por causa do termo de repulsão elétron-elétron, uma vez que não se pode escrever esse termo como um somatório de hamiltonianos monoelétrônicos ($\hat{H}_{el} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3 + \hat{h}_n$). Com isso não se pode escrever a função de onda como um produto de funções de onda monoelétrônicas $\Psi = \varphi_1(\vec{r}_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2) \cdot \varphi_n(\vec{r}_n)$; com isso surgem novas aproximações. Hartree e Fock (HF) tiveram uma brilhante ideia, mantendo o elétron em um potencial formado pelos demais elétrons e o núcleo. No entanto, sua teoria apresenta algumas limitações, como não considerar a correlação eletrônica. Por isso, novas teorias foram desenvolvidas, como por exemplo a Teoria do Funcional da Densidade, do inglês, *Density Funcional Theory* (DFT).

Os pioneiros a usarem a densidade eletrônica, como variável básica para calcular a energia do sistema, foram Thomas e Fermi, entre 1927 e 1928 (THOMAS, L. H. 1927) (FERMI, E. 1928). No entanto, essa proposta não considerava o sistema interagente. Porém, o grande salto foi a substituição da função de onda pela densidade eletrônica, mostrando que a energia do sistema e as propriedades eletrônicas podem ser definidas a partir da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ conforme descrito na Equação 4.

$$\rho(\vec{r}) = \int |\Psi|^2 d\vec{r}. \quad (4)$$

Posteriormente, em 1964, Hohenberg e Kohn (HK) mostraram que era possível calcular a energia do estado fundamental através da densidade eletrônica, usando para isso dois teoremas fundamentais. Entretanto, eles não deixaram explícito como obter a energia a partir da densidade eletrônica (HOHENBERG, P.; KOHN, W. 1964).

Em 1965 Kohn e Sham desenvolveram um método para calcular a energia do sistema, a partir da densidade eletrônica. Contudo, surge o termo de correlação e troca que não tem solução analítica e que precisa ser aproximado (KOHN, W.; SHAM, L. J. 1965).

A teoria do funcional da densidade dependente do tempo, mais conhecida como TDDFT ou (*Time-dependent Density Functional Theory*), é uma extensão da DFT, uma vez que a DFT possui algumas limitações como só ser válida para o estado fundamental. No entanto, a partir de algumas aproximações é possível que seja feita análises em estados excitados, caracterizando a TD-DFT (ADAMO; JACQUEMIN, 2013).

A TD-DFT se tornou uma ferramenta extremamente conhecida pela sua extraordinária eficácia para os cálculos de estados excitados, ao qual pode-se destacar os processos espectroscópicos, tanto o de absorção, quanto o de emissão. Além de poder elucidar vários outros processos fotofísicos e fotoquímicos (ADAMO; JACQUEMIN, 2013).

Nas últimas décadas, a TD-DFT tem ganhado cada vez mais relevância. Em 1997, existiam apenas 37 publicações, já em 2011, foram publicados mais de 1000 trabalhos nessa linha de pesquisa. O sucesso dessa técnica pode estar relacionado a alta eficiência e precisão para diversas análises, como destacado por Adamo e

Jacquemin (2013) na linha de pesquisa de desenvolvimento de novos corantes, como também em processos que envolvem transferência de carga, ao qual são aplicadas em dispositivos que convertem energia solar em energia elétrica (ADAMO; JACQUEMIN, 2013).

2.4 Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer

Os recentes avanços tecnológicos permitem cada dia mais o aperfeiçoamento para a obtenção de procedimentos computacionais mais acurados. Um dos métodos mais conhecido atualmente pela sua eficiência é a DMBO. No entanto, o custo computacional da DMBO é considerável, pois ela otimiza a função de onda a cada passo da dinâmica (COUTINHO, 2014). A dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (DMBO) é derivada da aproximação adiabática, bem definida para a separação dos graus de liberdade nuclear e eletrônico onde as forças que atuam nos átomos são calculadas no estado eletrônico fundamental, neste caso, seguem adiabaticamente (sem mudar de estado) (CAMARGO, 2016).

2.5 Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

Em 1985 Robert Car e Michelle Parrinello através de uma lagrangeana estendida propuseram a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP) (CAR, R.; PARRINELLO, M. 1985). Neste método, os núcleos são tratados classicamente e os elétrons quanticamente. Uma das maiores vantagens é que permite minimizar a função de onda uma única vez e manter o sistema no estado fundamental, reduzindo o custo computacional. A partir disso, é possível realizar cálculos das propriedades eletrônicas do estado fundamental, realizar simulações dinâmicas *ab initio*, no qual pode-se tratar classicamente os núcleos e quanticamente os elétrons, além de descrever o movimento iônico a partir da aproximação de Born-Oppenheimer, que separa as coordenadas nucleares e eletrônicas (CAR, R.; PARRINELLO, M. 1985).

Partir disso os pesquisadores Robert Car e Michele Parrinello apresentaram uma nova forma de escrever a lagrangiana em sua forma estendida (CAR, R.; PARRINELLO, M. 1985) escrita na forma de:

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{R}_{\alpha}^2 + \mu \langle \dot{\varphi}(\vec{r}, \vec{R}) | \dot{\varphi}(\vec{r}, \vec{R}) \rangle - \langle \varphi(\vec{r}, \vec{R}) | H_{el} | \varphi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} (\langle \varphi_i(\vec{r}) | \varphi_j(\vec{r}) \rangle - \delta_{i,j}). \quad (5)$$

No qual é apresentado o termo inicial da equação como a energia cinética dos núcleos; posteriormente, o segundo descreve a energia eletrônica fictícia; μ é a massa fictícia ou parâmetro de adiabaticidade, no qual uma de suas principais função é manter a função de onda eletrônica otimizada na superfície de Born-Oppenheimer, em seu estado fundamental, durante todo o avanço temporal, não permitindo a troca de energia entre os seus subsistemas iônico e eletrônico. O termo terceiro corresponde a energia potencial do sistema, e o último termo demonstra a restrição de ortonormalidade para as funções eletrônicas $\langle \varphi_i(\vec{r}) | \varphi_j(\vec{r}) \rangle = \delta_{i,j}$, impostas pelos multiplicadores de Lagrange, $\Lambda_{i,j}$.

Então, tem-se que é assim determinada a Lagrangiana para que possa recuperar a equação de movimento de Newton pela minimização do funcional de ação. O funcional da ação está representado pela Equação 6.

$$S = \int \mathcal{L}[\varphi(t), \dot{\varphi}(t), R(t), \dot{R}(t), t] dt. \quad (6)$$

Tem-se, que minimização do funcional da ação é obtida através das equações de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R_{\alpha}} = \frac{d\mathcal{L}}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}_{\alpha}} \right) \quad e \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \varphi^*} = \frac{d\mathcal{L}}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\varphi}} \right). \quad (7)$$

A partir disso, são aplicadas as equações de Euler-Lagrange na lagrangiana de Car-Parrinello, com o intuito de obter as equações de movimentos de Car-Parrinello para o núcleo e para os elétrons, respectivamente:

$$M \ddot{R}_{\alpha} = -\nabla_{\alpha} \langle \varphi(\vec{r}, \vec{R}) | H_{el} | \varphi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle, \quad (8)$$

$$\mu \ddot{\varphi}(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{\delta}{\delta \varphi_i^*} \langle \varphi(\vec{r}, \vec{R}) | H_{el} | \varphi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + \sum_j \Lambda_{i,j} \varphi_j(\vec{r}, \vec{R}). \quad (9)$$

A forma que se tem de tratar a equação de movimento dos elétrons é realizada a partir do formalismo do funcional energia de KD, que utiliza a DFT, conseqüentemente as equações de movimentos de Car-Parrinello para o núcleo e para os elétrons podem ser reescritas, na seguinte ordem :

$$M\ddot{R}_\alpha = -\nabla_\alpha \langle \varphi(\vec{r}, \vec{R}) | H_{el} | \varphi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle, \quad (10)$$

$$\mu \ddot{\varphi}(\vec{r}, \vec{R}) = -H_{el}^{KS}(\vec{r}, \vec{R}) |\varphi_i\rangle + \sum_j \Lambda_{i,j} \varphi_j(\vec{r}, \vec{R}). \quad (11)$$

A partir disso, a integração das equações de movimento, são realizadas com o intuito de obter a trajetória do sistema, assim ela é feita a partir de algoritmos baseados nos métodos das diferenças finitas. Por definição tem-se que uma trajetória é um conjunto de pontos do espaço de fase, no qual cada ponto do espaço de fase é um estado e cada estado é um conjunto de posições e velocidades. Um dos principais algoritmos é o de Velocity-Verlet (SWOPE, W. C. *et al.*, 1982), e um dos algoritmos utilizados para integrar as equações de movimento de Car-Parrinello é o algoritmo de Verlet (TUCKERMAN, E. M.; PARRINELLO, M. 1994).

Assim, tem-se que essa metodologia tem a habilidade de indicar a posição e velocidade da partícula em um determinado intervalo de tempo ($t + \delta t$). O algoritmo é derivado usando a expansão de Taylor:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{\dot{r}} \delta t + \frac{\vec{\ddot{r}}}{2!} (\delta t)^2 + \mathcal{O}(\delta t)^3, \quad (12)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{\dot{r}} \delta t + \frac{\vec{\ddot{r}}}{2!} (\delta t)^2 - \mathcal{O}(\delta t)^3. \quad (13)$$

Com isso, para encontrar a nova posição basta adicionar a posição do tempo anterior ($t - \delta t$) com a posição do tempo seguinte ($t + \delta t$), de acordo com a Equação:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \frac{\vec{F}}{m} (\delta t)^2. \quad (14)$$

Uma vez conhecida a posição, é possível determinar a velocidade subtraindo a equação ($t + \delta t$) com a equação ($t - \delta t$):

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (15)$$

2.6 Dinâmica Molecular de Surface-Hopping

Nas últimas décadas, com o grande avanço tecnológico das capacidades computacionais e algoritmos, pesquisas de simulações dinâmicas de sistemas moleculares, eletronicamente excitados, se tornaram de grande interesse para vários grupos ao redor do mundo. Ao contrário das simulações de dinâmica molecular no estado fundamental, que já estão consolidadas no meio científico, a dinâmica de estado excitado pode ser considerada como a próxima fronteira nos avanços da química computacional (BARBATTI, 2007) (RUCKENBAUER; BARBATTI, 2011).

A dinâmica molecular do estado excitado fornece informações essenciais para descrição de fenômenos ligados a processos fotobioquímicos induzidos por absorção de luz UV-visível, no qual com o auxílio de técnicas espectroscópicas avançadas pode contribuir para prever particularidades com aplicação tecnológica na área da biologia molecular, engenharia de materiais, entre outras (BARBATTI, 2011) (ADAMO; JACQUEMIN, 2013) (BARBATTI; CRESPO-OTERO, 2014).

Nos últimos anos, foram elaborados vários algoritmos para a descrição da dinâmica de estado excitado, para explicar e prever propriedades de problemas distintos, que podem variar dependendo da natureza física, química, biológica e dos sistemas moleculares a serem analisados. Os algoritmos mais comuns que são utilizados são os Algoritmos de *Landau-Zener*, Verlet, Tavernelli, Tully. No entanto, com o grande custo computacional dos Algoritmos citados, novos métodos foram propostos: métodos semiclássicos como a SH_DDFT proposta por Mario Barbatti e colaboradores (TULLY, 1990) (CURCHOD; ROTH LISBERGER; TAVERNELLI, 2013) (BARBATTI; CRESPO-OTERO, 2014). (CURCHOD; ROTH LISBERGER; TAVERNELLI, 2013) (BARBATTI *et al.*, 2014) (CISNEROS *et al.*, 2017).

Na dinâmica molecular semiclássica, os núcleos seguem alguma trajetória $\mathbf{R}(t)$ no espaço de fase, em que são propagados usando a segunda lei de Newton, enquanto os elétrons seguem os núcleos quanticamente, ou seja, usando a Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\widehat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))|\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))\rangle, \quad (16)$$

onde a notação $\mathbf{R}(t)$ significa dependência paramétrica da função de onda eletrônica. Expandindo a função de onda eletrônica na representação adiabática, obtemos

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) = \sum_j c_j(t) \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt}.$$

Substituindo esta expansão na Equação (16), temos

$$\widehat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \sum_j c_j(t) \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_j c_j(t) \varphi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt}.$$

Derivando o lado direito em relação ao tempo e multiplicando à esquerda pelo complexo conjugado φ_k^* e integrando em relação às coordenadas eletrônicas, obtemos

$$\begin{aligned} & \sum_j c_j(t) \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \widehat{\mathcal{H}}_e | \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt} \\ &= i\hbar \sum_j \left\{ \dot{c}_j(t) \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt} \right. \\ &+ c_j(t) \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \dot{\varphi}_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt} \\ &+ c_j(t) \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \rangle \left(-\frac{i}{\hbar} E_j \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt} \left. \right\}. \end{aligned}$$

Usando o fato de que as funções de onda eletrônica adiabáticas são ortonormais, temos

$$\begin{aligned} & c_k(t) E_k e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_k(\mathbf{R}(t)) dt} \\ &= i\hbar \left[\dot{c}_k(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_k(\mathbf{R}(t)) dt} - \frac{i}{\hbar} c_k(t) E_k e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_k(\mathbf{R}(t)) dt} \right. \\ &+ \left. \sum_j c_j(t) \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \dot{\varphi}_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_j(\mathbf{R}(t)) dt} \right]. \end{aligned}$$

Dividindo este resultado por $e^{-\frac{i}{\hbar} \int E_k(\mathbf{R}(t)) dt}$, obtemos

$$c_k(t) E_k = i\hbar \left[\dot{c}_k(t) - \frac{i}{\hbar} c_k(t) E_k + \sum_j c_j(t) \langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) | \dot{\varphi}_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right].$$

Rearranjando os termos e simplificando, obtemos

$$\dot{c}_k(t) = - \sum_j c_j(t) \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right. \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt}, \quad (17)$$

onde fizemos $\dot{\varphi}_j \equiv \partial \varphi_j / \partial t$. O termo

$$\left\langle \varphi_k(t) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right. \right\rangle$$

é o termo de acoplamento não adiabático. Os coeficientes da expansão $c_k(t)$ podem ser obtidos integrando (17). o quadrado do módulo, $|c_k(t)|^2$, é interpretado como sendo a probabilidade de encontrar o sistema em um estado adiabático k em certo tempo t .

Diferentemente do método de Ehrenfest que procura calcular a melhor trajetória como uma média de estados, o método de *surface hopping* calcula muitas trajetórias diferentes para obter uma média estatística. No entanto, a cada momento o sistema se propaga em um estado adiabático φ_k puro, o qual é selecionado para propagação de acordo com sua população $|c_k(t)|^2$. Mudando a ocupação do estado adiabático resultará em uma transição não adiabática entre as diferentes superfícies de energia potencial adiabáticas.

O algoritmo chamado de *Fewest Swithes Surface Hopping* (FSH) foi proposto com o objetivo de minimizar o número de saltos das superfícies enquanto a população média correta do ensemble seja garantida em qualquer tempo da simulação.

O método FSH pode ser derivado como segue. Sejam N o número total de trajetórias e N_k o número de trajetórias em que o sistema está no estado φ_k no tempo t . A probabilidade de o sistema estar no estado φ_k , no momento t , é dado por

$$\rho_{kk}(t) = \frac{N_k}{N},$$

onde $\rho_{kk}(t)$ é dado por $\rho_{kk}(t) = c_k^*(t)c_k(t)$. Um elemento genérico desta matriz seria dado, por exemplo, por $\rho_{kl}(t) = c_k^*(t)c_l(t)$. Depois de um tempo δt , isto é, $t' = t + \delta t$, a nova probabilidade de ocupação será dada por

$$\rho_{kk}(t') = \frac{N_k(t')}{N}.$$

Suponha que $N_k(t') < N_k(t)$, ou seja, $N_k(t) - N_k(t') > 0$. Portanto, o número mínimo de saltos do estado φ_k para qualquer outro estado excitado é $N_k(t) - N_k(t') = \delta N_k$ e zero saltos de qualquer outro estado para o estado φ_k . A probabilidade $P_k(t, t + \delta t)$ para a transição do estado φ_k para qualquer outro estado no intervalo de tempo $[t, t + \delta t]$ será dada por

$$P_k(t, t + \delta t) = \frac{\delta N_k}{N_k} = \frac{\rho_{kk}(t) - \rho_{kk}(t')}{\rho_{kk}(t)} = -\frac{\dot{\rho}_{kk} \delta t}{\rho_{kk}}, \quad (18)$$

onde a derivada $\dot{\rho}_{kk}$ foi calculada usando a fórmula

$$\dot{\rho}_{kk} \approx -\frac{\rho_{kk}(t') - \rho_{kk}(t)}{\delta t}.$$

Reescrevendo $\dot{\rho}_{kk}$, temos

$$\dot{\rho}_{kk} = \frac{d}{dt}(c_k^* c_k) = \dot{c}_k^* c_k + c_k^* \dot{c}_k = (c_k^* \dot{c}_k)^* + c_k^* \dot{c}_k = 2\Re(c_k^* \dot{c}_k). \quad (19)$$

Inserindo (17) em (19), obtemos

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{kk} &= 2\Re \left[c_k^* \left(-\sum_j c_j(t) \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right) \right] \\ &= -2\Re \sum_j c_k^*(t) c_j(t) \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right. \\ &= -2\Re \sum_j \rho_{kj} \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right. \\ \dot{\rho}_{kk} &= -2\Re \sum_j \rho_{kj} \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right. \end{aligned} \quad (20)$$

Substituindo (20) em (18), obtemos

$$P_k(t, t + \delta t) = \frac{2\Re \left(\sum_j \rho_{kj} \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right) \delta t}{\rho_{kk}}. \quad (21)$$

A Equação (21) mostra que a probabilidade do sistema saltar do estado φ_k para qualquer outro estado no intervalo de tempo $[t, t + \delta t]$ depende das probabilidades de todos os outros estados, ou seja,

$$P_k(t, t + \delta t) = \sum_j P_{kj}(t, t + \delta t).$$

Portanto, de acordo com (21), a probabilidade de transição entre o estado φ_k e o estado φ_j é dada por

$$P_{kj}(t, t + \delta t) = \frac{2\Re \left(\rho_{kj} \left\langle \varphi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right) \delta t}{\rho_{kk}} \quad (22)$$

Uma transição entre os estados φ_k e φ_m será executada se

$$P_k^{(m-1)} < \xi < P_k^{(m)},$$

onde ξ é um número randômico sorteado entre 0 e 1 e $P_k^{(m)}$ é a soma das probabilidades dos primeiros m estados,

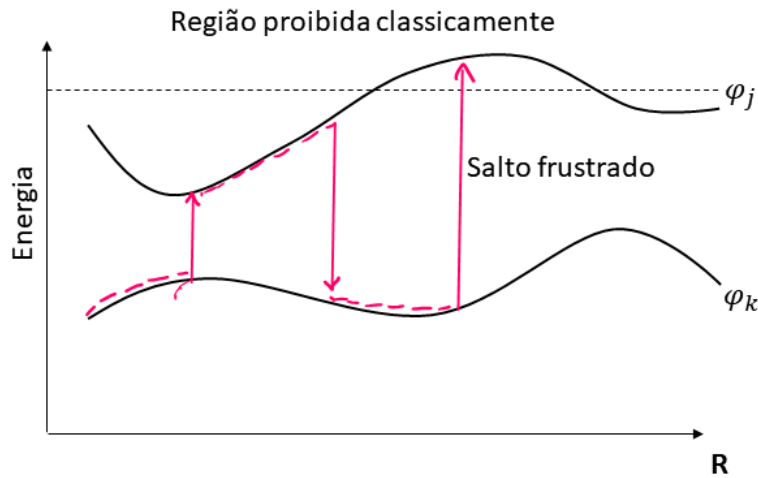
$$P_k^{(m)} = \sum_j^m P_{kj}.$$

Observe que (22) também depende das velocidades dos átomos:

$$P_{kj}(t, t + \delta t) = \frac{2\Re \left(\rho_{kj} \langle \varphi_k | \nabla_\alpha | \varphi_j \rangle \dot{\mathbf{R}}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int (E_j - E_k) dt} \right) \delta t}{\rho_{kk}}. \quad (23)$$

É importante notar que saltos que ocorrem na região proibida, ou seja, saltos que ocorrem na região em que a energia total do sistema é menor do que a energia necessária para realizar o salto são descartados pela dinâmica *surface hopping*. No entanto, este tipo de salto parece que ocorrem com bastante frequência devido ao fenômeno quântico de tunelamento. Não devemos esperar que uma teoria clássica seja capaz de capturar fenômenos quânticos.

Figura 5. Representação esquemática da dinâmica de *surface hopping* entre duas superfícies de energia potencial (linhas pretas), a linha rosa indica a trajetória seguida pelo sistema.



Inicialmente, o sistema se propaga na superfície φ_k . Após algum tempo, o sistema salta para a superfície φ_j e continua nesta superfície até que salta de volta

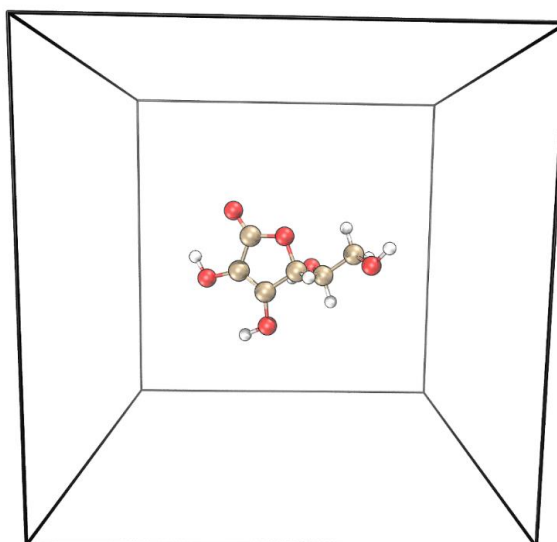
para a superfície φ_k . O terceiro salto é frustrado (proibido), pois cai em uma região em que a energia do sistema é menor do que a energia necessária para o salto

Esta é uma das limitações do método. Para que haja conservação da energia após a transição entre os estados, as velocidades dos núcleos, após o salto, devem ser reescaladas. Em geral, o reescalamiento das velocidades se dá na direção do vetor de acoplamento diabático $\langle \varphi_k | \nabla_\alpha | \varphi_j \rangle$. Uma justificativa qualitativa para esta prática se deve ao fato de que as contribuições não adiabáticas às forças de Eherenfest se dá na direção do vetor de acoplamento não adiabático $\langle \varphi_k | \nabla_\alpha | \varphi_j \rangle$. As descontinuidades das velocidades nas transições entre as superfícies adiabáticas são consideradas como falhas do método de surface hopping. Em muitas situações físicas, transições diabáticas entre superfícies adiabáticas só ocorrem com separações relativamente pequenas entre superfícies de energia potencial. Portanto, o ajuste necessário das velocidades é relativamente pequeno.

3 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

O primeiro passo foi a otimização da geometria da molécula de AA, que foi realizada usando a DFT, funcional de correlação e troca PBEPBE e a função de base aug-cc-pvtz e cc-pvtz implementados no *software* Gaussian 09 (PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. 1996). Foi escolhido a função de base aug-cc-pvtz para realização dos cálculos de CPMD. Posteriormente, foi realizado procedimento para gerar os frames descorrelacionados. A partir da geometria otimizada, dois sistemas foram construídos: o primeiro com a molécula de AA isolada e outro sistema com a molécula de AA solvatada com 106 moléculas de água. Com isso foram construídos os inputs para as dinâmicas, através do programa GQTEA, ao qual foi utilizada um ponto de corte das ondas planas de 25 Ry, massa fictícia de 400 u.a. Os elétrons da camada interna (sistema iônico) foram substituídos por pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt (VDB) (VANDERBILT, D. 1990). Para o controle da temperatura foi empregado o termostato de Nosé-Hoover, a temperatura iônica e a energia cinética eletrônica fictícia foram controladas usando uma cadeia de 3 termostatos de Nose-Hoover (NOSÉ, S. 1984a) (HOOVER, G. W. 1985). O tempo de simulação usado foi de 50000 u.a. Para o sistema I foi construído uma caixa cúbica 10 Å (Figura 5) e para o sistema II foi construído uma caixa cúbica de 16 Å (Figura 6).

Figura 6. Molécula do Ácido Ascórbico em uma caixa cúbica de 10 Å.



A partir dos inputs criados, primeiramente foi realizada a minimização da função de onda no programa CPMD, a fim de garantir que todo o processo se mantenha na superfície de Born-Oppenheimer. Para a minimização das funções de onda utilizou o algoritmo ODIIS (PARRINELLO, P. *Et all* 1994). Posteriormente, foi executado a propagação das funções de onda. Para propagar as funções de onda é preciso que seja realizado a integração das equações de movimento, que foram executadas usando o algoritmo de Velocity Verlet (LEVESQUE, D.; VERLET, L 1968). A partir disso, realizou-se um procedimento para equilibrar o sistema. Com o resultado final da dinâmica, a trajetória foi visualizada usando o programa VMD (HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. 1996), a fim de verificar se em algum passo da dinâmica a molécula de AA, se fragmentou no seu estado fundamental. Verificado isso, foi realizado o procedimento para retirar os frames descorrelacionados do sistema I para a DMSH, ao qual foram feitos utilizando o programa GQTEA. Primeiramente saltamos os primeiros 10000 passos, considerando que nesse intervalo a molécula estava alcançando o seu equilíbrio. Posteriormente, selecionamos uma geometria a cada 20000 passos da dinâmica, com isso foram selecionados apenas 20 frames descorrelacionados.

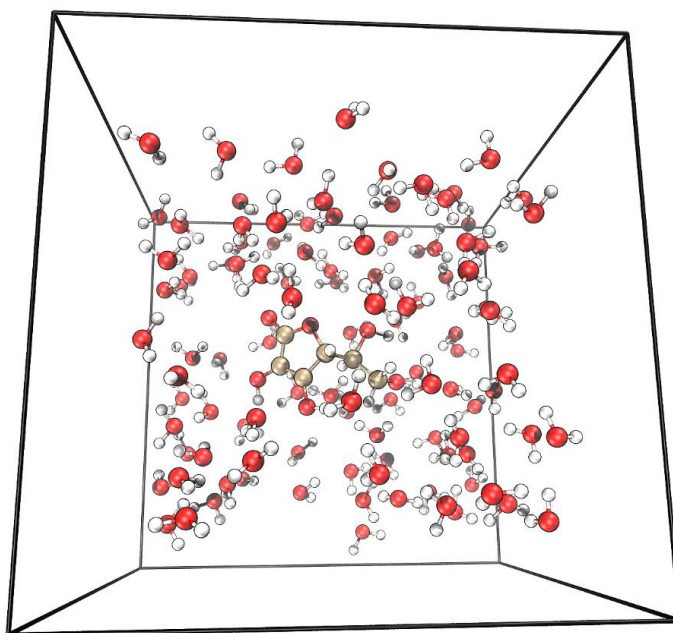
A partir desses frames, foram criados os inputs de DMSH e de espectro, pelo programa GQTEA. Foram utilizadas ondas planas com um ponto de corte de 75 Ry. O potencial gerado pelos elétrons da camada interna mais o núcleo (sistema iônico) foram substituídos por pseudopotenciais do tipo de Martins Troullier (TROULLIER; MARTINS, 1991). O primeiro passo para executar a DMSH foi realizar o cálculo de espectro, no qual foram considerados os 12 primeiros estados excitados. Posteriormente, foi realizado a DMSH. Todos os cálculos de DMSH foram analisados até a dinâmica chegar no estado fundamental. As simulações DMSH foram realizadas usando o programa CPMD (CPMD, 2015). Todas as figuras usadas no presente texto foram produzidas com a versão 1.8.7 do VMD (HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. 1996).

3.1 CÁLCULO DOS ESTADOS EXCITADOS

O procedimento inicial para o cálculo das energias de excitação vertical dos estados eletrônicos do AA foi a otimização da geometria da molécula de AA, que foi realizada utilizando a DFT, com o funcional de correlação e troca PBEPBE com a função de base aug-cc-pvtz e cc-pvtz, usando o *software* Gaussian 09. Posteriormente, as energias de excitação para a fase gasosa foram calculadas pelo método TD-DFT com os funcionais de correlação e troca CAM-B3LYP, B3LYP e PBEPBE e com a função de base aug-cc-pvtz. Foram considerados os 12 primeiros estados excitados (singletos).

Subsequentemente, foram realizados os cálculos de energias de excitação vertical dos estados eletrônicos para a fase aquosa. Utilizou-se o método TD-DFT com os funcionais de correlação e troca CAM-B3LYP com a função de base aug-cc-pvtz juntamente com o método PCM para incluir o efeito do solvente implicitamente. Para o solvente explícito foi utilizado o procedimento para retirar os frames descorrelacionados do sistema II (Figura 6) utilizando o programa GQTEA e posteriormente utilizou-se o método TD-DFT com os funcionais de correlação e troca CAM-B3LYP e a função de base 6-31G.

Figura 7. Molécula do Ácido Ascórbico solvatada por 106 moléculas de água em uma caixa cúbica de 16 Å.



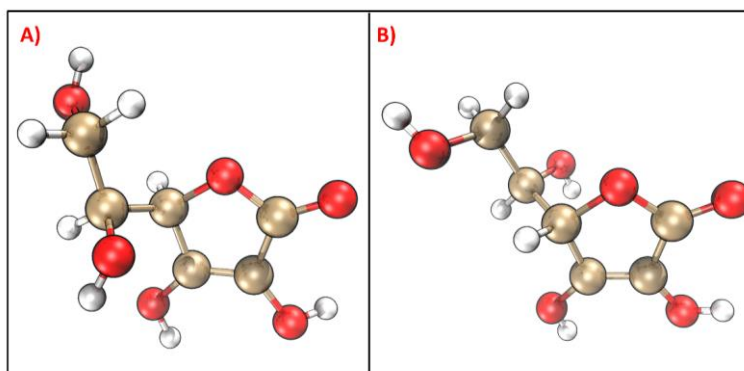
As análises de transferência de carga e os orbitais de transição natural (OTN) e caracterização dos estados excitados foram obtidas com a ajuda do programa Multiwfn Version 3.7 (LU,T.;CHEN,F.2012) (<http://sobereva.com/multiwfn/>). Todas as representações moleculares foram produzidas com a versão 1.8.7 do VMD e o programa Mercury (HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. 1996).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DOS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS

A Figura 8 mostra dois conformémeros cristalográficos da molécula de AA (HVOSLEF, 1968) (MILANESIO *et al.*, 1997).

Figura 8. Conformações do Ácido Ascórbico: A) Representa o Ácido L-Ascórbico e a molécula B representa o Ácido D-Ascórbico.



Em A), temos o ácido L-Ascórbico com maior relevância, visto que é o mais encontrado na natureza. Além de ser o isômero que mais participa das funções biológicas no organismo. Em B), está o ácido D-Ascórbico, que tem uma grande importância na indústria alimentícia, utilizado como antioxidante.

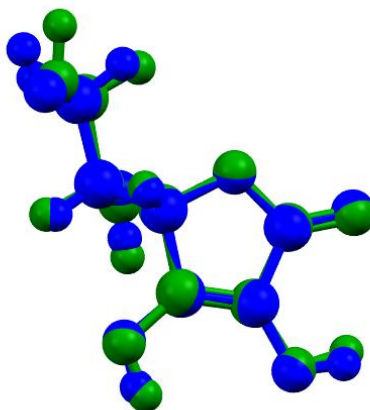
A partir das duas estruturas A e B foram realizados todos os cálculos teóricos propostos para esse trabalho. Os primeiros pesquisadores a publicarem um dado cristalográfico na literatura foram Hvoslef e colaboradores (1968), no qual obtiveram o isômero D-Ascórbico (HVOSLEF, 1968). Milanesio e colaboradores (2004), (MILANESIO *et al.*, 1997) publicaram um estudo cristalográfico do AA. Porém, em seus resultados, eles obtiveram o isômero L-Ascórbico. O último trabalho cristalográfico publicado foi no ano de 2019, onde Mc Monagle e colaboradores (2019) obtiveram o isômero L-Ascórbico (MCMONAGLE; PROBERT, 2019).

Ao verificar as estruturas cristalinas obtidas por Jan Hvoslef e colaboradores (1968), observa-se que no cristal analisado obteve-se duas moléculas de AA idênticas na mesma cela unitária, variando apenas alguns comprimentos de ligações e ângulos de ligações. A Figura 9 mostra uma representação da sobreposição das duas

moléculas encontradas na célula unitária (HVOSLEF, 1968).

Para mostrar que Hvoslef e colaboradores (1968) obtiveram apenas um isômero do AA, foi feita uma sobreposição das moléculas de AA utilizando o software Mercury. Ao analisar a Figura 9, pode-se observar que as moléculas se sobrepõem quase perfeitamente. Observa-se que no anel de 5 membros a sobreposição é quase perfeita, a maior diferença é na extremidade da molécula onde se percebe que existe a mudança de alguns ângulos de ligações, assim conclui-se que o Hvoslef e colaboradores obtiveram apenas o Ácido D-Ascórbico (HVOSLEF, 1968) (MILANESIO *et al.*, 1997).

Figura 9. Sobreposição das moléculas do Ácido D-Ascórbico.



Na literatura, existe uma vasta gama de estudos teóricos que exploram as propriedades geométricas do AA. Em todos trabalhos analisados na literatura, são utilizados como referência para as análises dos parâmetros geométricos os resultados obtidos experimentalmente publicados por Hvoslef e colaboradores (1968) (HVOSLEF, 1968). A fim de mostrar a validação da metodologia utilizada neste trabalho, também se utilizou como padrão a estrutura encontrada por Hvoslef e colaboradores (1968) do ácido D-Ascórbico.

4.1.1 COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO

Tendo em vista os resultados obtidos pelos trabalhos anteriores, realizou-se uma varredura de cálculos com diferentes funções de base e funcionais. Com o intuito de observar qual método representaria melhor os dados experimentais e, assim, ter

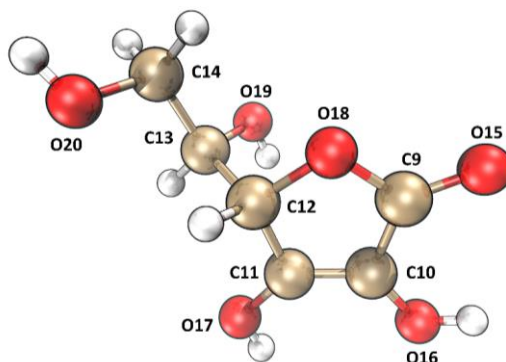
uma visão da acurácia dos funcionais propostos para esse trabalho.

A comparação entre os valores experimentais e os valores teóricos foi realizada a partir da diferença percentual absoluta (Da) definida na Equação 24. Como referência, foi utilizado os valores experimentais obtidos por Jan Hvoslef e colaboradores (1968) através de difração de raio-x depositado no banco de dados da Universidade de Cambridge CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre) (HVOSLEF, 1968), sob o código CCDC:1203697, via www.ccdc.cam.ac.uk.

$$Da = \frac{|\bar{\chi}_T - \chi_E|}{\bar{\chi}_T} \times (100\%), \quad (24)$$

onde Da representa a diferença percentual absoluta, $\bar{\chi}_T$ é o valor médio obtido teoricamente (simulação de DMCP, PBE/cc-pvtz, PBE/aug-cc-pvtz) e χ_E representa os valores experimentais.

Figura 10. Fórmula estrutural do Ácido Ascórbico com suas respectivas numerações atômicas adotadas nos cálculos.



A Figura 10 mostra a molécula do AA com a respectiva numeração atômica usada durante os cálculos. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos teoricamente (DMCP/PBE, PBE/aug-cc-pvtz e PBE/cc-pvtz) e os valores experimentais obtidos cristalograficamente.

Tabela 1. Valores médios dos comprimentos de ligação entre os átomos da molécula de Ácido Ascórbico em fase gasosa e comparação entre resultados teóricos (simulação de DMCP, PBE/aug-cc-pvtz e PBE/cc-pvtz) e resultado experimental.

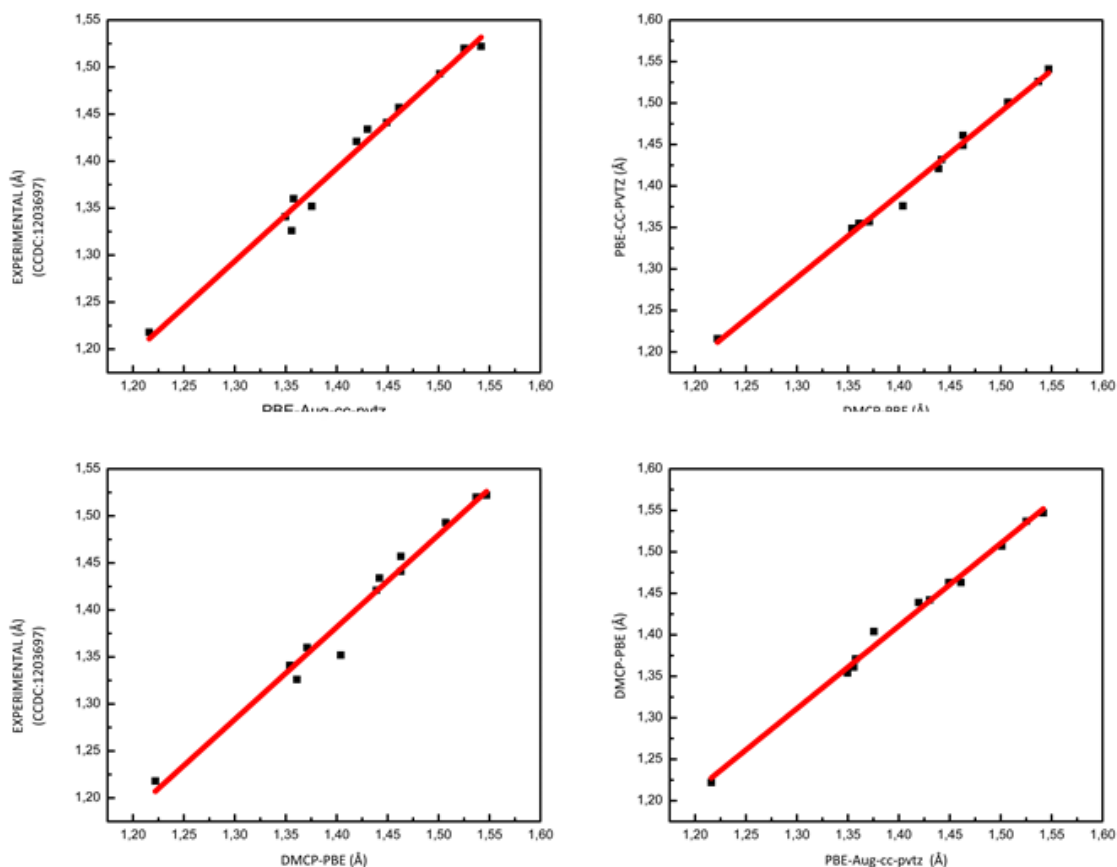
COMPRIMENTO DE LIÇAÇÃO (Å)					Da (%)				
Átomos	DMCP PBE	PBE aug- cc- pvtz	PBE cc- pvtz	EXPERIMENTA L (CCDC:1203697)	DMCP- PBE/ EXP	PBE aug- cc- pvtz /EXP	PBE cc-pvtz /EXP	DMCP- PBE/ PBE aug-cc- pvtz	DMCP- PBE/ PBE cc-pvtz
C9-C10	1,463	1,461	1,461	1,457	0,390	0,274	0,281	0,137	0,137

C9-O15	1,222	1,216	1,216	1,218	0,319	0,164	0,140	0,491	0,491
C9-O18	1,404	1,376	1,376	1,352	3,731	1,708	1,751	1,994	1,994
C10-C11	1,354	1,350	1,349	1,341	0,950	0,637	0,600	0,295	0,369
C10-O16	1,371	1,358	1,357	1,36	0,820	0,169	0,192	0,948	1,021
C11-C12	1,507	1,501	1,501	1,493	0,920	0,546	0,540	0,398	0,398
C11-O17	1,361	1,356	1,355	1,326	2,594	2,198	2,191	0,367	0,441
C12-C13	1,547	1,542	1,541	1,522	1,590	1,284	1,265	0,323	0,388
C12-C18	1,463	1,449	1,449	1,441	1,502	0,559	0,552	0,957	0,957
C13-C14	1,537	1,525	1,526	1,52	1,111	0,341	0,393	0,781	0,716
C13-O19	1,439	1,420	1,421	1,421	1,277	0,106	0,028	1,320	1,251
C14-O20	1,442	1,430	1,432	1,434	0,577	0,259	0,133	0,832	0,693

As distâncias de ligações envolvendo os átomos de hidrogênios não foram incluídas na Tabela 1, pois as posições dos átomos de hidrogênios não foram obtidas experimentalmente usando as densidades eletrônicas dos hidrogênios, ou seja, foram posicionados usando um banco de dados (HVOSLEF, 1968).

A Figura 11 mostra os gráficos das relações entre os resultados teóricos e o experimental e entre os resultados teóricos, comparando as distâncias analisadas.

Figura 11. Representação gráfica da relação entre resultados teóricos (simulação de DMCP, PBE/aug-cc-ptz e PBE/cc-pv-tz) e resultados experimentais, para os comprimentos de ligação.



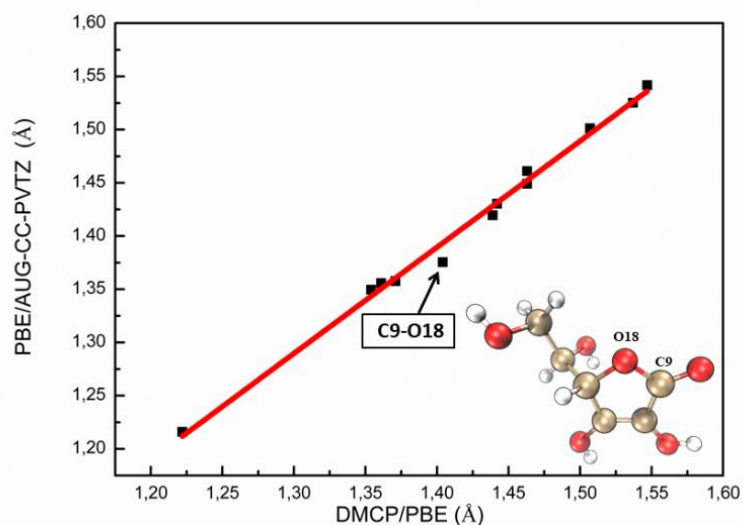
Ao analisar os resultados de um modo geral, para todos os diferentes métodos utilizados, pode se observar que os dados obtidos foram bons. Ao analisar a Figura 10, as maiores discrepâncias encontradas (pontos que se encontram mais distantes da função linear) estão coerentes com os resultados encontrados na literatura.

Ao verificar os resultados exibidos na Tabela 1, observa-se que a DMCP tem boa concordância com o resultado experimental e com os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica. Para os valores da DMCP utilizando o funcional PBE, os maiores desvios encontrados foram nas ligações C9-O18 e C11-O17, cujos valores são 3,7 % e 2,6 %, respectivamente. Na literatura, encontra-se apenas um trabalho que fez a análises dos parâmetros geométricos utilizando a DMCP utilizando o funcional PBE no qual Barroso (2012) encontrou o valores médios próximos obtidos por esse trabalho (BARROSO, 2012).

Para os cálculos de estrutura eletrônica os valores de ligações encontrados por esse trabalho são semelhantes aos resultados da literatura. Os maiores erros encontrados também foram nas ligações C9-O18 e C11-O17. Para os funcionais PBE/aug-cc-pvtz e PBE/cc-pvtz, os maiores erros encontrados foram nas distâncias C9-O18 e C11-O17, cujos valores são 1,708 %, 2,198 % e 1,751 % 2,191 %, respectivamente. Para ambas ligações, os dados obtidos neste trabalho para os funcionais PBE/aug-cc-pvtz e PBE/cc-pvtz estão próximos aos valores encontrados dos últimos trabalhos encontrados na literatura. Mora e Mendelenz (1998), utilizando os níveis de cálculos RHF/631G, RHF/631G (d,p), RHF/ 6311+g (d,p), também obtiveram valores de ligação parecidos aos encontrados nesse trabalho (MORA; MELENDEZ, 1998). Posteriormente, Berg e colaboradores (2014), utilizando o funcional B3LYP/6-311++G(d,p), também observaram resultados idênticos aos encontrados neste trabalho (BERG, 2014).

A Figura 12 exibe a ligação com maior discrepância, ao comparar as metodologias de DMCP e PBE/aug-cc-pvtz.

Figura 12. Representação gráfica da relação entre os comprimentos de ligação obtidos via simulação de DMCP para a molécula de Ácido Ascórbico.



A Tabela 2 apresenta os valores médios obtidos através da DMCP com seus referentes desvios-padrões, e a analogia entre os comprimentos de ligação dos átomos da molécula de AA no vácuo. Os cálculos das *Da* para os parâmetros geométricos foram feitos usando a Equação 24.

Tabela 2. Valores médios obtidos através da DMCP com seus respectivos desvios-padrões.

Átomos	DMCP (Å)	EXPERIMENTAL	<i>Da</i> (%)
		(Å) (CCDC:1203697)	
C9-C10	1,463 ± 0,030	1,457	0,390
C9-O15	1,222 ± 0,020	1,218	0,319
C9-O18	1,404 ± 0,035	1,352	3,731
C10-C11	1,354 ± 0,022	1,341	0,950
C10-O16	1,371 ± 0,027	1,36	0,820
C11-C12	1,507 ± 0,033	1,493	0,920
C11-O17	1,361 ± 0,028	1,326	2,594
C12-C13	1,547 ± 0,037	1,522	1,590
C12-C18	1,463 ± 0,035	1,441	1,502
C13-C14	1,537 ± 0,034	1,52	1,111
C13-O19	1,439 ± 0,034	1,421	1,277
C14-O20	1,442 ± 0,032	1,434	0,577

A Tabela 2 mostra que os desvios-padrão resultantes da DMCP para os respectivos comprimentos de ligações são relativamente pequenos, variando de 0,020 a 0,037. Isto mostra que as ligações entre os átomos pesados são fortes e pouco flexíveis.

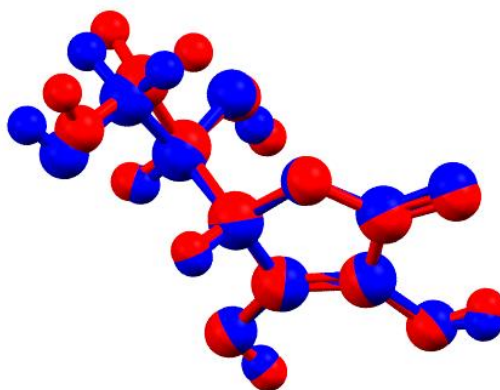
Ao correlacionar os valores dos cálculos de estrutura eletrônica com os da

DMCP, observa-se que os erros são semelhantes observados na Tabela 1. A média da diferença média percentual absoluta para a DMCP em relação aos resultados experimentais é de 1,31 % para o funcional PBE/aug-cc-pvtz foi de 0,69 % e para o funcional PBE/cc-pvtz 0,67 %. Ao correlacionar os erros médios da DMCP com os valores dos cálculos de estrutura eletrônica observa-se, a diferença de 0,62 % para o PBE/aug-cc-pvtz e 0,64 % para o PBE/cc-pvtz.

Os resultados da DMCP e dos cálculos de estrutura eletrônica são bastantes similares. Assim pode-se afirmar que a DMCP é um método acurado para a análise de parâmetros geométricos. No entanto, uma grande vantagem da dinâmica é que ela trabalha com estatística, uma vez que consegue reproduzir a conformação de menor energia da molécula em tempo real.

A Figura 13 mostra a sobreposição da estrutura do cálculo de estrutura eletrônica PBE/aug-cc-pvtz com a estrutura cristalográfica (HVOSLEF, 1968).

Figura 13. Sobreposição da molécula de Ácido Ascórbico otimizada com o funcional PBE/aug-cc-pvtz em azul e a molécula experimental cristalográfico.



Ao sobrepor as estruturas observa-se que as geometrias são bastante similares, exceto em relação a extremidade superior da molécula em que se observa uma pequena alteração no ângulo C13-C14-O20. Também pode-se analisar que a sobreposição do anel de 5 membros é efetiva. Em geral, os resultados teóricos e experimentais apresentam boas concordâncias visto que todos os erros médios ficaram abaixo de 1,31 %.

4.1.2 ÂNGULOS DE LIGAÇÃO

A Tabela 3 mostra os resultados dos métodos teóricos DMCP/PBE, PBE/aug-cc-pvtz e PBE/cc-pvtz, os valores médios dos ângulos de ligação entre os átomos da molécula de AA e os resultados experimentais.

Tabela 3. Valores médios dos ângulos de ligação entre os átomos da molécula de Ácido Ascórbico em fase gasosa e comparação entre resultados teóricos: DMCP, PBE/aug-cc-pvtz e PBE/cc-pvtz e resultados experimentais.

Átomos	ÂNGULOS DE LIGAÇÃO (°)				Da (%)				
	DMCP PBE	PBE aug-cc- pvtz	PBE cc-pvtz	EXPERIMEN TAL (CCDC:1203 697)	DMCP- PBE/ EXP	PBE/ aug-cc- pvtz /EXP	PBE cc-pvtz /EXP	DMCP- PBE/ PBE aug-cc- pvtz	DMCP- PBE/ PBE c pvtz
C10-C9-15	128,127	126,661	126,901	128,380	0,198	1,357	1,165	1,144	0,957
C10-C9-O18	108,410	108,964	108,855	109,670	1,162	0,648	0,749	0,511	0,410
C9-C10-C11	108,676	108,464	108,479	107,520	1,064	0,870	0,884	0,195	0,187
C9-C10-O16	123,075	121,757	122,237	124,790	1,394	2,491	2,089	1,071	0,687
C11-C10-O16	127,640	129,764	129,273	127,670	0,024	1,613	1,240	1,664	1,279
C10-C11-C12	109,364	108,876	108,998	109,440	0,069	0,518	0,406	0,446	0,335
C10-C11-O17	130,683	131,675	131,408	133,680	2,294	1,523	1,729	0,759	0,555
C12-C11-O17	119,508	119,432	119,587	116,880	2,199	2,137	2,264	0,064	0,066
C11-C12-C13	114,857	113,485	113,809	114,780	0,067	1,141	0,853	1,195	0,912
C11-C12-O18	104,282	104,662	104,545	104,220	0,059	0,422	0,311	0,364	0,252
C13-C12-O18	110,576	110,473	110,816	110,500	0,069	0,025	0,285	0,093	0,217
C12-C13-C14	111,975	111,474	111,669	112,540	0,505	0,957	0,78	0,447	0,273
C12-C13-O19	111,013	112,86	113,089	111,540	0,475	1,170	1,369	1,664	1,870
C14-C13-O19	110,920	106,563	106,343	106,160	4,291	0,378	0,172	3,928	4,126
C13-C14-O20	109,782	107,292	107,356	108,150	1,486	0,800	0,740	2,268	2,210
C9-O18-C12	108,472	108,922	109,071	109,140	0,616	0,200	0,063	0,415	0,552

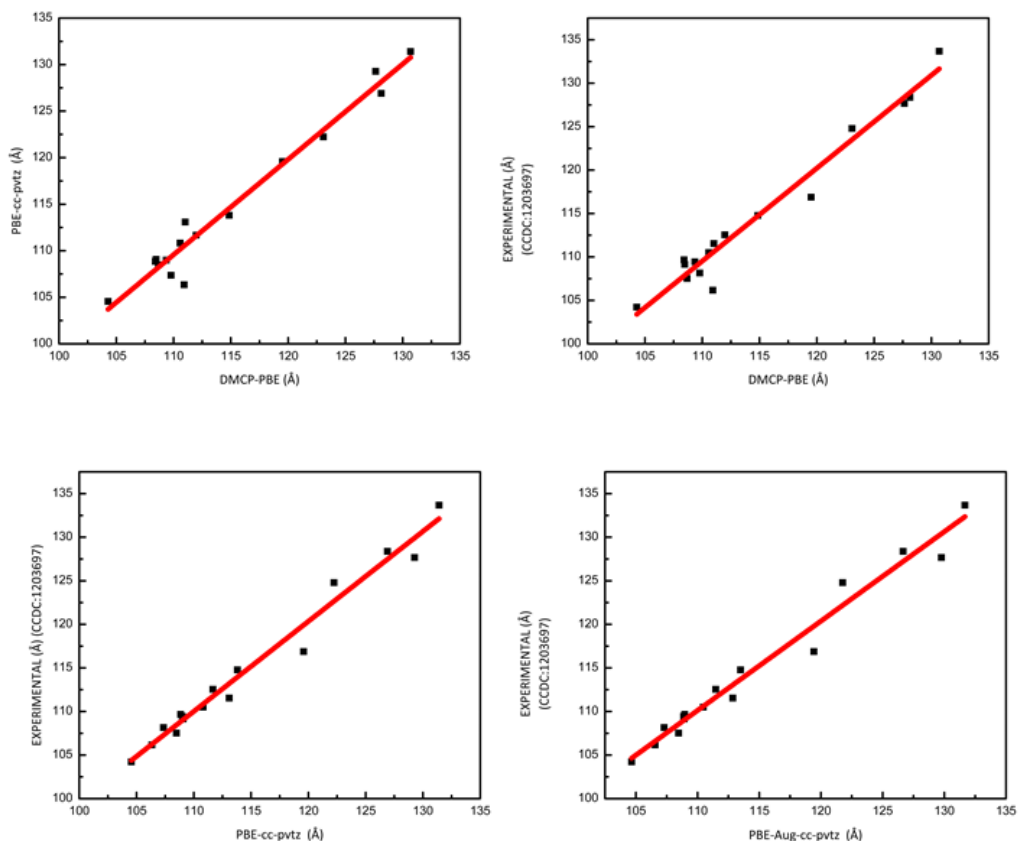
Ao analisar os resultados exibidos na Tabela 3, observa-se que a DMCP tem boa concordância com o resultado experimental. Grande parte dos erros estão abaixo de 2,5 %. Apenas 1 ângulo apresentou desvio de 4,291 %, que foi o ângulo C14-C13-O19. Na literatura, Barroso (2012) obteve valores semelhantes ao encontrado neste trabalho utilizando a DMCP com o funcional PBE. Para os ângulos de ligações C10-C11-O17 e C12-C11-O17 que apresentaram erros na faixa de 2,5 %, não foi possível comparar com dados da literatura, visto que Barroso (2012) omitiu os valores de ângulos de ligações (BARROSO, 2012).

Para os cálculos de estrutura eletrônica, os valores de ângulos de ligação observados neste trabalho estão próximos aos resultados obtidos com os últimos artigos encontrados na literatura. Para os funcionais PBE/aug-cc-pvtz e PBE/cc-pvtz, os maiores erros detectados foram nos ângulos C12-C11-O17 e C9-C10-O16, cujos valores são 2,137 %, 2,491 % e 2,264 % 2,089 %, respectivamente.

Mora e Mendelenz (1998) utilizando os níveis de cálculos RHF/631G, RHF/631G (d,p), RHF/ 6311+g (d,p) também obtiveram valores de ângulos de ligação parecidos aos encontrados nesse trabalho (MORA; MELENDEZ, 1998). Subsequentemente, Berg e colaboradores (2014), usando o funcional B3LYP/6-311++G(d,p), também observaram resultados para ângulos de ligação idênticos aos encontrados neste trabalho (BERG, 2014).

Os gráficos da Figura 14 mostram a relação entre os resultados da simulação de DMCP/PBE e dos cálculos de estrutura eletrônica com o resultado experimental e teórico. Da mesma maneira que a relação entre os resultados analisados pelos cálculos de estrutura eletrônica juntamente com os resultados obtidos experimentalmente para os ângulos de ligações.

Figura 14. Representação gráfica da relação entre resultados teóricos (simulação de DMCP,PBE/aug-cc-ptz e PBE/cc-pv-tz) e resultados experimentais para os ângulos de ligação.



Ao analisar os resultados mostra que, de um modo geral, para todos os diferentes métodos empregados os resultados obtidos foram bons. A Figura 13 mostra que as maiores discrepâncias encontradas (pontos que se encontram mais distantes da função linear) estão coerentes com os dados encontrados na literatura e com os dados experimentais.

A Tabela 4 apresenta os valores médios obtidos através da DMCP com seus respectivos desvios padrões e a comparação entre os ângulos de ligação dos átomos da molécula de AA no vácuo. Os cálculos das diferenças percentuais absolutas para os parâmetros geométricos foram feitos usando a Equação 24.

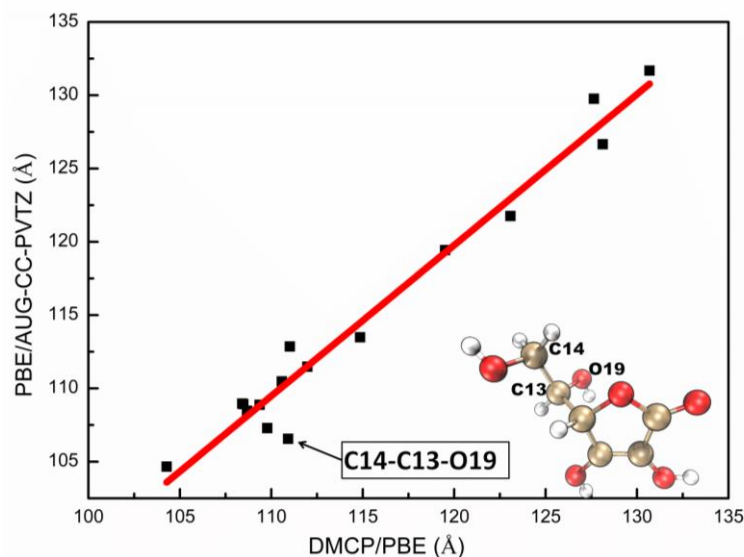
Tabela 4. Valores médios obtidos usando a DMCP com seus respectivos desvios padrões, e comparação entre os com ângulos de ligação dos átomos da molécula de Ácido Ascórbico.

ÁTOMOS	DMCP (°)	EXPERIMENTAL (°) (CCDC:1203697)	Da (%)
C10-C9-15	128,127 ± 3,291	128,380	0,198
C10-C9-O18	108,410 ± 2,334	109,670	1,162
C9-C10-C11	108,676 ± 2,261	107,520	1,064
C9-C10-O16	123,075 ± 3,659	124,790	1,394
C11-C10-O16	127,640 ± 3,780	127,670	0,024
C10-C11-C12	109,364 ± 2,312	109,440	0,069
C10-C11-O17	130,683 ± 3,467	133,680	2,294
C12-C11-O17	119,508 ± 3,519	116,880	2,199
C11-C12-C13	114,857 ± 4,114	114,780	0,067
C11-C12-O18	104,282 ± 2,220	104,220	0,059
C13-C12-O18	110,576 ± 3,229	110,500	0,069
C12-C13-C14	111,975 ± 3,680	112,540	0,505
C12-C13-O19	111,013 ± 3,527	111,540	0,475
C14-C13-O19	110,920 ± 3,431	106,160	4,291
C13-C14-O20	109,782 ± 4,273	108,150	1,486
C9-O18-C12	108,472 ± 2,204	109,140	0,616

Ao verificar a Tabela 4, observa-se que o maior valor médio para DMCP foi encontrado no ângulo C13-C14-O20. Ao qual pode se correlacionar também ao cálculo de estrutura eletrônica que foi onde notou-se o maior erro em relação ao experimental; essa pequena discrepância pode ser observada na Figura 15. O menor valor médio para a DMCP foi no ângulo C9-O18-C12.

Ao comparar as duas metodologias analisadas por esse trabalho, nota-se a maior erro na DMCP para a ligação C14-C13-O19, no qual é representado na Figura 15.

Figura 15. Representação gráfica da relação entre resultados teóricos (simulação de DMCP e PBE/aug-cc-pvtz) para os ângulos de ligação.



De modo geral, ao avaliar os ângulos interatômicos estudados neste trabalho, observa-se uma boa concordância entre os resultados teóricos analisados e pequenas variações ao comparar com os resultados experimentais. Ao correlacionar os erros das ligações e dos ângulos observa-se um maior desvio para os ângulos, esse fato se dá porque devido ao maior grau de liberdade dos ângulos que podem se movimentar em três eixos, assim aumentando relativamente os desvios em relação aos resultados experimentais.

A média da diferença média absoluta para a DMCP em relação aos resultados experimentais foi de 1,068 %. Para os cálculos de estrutura eletrônica o funcional PBE/aug-cc-pvtz apresenta a diferença média de 1,016 % e para o funcional PBE/aug-cc-pvtz de 0,943 %. A partir destes valores pode-se afirmar que os cálculos de estrutura eletrônica e o dinâmico estão convergindo, mostrando assim a acurácia da DMCP para as análises de ângulos interatômicos.

Da mesma forma, se correlacionarmos as médias da diferença média absoluta para os cálculos de estrutura eletrônica e os de DMCP, observa-se que a diferença entre o cálculo da DMCP com os cálculos de estrutura eletrônica é bem pequena, na ordem da segunda casa decimal. Para o funcional PBE/aug-cc-pvtz foi de apenas 0,052 % e para o funcional PBE/cc-pvtz foi de 0,125 %. Assim, pode-se afirmar que os resultados de distância interatômica e ângulos obtidos a partir da DMCP foram bem

próximos aos teóricos calculados neste trabalho, aos da literatura e também semelhantes aos experimentais. Conclui-se, que as funções de bases, funcional de correlação e troca, bem como os demais parâmetros usados, são adequados para descrever os sistemas sob estudo.

4.2 ANÁLISES DO ESPECTRO UV-VIS

4.2.1 ESPECTRO UV-VIS DO ACIDO L-ASCÓRBICO NO VÁCUO

Na Tabela 5 estão representados os valores de energia de transição, comprimento de onda e força do oscilador, para os diferentes métodos utilizados na TD-DFT, para os 12 primeiros estados excitados do AA.

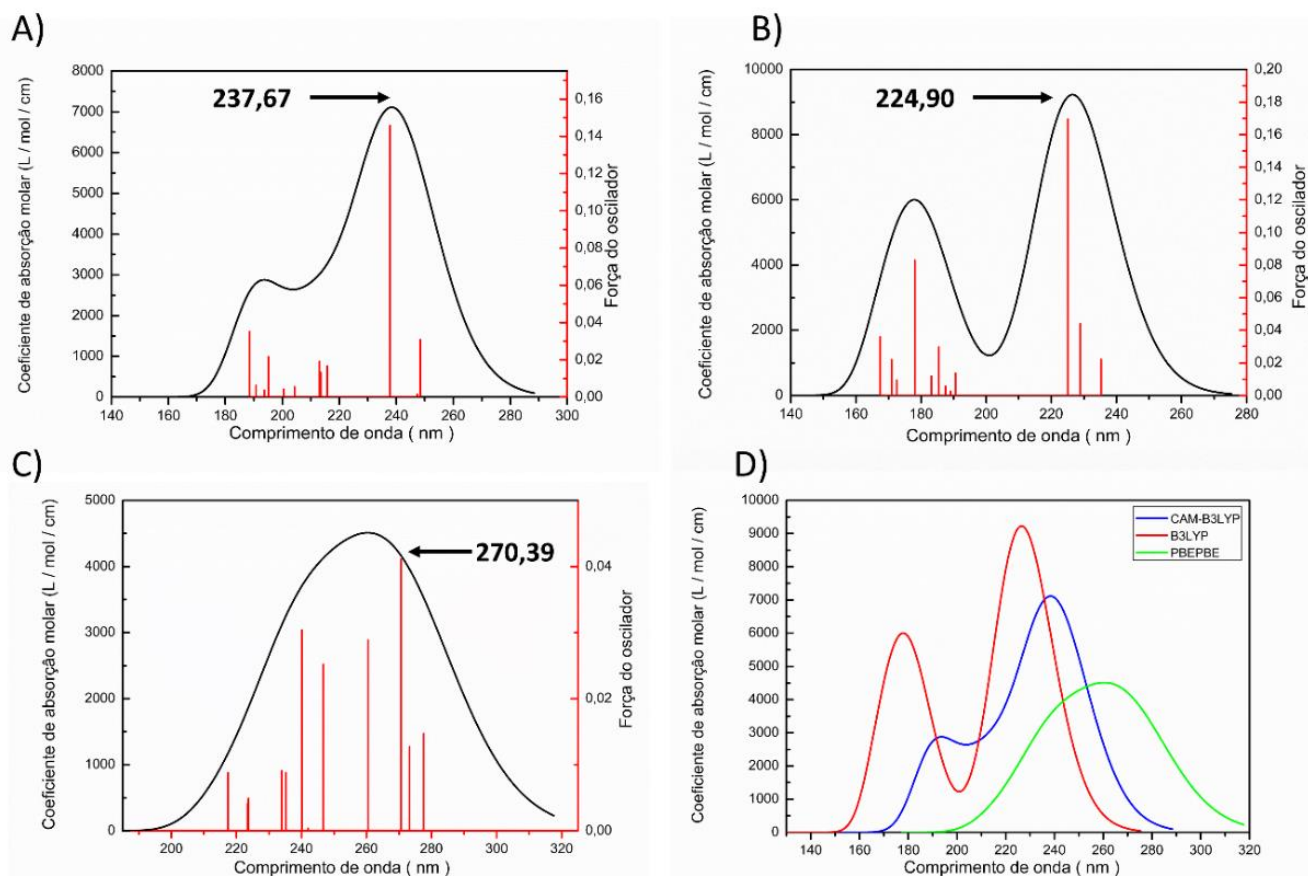
Tabela 5. Energias de transição (em eV e nm) para os estados excitados de singleto e força do oscilador (f) do isômero D da molécula de Ácido Ascórbico no vácuo calculada usando os métodos B3LYP/aug-ccpvtz, CAM-B3LYP/aug-ccpvtz e PBE /aug-ccpvtz.

Estado	B3LYP/aug-cc-pvtz			CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz			PBEPBE/aug-cc-pvtz		
	eV	nm	f	eV	nm	f	eV	nm	f
S ₁	4,99	248,25	0,0309	5,27	235,14	0,0221	4,47	277,38	0,0147
S ₂	5,02	247,18	0,0014	5,42	228,76	0,0439	4,54	273,07	0,0127
S ₃	5,22	237,67	0,1457	5,51	224,90	0,1694	4,59	270,39	0,0411
S ₄	5,75	215,62	0,0167	6,51	190,41	0,0135	4,76	260,38	0,0289
S ₅	5,81	213,33	0,0132	6,56	188,94	0,0024	5,03	246,6	0,0252
S ₆	5,82	212,93	0,0191	6,61	187,43	0,0056	5,12	241,94	0,0004
S ₇	6,07	204,12	0,0055	6,69	185,39	0,0297	5,17	240,01	0,0304
S ₈	6,19	200,38	0,0043	6,77	183,06	0,0117	5,27	235,12	0,0088
S ₉	6,36	195,03	0,0217	6,97	177,92	0,0830	5,30	233,81	0,0091

S ₁₀	6,41	193,55	0,0037	7,19	172,4	0,0095	5,55	223,52	0,0049
S ₁₁	6,50	190,66	0,0064	7,26	170,87	0,0220	5,55	223,31	0,0041
S ₁₂	6,58	188,42	0,0352	7,41	167,36	0,0361	5,71	217,22	0,0088

Ao analisar os resultados mostrados na Tabela 5, para o funcional B3LYP/aug-cc-pvtz, o pico de maior intensidade foi observado em 237,67 nm. O único trabalho teórico publicado na literatura ao qual Dabbagh e colaboradores (2014) utilizaram o nível de teoria B3LYP/6-31G++, obteve o valor de 238,0 nm, que está bem próximo ao resultado encontrado neste trabalho. Contudo, sabe-se que o funcional B3LYP tem algumas limitações para as análises de estados excitados (DABBAGH *et al.*, 2014). Para o funcional CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz, a banda de maior intensidade foi de 224,00 nm e para o funcional PBE/aug-cc-pvtz foi de 270,39 nm. No entanto, não existe na literatura atual algum dado do espectro experimental na fase gasosa para o AA. Na Figura 16 estão representados os gráficos dos espectros analisados.

Figura 16. Espectro de absorção teórico do AA representado por bandas e por linhas espectrais correspondentes às contribuições das transições eletrônicas, ao qual A) B3LYP/aug-ccpvtz, B) CAM-B3LYP/aug-ccpvtz, C) PBE/aug-ccpvtz e D) Sobreposição dos funcionais utilizados, HFWW=0,2 eV.



Ao verificar os espectros mostrados na Figura 16, observa-se que para o funcional B3LYP/aug-cc-pvtz a formação de duas bandas de absorção: a primeira com o maior pico de intensidade em 237,67 nm; a segunda com um pico menor em 190 nm. O funcional CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz mostrou-se também a formação de duas bandas de absorção. Entretanto, a formação de dois picos mais definidos: o de maior intensidade em 224,90 nm e o de menor intensidade em 180,00 nm. O funcional PBE/aug-cc-pvtz apresentou uma diferença significativa, apresentando apenas uma banda de absorção centrada em 270,39 nm e uma curvatura bem mais acentuada em relação aos outros espectros analisados. No entanto, como dito anteriormente, devido à grande escassez de trabalhos experimentais relacionados ao espectro de UV-VIS do AA na fase gasosa não se pode afirmar ao certo em qual estado excitado está relacionado a banda de absorção. Entretanto, é importante ressaltar que em todos os estados excitados analisados acima pelos diferentes funcionais, nota-se que a força do oscilador é diferente de zero, ao qual este fator está diretamente correlacionado a intensidade da absorção.

Analisando o funcional B3LYP/aug-cc-pvtz é constatado a maior contribuição na transição $S_0 \rightarrow S_3$ de 0,1457 e a menor intensidade na transição $S_0 \rightarrow S_2$ de 0,0014. Para o funcional CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz nota-se a maior contribuição na transição $S_0 \rightarrow S_3$ de 0,1694 e a menor contribuição na transição $S_0 \rightarrow S_{10}$ de 0,0095. Para o funcional PBE/aug-cc-pvtz é observada a maior contribuição na transição $S_0 \rightarrow S_3$ de 0,411 e a menor contribuição na transição $S_0 \rightarrow S_6$ de 0,0004.

Outra análise importante, são as das energias absorvidas em cada transição dos estados excitados. Para o funcional B3LYP/aug-cc-pvtz, na transição $S_0 \rightarrow S_1$, observa-se 4,99 eV e na transição $S_0 \rightarrow S_{12}$ 6,58 eV. Nota-se uma diferença de 1,59 eV. Para o funcional CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz observa-se na transição $S_0 \rightarrow S_1$ 5,27 eV e na transição $S_0 \rightarrow S_{12}$ 7,41 eV e observando uma diferença de 2,14 eV. Para o funcional PBE/aug-cc-pvtz constata-se, na transição $S_0 \rightarrow S_1$, 4,47 eV e na transição $S_0 \rightarrow S_{12}$ 5,71 eV, verificando uma diferença de 1,24 eV ao analisar o primeiro e o último estado excitado.

As análises das energias absorvidas em cada respectivo estado excitado também foram feitas utilizando o programa CPMD, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Energias de transição (em eV) para os estados excitados de singleto do Isômero D da molécula de Ácido Ascórbico no vácuo calculada usando o método TDDFT / CPMD (CPMD, 2015).

Estado Excitado	TDDFT	Estado Excitado	TDDFT	Estado Excitado	TDDFT
	CPMD (eV)		CPMD (eV)		CPMD (eV)
S ₁	4,41	S ₅	5,02	S ₉	5,33
S ₂	4,55	S ₆	5,11	S ₁₀	5,46
S ₃	4,64	S ₇	5,22	S ₁₁	5,51
S ₄	4,77	S ₈	5,29	S ₁₂	5,68

Ao concatenarmos os dados obtidos pelos diferentes programas, CPMD e Gaussian, aos quais foram utilizados para comparar os métodos de CPMD/TDDFT e TD-DFT/PBE-aug-cc-pvtz para a validação da metodologia, utilizou-se a Equação 25, onde Da representa a diferença percentual absoluta, χ_g corresponde aos valores teóricos obtidos utilizando o software Gaussian e χ_c os valores teóricos obtidos usando o programa CPMD.

$$Da = \frac{|\chi_g - \chi_c|}{\chi_g} \times (100\%), \quad (25)$$

Tabela 7. Energias de transição (em eV) para os estados excitados de singleto do Isômero D da molécula de Ácido Ascórbico no vácuo calculada usando os métodos CPMD/PBE e TD-DFT-PBE/aug-cc-pvtz e a diferença percentual média.

Estado	DFT/PBEP	CPMD	Da (%)
	BE-aug-cc- pvtz eV	TDDFT PBE eV	
S ₁	4,59	4,47	1,31
S ₂	4,63	4,54	0,19
S ₃	4,77	4,59	1,11
S ₄	4,79	4,76	0,22
S ₅	4,86	5,03	0,09
S ₆	5,19	5,12	0,26
S ₇	5,32	5,17	1,02
S ₈	5,41	5,27	0,28

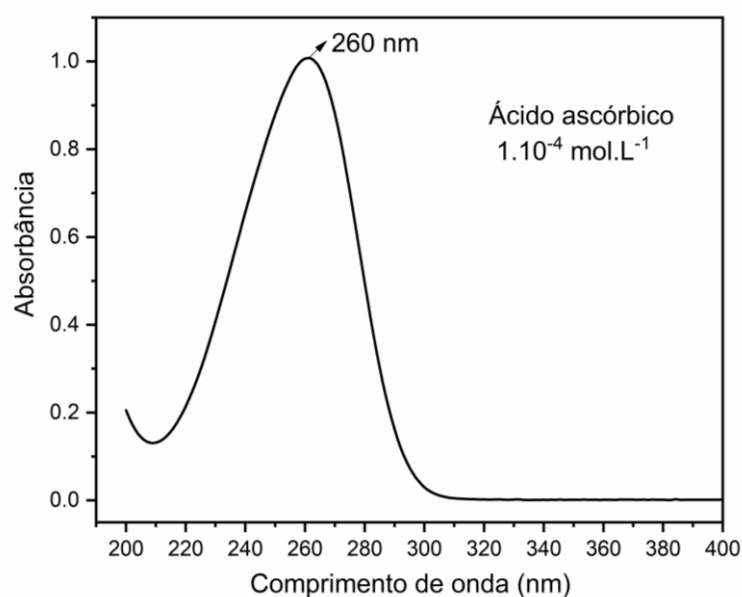
S ₉	5,52	5,30	0,44
S ₁₀	5,56	5,55	1,61
S ₁₁	5,57	5,55	0,86
S ₁₂	5,70	5,71	0,58

Ao analisar a Tabela 7, nota-se que em ambos os resultados obtidos pelas diferentes metodologias apresentam valores muito semelhantes. Ao qual a maior diferença foi de 1,31 % para o primeiro estado excitado. No entanto, a diferença média da diferença percentual absoluta foi de apenas 0,68 %. Assim, pode-se afirmar que os resultados de ambas as metodologias abordadas são similares.

4.2.2 ESPECTRO EXPERIMENTAL DE UV-VIS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Com o objetivo de confirmar os valores experimentais encontrados na literatura, foi realizado uma medida experimental de UV-vis. Ao qual preparou-se 50 mL de uma solução de ácido ascórbico (MM 176,13 g.mol⁻¹), com concentração 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ diluindo-se 0,5 mL de solução de ácido ascórbico 1x10⁻² mol.L⁻¹. A amostra foi analisada pela técnica de espectrofotometria eletrônica na região do UV-Vis no espectrofotômetro da Perkin Elmer modelo Lambda 25 no CCET, Universidade Estadual de Goiás, no Laboratório de Análise Instrumental.

Figura 17.Espectro eletrônico na região do UV-vis do ácido ascórbico 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹.



Observa-se, na Figura 17, que a banda de maior intensidade está centrada em 260,00 nm, que está de acordo com os resultados encontrados na literatura (ASHER; LUDWIG; JOHNSON, 1986) (BERG, 2014). No entanto, para a molécula de AA desprotonada, uma vez que a molécula de AA é bastante reativa em solução, pode ter ocorrido a desprotonação. Por isso nota-se o valor da banda de maior intensidade em 260 nm. Os resultados estão bem de acordo com os de Asher e colaboradores (1986), e de Berg e colaboradores (2014), ao qual Asher e colaboradores, encontraram exatamente o mesmo valor encontrado neste trabalho e Berg e colaboradores obterão o valor de 264,8 nm, que também está próximo aos nossos resultados (ASHER; LUDWIG; JOHNSON, 1986) (BERG, 2014).

Berg e colaboradores (2014) detalham, no procedimento experimental, que para realizar uma análise precisa do espectro de UV-vis do AA são necessários alguns cuidados, como o de adicionar o AA em uma superfície inerte, uma vez que o AA oxida muito facilmente na presença de O₂ (BERG, 2014).

4.2.3 ESPECTRO TEORICO UV-VIS FASE AQUOSA: MÉTODO IMPLÍCITO E MÉTODO EXPLÍCITO

O espectro da molécula de AA, também foi estudada na fase aquosa. Visto que na literatura todos os espectros experimentais disponíveis foram realizados em solução aquosa. Utilizou-se o método PCM, que usa a constante dielétrica da água, ao qual esse método simula as propriedades da molécula analisada sendo envolvida por um solvente implícito (S.I), que apresenta bons resultados, comparados aos experimentais. Outra metodologia empregada por esse trabalho foi uma análise com o solvente explícito (S.E). No qual primeiro simulou-se uma DMCP com 106 moléculas de água. A partir disso, com o auxílio do software GQTEA, foi possível retirar um frame decorrelacionado, e calcular o seu espectro de UV-vis, utilizando a TD-DFT. Na

Tabela 8 estão representados os valores de energia de transição, comprimento de onda e força do oscilador, para os diferentes métodos utilizados na TD-DFT, para os 12 primeiros estados excitados do AA em fase aquosa.

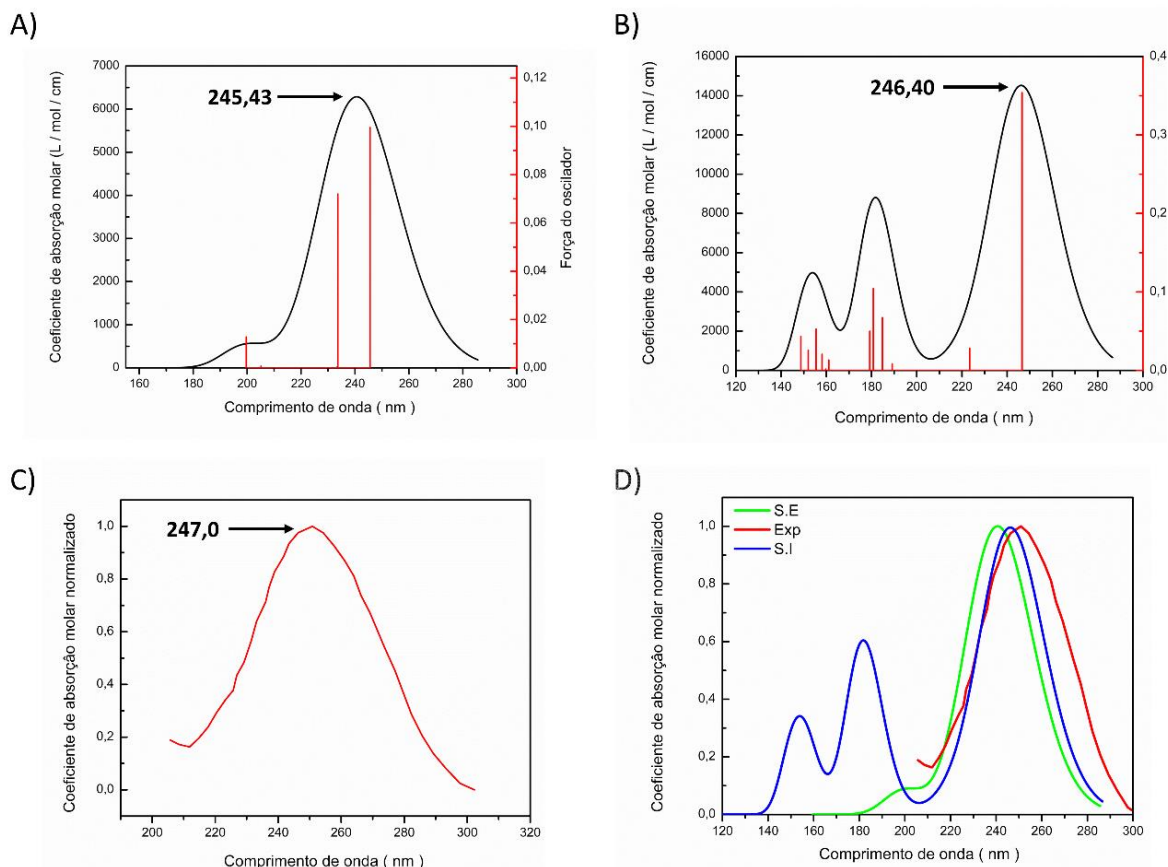
Tabela 8. Energias de transição (em eV e nm) para os estados excitados de singleto e força do oscilador (f) da molécula de Ácido Ascórbico em fase aquosa calculada usando os métodos CAM-B3LYP / cc-pvdz e CAM-B3LYP/ 6-31G e o resultado experimental.

Estado	CAM-B3LYP/cc-pvdz (S.E)			CAM-B3LYP/ 6-31G (S.I)			Exp
	eV	nm	f	eV	nm	f	nm
S ₁	5,031	246,40	0,353	5,051	245,43	0,099	247,00
S ₂	5,555	223,19	0,028	5,310	233,49	0,072	
S ₃	6,560	188,97	0,008	5,314	233,28	0,001	
S ₄	6,712	184,72	0,067	5,325	232,80	0,000	
S ₅	6,862	180,67	0,104	5,579	222,23	0,000	
S ₆	6,921	179,12	0,049	5,691	217,85	0,000	
S ₇	7,701	160,99	0,013	5,870	211,20	0,000	
S ₈	7,767	159,61	0,001	5,902	210,05	0,000	
S ₉	7,849	157,96	0,02	5,973	207,56	0,000	
S ₁₀	7,980	155,35	0,052	6,047	205,00	0,001	
S ₁₁	8,163	151,88	0,025	6,062	204,53	0,000	
S ₁₂	8,341	148,64	0,043	6,212	199,56	0,012	

Ao verificar os espectros na Tabela 8, observa-se que os dois métodos teóricos tiveram uma boa acurácia. Visto que o pico de maior intensidade do AA tanto para o solvente explícito quanto para o implícito, ficaram dentro dos valores do espectro experimental do AA. Aos quais são encontrados na literatura, na faixa de 242 nm a 246 nm. Além de estar coerente com o único trabalho teórico publicado por Dagabag que encontrou o pico de maior intensidade de 247,00 nm utilizando o método TD-DFT e o funcional B3LYP/6-31G. Os resultados dos dois métodos analisados são mostrados, em forma de gráfico, na Figura 18.

Figura 18. Espectro de absorção teórico do AA representado por bandas e por linhas espectrais correspondentes às contribuições das transições eletrônicas, em A) cálculo CAM-B3LYP/6-

31G, B) CAM-B3LYP/cc-pvdz, C) Resultado Experimental e D) Sobreposição dos espectros analisados, HFWF=0,2 eV.



Ao analisar o gráfico para o solvente explícito em A), nota-se que algumas bandas foram omitidas em relação ao S.I. No entanto, a banda com maior intensidade está dentro da faixa dos resultados encontrados experimentalmente com o pico de maior intensidade 245,43 nm. Porém, para esse método é necessária uma análise estatística. O resultado apresentado pelo solvente explícito é apenas um resultado representativo. Para o solvente implícito em B), nota-se a formação de três picos, dentre eles o de maior intensidade está em 246,40 nm. Também se observou uma banda em 180 nm e uma terceira em 150 nm. Na Figura 18, destacada em C) está representado em forma de gráfico o trabalho experimental publicado por Berg e colaboradores (2015) (BERG., 2015) que foi último encontrado na literatura. Em D) está a sobreposição dos espectros. Estes resultados mostram a acurácia dos estudos aqui realizados para ambas metodologias utilizadas. Os picos de maiores intensidade ficaram bastante próximos, o solvente implícito apresentou resultado ligeiramente melhor em relação ao solvente explícito. Observa-se também, que os espectros aparentam semelhanças entre si.

4.3 ANÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

4.3.1 ÍNDICE Δr

Uma ferramenta importante para mensurar a transferência de carga intramolecular é o chamado índice Δr , ao qual é baseada na distância média das cargas dos centróides dos orbitais envolvidos no processo de excitação eletrônica. A partir desse parâmetro é possível obter uma interpretação e caracterização do comportamento e da natureza estados excitados a serem analisados. Este valor nos dá uma predição da distância do deslocamento de densidade eletrônica na molécula analisada (GUIDO *et al.*,2013) (NETO *et al.*, 2018).

É importante ressaltar a utilização do termo *hole-eletron*, para descrever esse deslocamento de densidade eletrônica. *Hole* (Buraco), significa de onde a densidade eletrônica saiu, por isso o nome usado buraco e conseqüentemente o termo elétron é para onde a densidade eletrônica foi deslocado (ADAMO;CARLO *et all.*,2013) (NETO *et al.*, 2018).

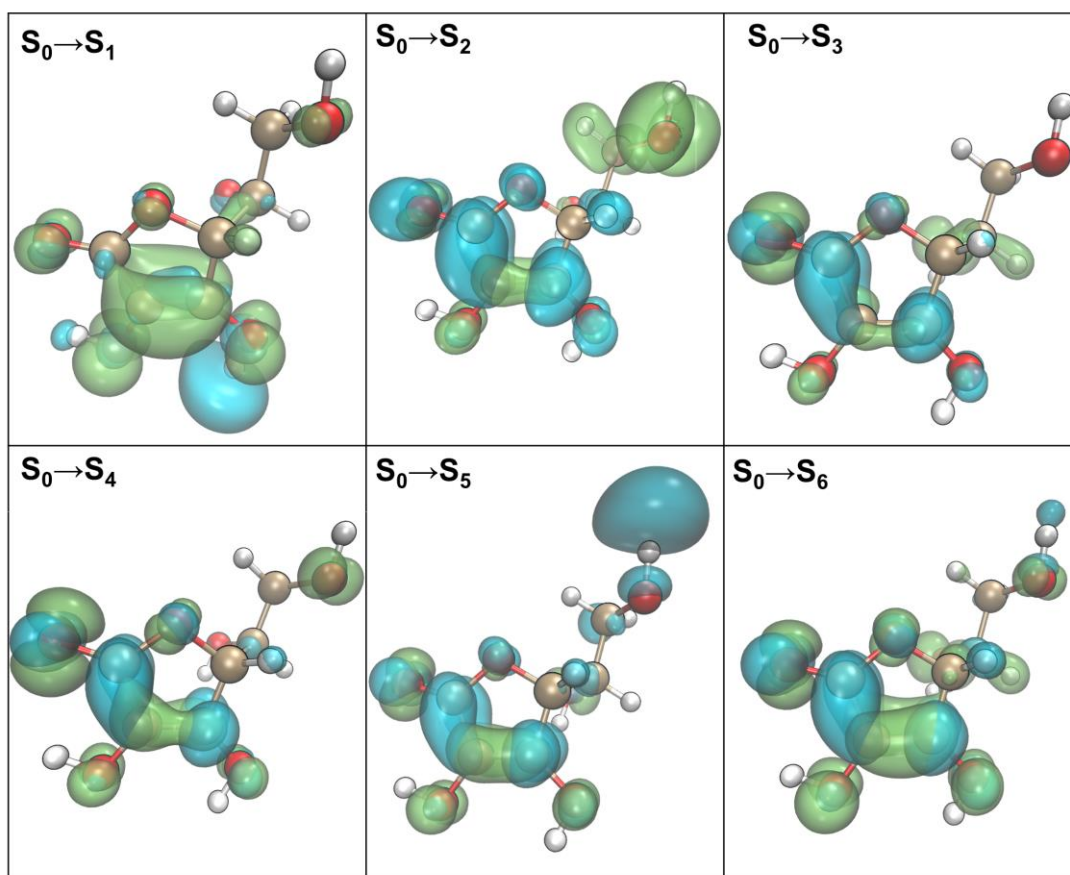
A partir desse deslocamento de densidade eletrônica é possível mensurar e caracterizar qual o tipo de excitação está ocorrendo, existe quatro tipos de excitações que podem caracterizar como uma transferência de carga que apresenta valores altos de $\Delta r > 2,0 \text{ \AA}$, Excitação Local $\Delta r < 2,0 \text{ \AA}$ baixos, Rydberg valores de Δr intermediários (ADAMO;CARLO *et all.*,2013) (NETO *et al.*, 2018). Como dito anteriormente para o AA, foram avaliados os seus 12 primeiros estados excitados, e a partir deles calculados seus valores de Δr , como apresentado na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de Δr em (\AA) para os respectivos estados excitados, fase gasosa, CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz.

Estado Excitado	Δr (\AA)
$S_0 \rightarrow S_1$	1,3549
$S_0 \rightarrow S_2$	1,8822
$S_0 \rightarrow S_3$	1,9190
$S_0 \rightarrow S_4$	2,1812
$S_0 \rightarrow S_5$	4,0550
$S_0 \rightarrow S_6$	2,6251

Ao analisar a Tabela 9, observa-se que os maiores valores de Δr , em 50 % dos estados excitados analisados se comportam com natureza de transferência de carga. Essa característica pode ser percebida para o $S_0 \rightarrow S_4$, $S_0 \rightarrow S_5$, $S_0 \rightarrow S_6$, Já para os $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ podem ser caracterizados como do tipo excitação local. A Figura 19 mostra o deslocamento da densidade eletrônica na molécula de AA.

Figura 19. Isosuperfícies do Hole-Eletron dos respectivos estados excitados do Ácido Ascórbico: em verde está representado o Buraco e em azul o Elétron, fase gasosa, CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz.



A forma visual nos ajuda a ter uma ideia do comportamento da densidade eletrônica da molécula de AA. No $S_0 \rightarrow S_1$ tem-se o menor valor de Δr , sendo bem característica de excitação local, onde a densidade eletrônica se concentra apenas no anel de cinco membros e principalmente nos carbonos C10 e C11. Para o $S_0 \rightarrow S_2$ excitado, nota-se a densidade eletrônica mais bem distribuída na molécula. Porém, em sua grande parte aparece sobreposta. Ao qual ela se concentra em sua maioria no anel de cinco membros. Entretanto, pode-se observar uma pequena densidade do hole e do elétron na extremidade da molécula.

Na transição $S_0 \rightarrow S_3$ também se observa uma excitação local. Visto que em sua

grande parte está localizada nos átomos C10, C11 e C12. Em $S_0 \rightarrow S_4$ temos uma transferência de carga indicada pelo Δr . Porém, observa que a sobreposição da densidade eletrônica se concentra nos átomos C10, C11 e C12. No entanto, pode-se observar que o comportamento do $S_0 \rightarrow S_4$ e do $S_0 \rightarrow S_3$ são bastante parecidos, diferenciando apenas na hidroxila superior que participa como doador de densidade eletrônica, assim pode-se caracterizar como uma transferência local.

Em $S_0 \rightarrow S_5$, nota-se um deslocamento da densidade eletrônica nas extremidades da molécula. No entanto, também se verifica uma sobreposição da densidade eletrônica na extremidade inferior da molécula, principalmente nos átomos C10, C11 e C12. Para o $S_0 \rightarrow S_6$ nota-se um deslocamento de densidade eletrônica bem acentuado no anel da molécula. Além de uma pequena densidade eletrônica na extremidade lateral da molécula.

Em geral, pode se notar que a molécula de AA tem um bom comportamento de transferência de carga visto que dos 33,33 % dos estados excitados analisados apresentam esse comportamento. No entanto, para uma análise mais acurada é necessário verificar outros parâmetros uma vez que em todos estados excitados analisados não se tem uma transferência de carga unidirecional, assim será analisado outros parâmetros nas sessões posteriores.

4.3.2 ÍNDICE Dct

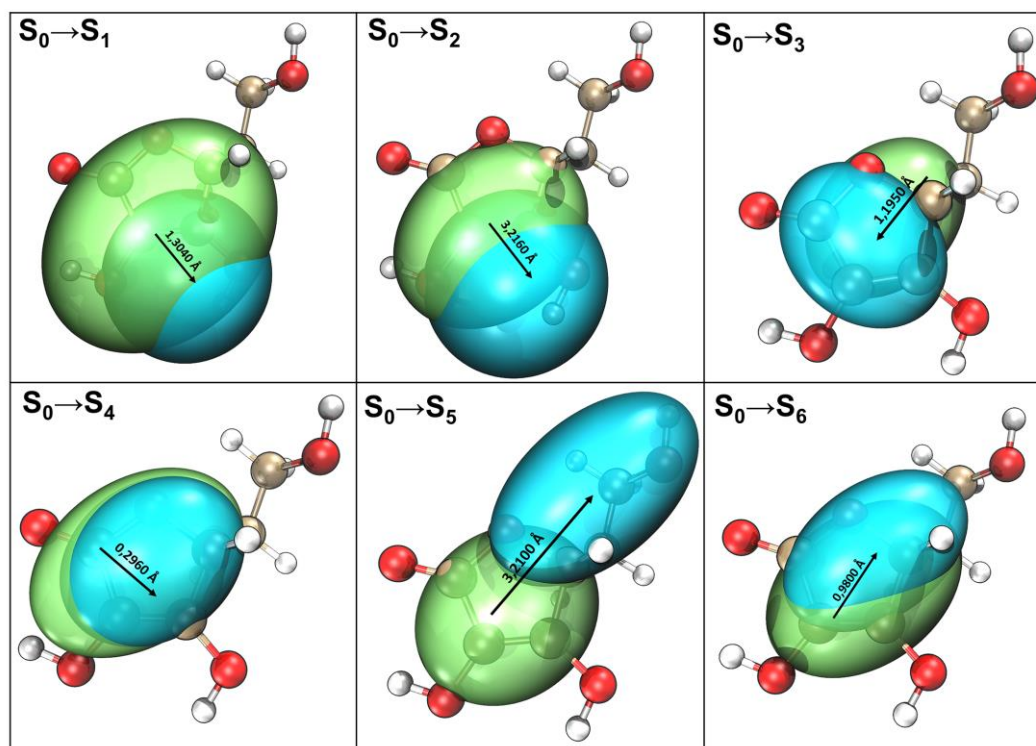
Outro parâmetro que é utilizado para a análise de transferência de carga é o índice Dct (Distância entre os centroides), que mensura a distância entre os dois centroides (buraco e elétron), esse é mais um parâmetro para confirmar a natureza dos estados excitados, geralmente ele é significativo quando se tem transferência de cargas que não é unidirecional, como foi observado na molécula de AA, no qual percebemos que na maioria dos estados excitados uma sobreposição de densidade eletrônica. A Tabela 10 mostra os resultados do índice Dct para a molécula de AA (GUIDO *et al.*, 2013).

Tabela 10. Valores de Dct em (Å) para os respectivos estados excitados.

Transição	Dct (Å)
$S_0 \rightarrow S_1$	1,3040
$S_0 \rightarrow S_2$	3,216
$S_0 \rightarrow S_3$	1,1950
$S_0 \rightarrow S_4$	0,2960
$S_0 \rightarrow S_5$	3,2100
$S_0 \rightarrow S_6$	0,9800

Ao analisar a Tabela 10, os maiores valores de Dct foram observados no $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_5$, em que os valores foram acima de 2,0 Å. Assim, como a deslocalização para esses respectivos estados excitados foram efetivos, pode-se classificá-los como de transferência de carga. Para o $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow S_4$, $S_0 \rightarrow S_6$, nota-se os valores abaixo de 2,0 Å, pode-se classificar como de excitação local. A Figura 20 mostra a forma da Isosuperfície, ao qual está representado da cor verde o centroide do buraco e em azul o centroide do elétron.

Figura 20. Isosuperfície dos centroides dos Hole-Eletron dos respectivos estados excitados do Ácido Ascórbico: em verde está representado o Buraco e em azul o Elétron, fase gasosa, CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz.



Ao verificar a Figura 20, pode-se observar com mais clareza, os estados excitados caracterizados como transferência de carga e excitação local. Como visto na Tabela 8 e na Figura 16, no $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow S_4$, $S_0 \rightarrow S_6$ os centroides das densidades eletrônicas da molécula se sobrepõem claramente. Para os estados excitados $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_5$ nota-se que ao centroide da densidade eletrônica tem um deslocamento acentuado (GUIDO *et al.*,2013).

4.3.3 ÍNDICE t

O terceiro parâmetro analisado foi o t index, ao qual tem-se que se t index > 0 obtém-se transferência de carga e se t index < 0 a transferência local. Esse parâmetro também é bastante utilizado quando não se tem uma unidirecionalidade na deslocalização de carga intramolecular (GUIDO *et al.*,2013).

Tabela 11. Valores de t index em (Å) para os respectivos estados excitados.

Transição	t index (Å)
$S_0 \rightarrow S_1$	-0,1560
$S_0 \rightarrow S_2$	1,5420
$S_0 \rightarrow S_3$	-0,0480
$S_0 \rightarrow S_4$	-1,4580
$S_0 \rightarrow S_5$	1,0920
$S_0 \rightarrow S_6$	-0,6160

Ao analisar a Tabela 11, tem-se que nos $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow S_4$, $S_0 \rightarrow S_6$, os valores de t index são negativos assim pode-se caracterizar como de transferência local. Nas transições $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_5$ observa-se que o t index é positivo assim caracterizamos como de transferência de carga. Ao correlacionarmos os resultados do t index, com os de índice Dct, observa-se que os resultados estão bem de acordo, assim confirmando as respectivas caracterizações dos estados excitados. Assim, em 33,33% dos estados excitados analisados pode-se observar e confirmar que são de transferência de carga e os outros 66,66 % são de excitação local.

4.4 ANÁLISES DOS ORBITAIS MOLECULARES

4.4.1 CONTRIBUIÇÃO DOS ORBITAIS NAS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

Foram realizadas análises da composição dos orbitais canônicos que contribuem nas excitações em cada respectivo estado excitado para o AA. Todos os cálculos foram obtidos com o auxílio do programa Multiwfn, os resultados estão apresentados na Tabela 12 (LU, T.; CHEN, F. 2012).

Tabela 12. Contribuição do HOMO e LUMO dos orbitais canônicos do Ácido Ascórbico, fase gasosa, CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz.

Transição	OM	Contribuição HOLE (%)	OM	Contribuição ELECTRON (%)
S ₀ →S ₁	HOMO-2	5,961	LUMO	65,048
	HOMO-1	31,371	LUMO+1	31,362
	HOMO	60,990	LUMO+2	2,396
S ₀ →S ₂	HOMO-2	6,923	LUMO	52,953
	HOMO-1	45,121	LUMO+1	46,350
	HOMO	47,772	LUMO+2	0,570
S ₀ →S ₃	HOMO-2	75,454	LUMO	86,581
	HOMO-1	5,425	LUMO+1	3,172
	HOMO	18,680	LUMO+2	9,757
S ₀ →S ₄	HOMO-2	11,236	LUMO	42,611
	HOMO-1	14,473	LUMO+1	13,985
	HOMO	72,542	LUMO+2	42,129
S ₀ →S ₅	HOMO-2	4,180	LUMO	44,234
	HOMO-1	5,249	LUMO+1	6,404
	HOMO	88,661	LUMO+2	45,117
S ₀ →S ₆	HOMO-2	2,824	LUMO	93,059
	HOMO-1	87,793	LUMO+1	0,995
	HOMO	8,134	LUMO+2	5,447
S ₀ →S ₇	HOMO-3	2,886	LUMO	93,059
	HOMO-1	6,036	LUMO+1	0,995
	HOMO	90,511	LUMO+3	5,447
S ₀ →S ₈	HOMO-2	2,357	LUMO	4,959
	HOMO-1	89,570	LUMO+1	89,440
	HOMO	5,644	LUMO+2	3,590
S ₀ →S ₉	HOMO-4	1,405	LUMO	1,456
	HOMO-2	88,846	LUMO+1	88,939
	HOMO-1	9,476	LUMO+2	9,336
S ₀ →S ₁₀	HOMO-1	0,602	LUMO+2	0,606
	HOMO	99,327	LUMO+4	99,231
	HOMO-4	7,519	LUMO	7,617
S ₀ →S ₁₁	HOMO-2	7,448	LUMO+1	7,105
	HOMO	84,033	LUMO+2	84,370
	HOMO-2	0,766	LUMO+1	0,773
S ₀ →S ₁₂	HOMO	99,021	LUMO+5	98,916

Ao verificar a Tabela 12, nota-se que apenas no $S_0 \rightarrow S_7$ a transição concentrou majoritariamente no orbital HOMO e LUMO. Para os outros estados excitados observa-se que existe uma ampla distribuição nos orbitais que vão até do orbital LUMO +5 no décimo segundo estado excitado e como orbital HOMO-4 no $S_0 \rightarrow S_9$ como orbitais marjoritários nas transições eletrônicas. Assim, não se concentrando apenas nos orbitais HOMO e LUMO, ao qual se espera que se concentrem as transições eletrônicas. Nas transições eletrônicas espera-se que aconteça de um orbital virtual ocupado para um orbital virtual desocupado. No entanto, em grande parte das análises feitas, pode-se observar que há uma mistura de contribuições dos orbitais, assim não sendo possível uma análise acurada dos orbitais a partir dos orbitais canônicos. Afim de tentar resolver esse problema, surgem novas ferramentas como o Orbital de Transição Natural (OTN), que será discutido no proximo tópico desse trabalho (MARTIN, 2003).

4.4.2 ORBITAIS NATURAL DE TRANSIÇÃO

Os orbitais naturais de transições são uma ferramenta fundamental para a análise sobre os estados eletrônicos excitados, proposta por Martin (2003) tem o intuito de facilitar a interpretação qualitativa da natureza dos orbitais envolvidos no processo de excitação. Visto que o resultado final dos cálculos de TD-DFT gera várias amplitudes de excitação, para cada orbital molecular, tornando assim quase indecifrável a interpretação quantitativa da natureza do estado excitado a ser analisado (MARTIN, 2003).

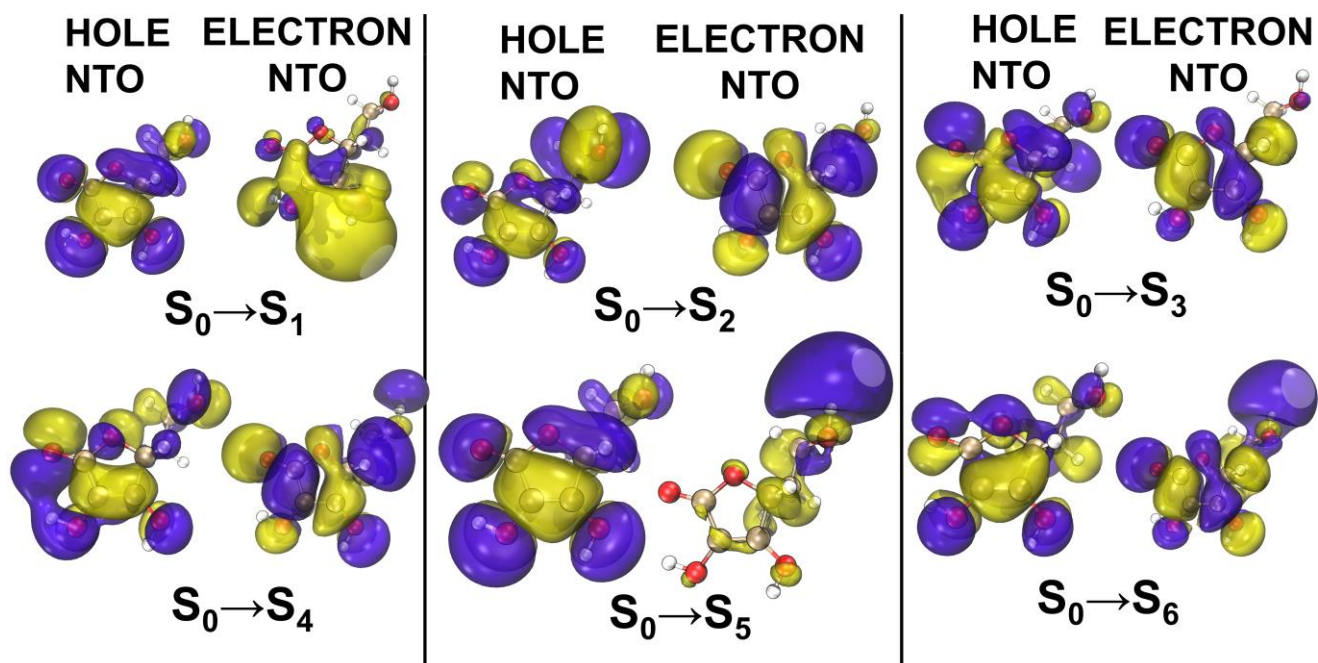
A partir disso, Martin (2003) propôs que se convertesse os orbitais canônicos, através de uma transformação unitária, a fim de concentrar a contribuição das transições eletrônicas nos orbitais HOMO e LUMO. Geralmente é possível conseguir ótimos resultados utilizando esse método. Entretanto, é importante ressaltar que nem sempre as transições eletrônicas mesmo após a transformação unitária se concentram apenas em dois orbitais predominantes (MARTIN, 2003). A seguir, na Tabela 13, será apresentado os valores das contribuições dos orbitais Hole NTO e Particle NTO do AA, após a transformação dos orbitais canônicos em ONT.

Tabela 13. Contribuição do Hole NTO e Particle NTO dos orbitais de transições naturais do Ácido Ascórbico, fase gasosa, CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz.

Transição	OM	Contribuição HOLE (%)	OM	Contribuição ELECTRON (%)
$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO	99,502	LUMO	99,502
$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO	96,160	LUMO	96,160
$S_0 \rightarrow S_3$	HOMO	95,320	LUMO	95,320
$S_0 \rightarrow S_4$	HOMO	91,321	LUMO	91,321
	HOMO-1	7,8140	LUMO+1	7,8140
$S_0 \rightarrow S_5$	HOMO	62,824	LUMO	62,824
	HOMO-1	37,144	LUMO+1	37,144
$S_0 \rightarrow S_6$	HOMO	76,147	LUMO	76,147
	HOMO-1	22,896	LUMO+1	22,896
$S_0 \rightarrow S_7$	HOMO	97,703	LUMO	97,703
$S_0 \rightarrow S_8$	HOMO	96,920	LUMO	96,920
$S_0 \rightarrow S_9$	HOMO	96,788	LUMO	96,788
	HOMO	76,067	LUMO	76,067
$S_0 \rightarrow S_{10}$	HOMO-1	23,853	LUMO+1	23,853
$S_0 \rightarrow S_{11}$	HOMO	73,499	LUMO	73,499
	HOMO-1	25,622	LUMO+1	25,622
$S_0 \rightarrow S_{12}$	HOMO	98,945	LUMO	98,945

Na Tabela 13, pode se observar que para 66,66 % dos orbitais natural de transição do AA, se concentraram nos orbitais HOMO e LUMO de forma majoritária em apenas dois orbitais. Conseqüentemente nos 33,33 % restantes os orbitais de transição natural se acumulam em 4 orbitais HOMO, HOMO-1, LUMO, LUMO+1. A Figura 20 mostra as Isosuperfícies dos orbitais HOMO e LUMO do AA. Afim de caracterizar o tipo de orbital predominante nas excitações nos respectivos estados excitados, os orbitais HOMO -1 e LUMO +1, serão apresentados no apêndice do trabalho. Porém, todos orbitais foram levados em consideração para as caracterizações das respectivas transições eletrônicas do estado excitado.

Figura 21. Isosuperfícies dos orbitais de transições naturais do Ácido Ascórbico, fase gasosa, CAM-B3LYP/aug-cc-pvtz.



Nesta perspectiva, ao verificar as superfícies dos orbitais Hole NTO e Electron NTO, para os doze estados excitados, pode-se caracterizar as transições predominantes entre os orbitais do AA, em que a transição de maior intensidade (olhar Tabela 12), observou-se que é do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, que é a mesma transição característica do AA encontrado experimentalmente. Na Tabela 14, estão representadas todas as caracterizações das transições do AA analisada neste trabalho.

Tabela 14. Caracterização dos tipos de excitações predominantes dos Orbitais de transições naturais do Ácido Ascórbico.

Estado Excitado	Tipo de excitação
$S_0 \rightarrow S_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$
$S_0 \rightarrow S_2$	$\pi^* \rightarrow \pi^*$
$S_0 \rightarrow S_3$	$\pi \rightarrow \pi^*$
$S_0 \rightarrow S_4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
$S_0 \rightarrow S_5$	$\sigma \rightarrow \sigma$
$S_0 \rightarrow S_6$	$\pi \rightarrow \pi^*$

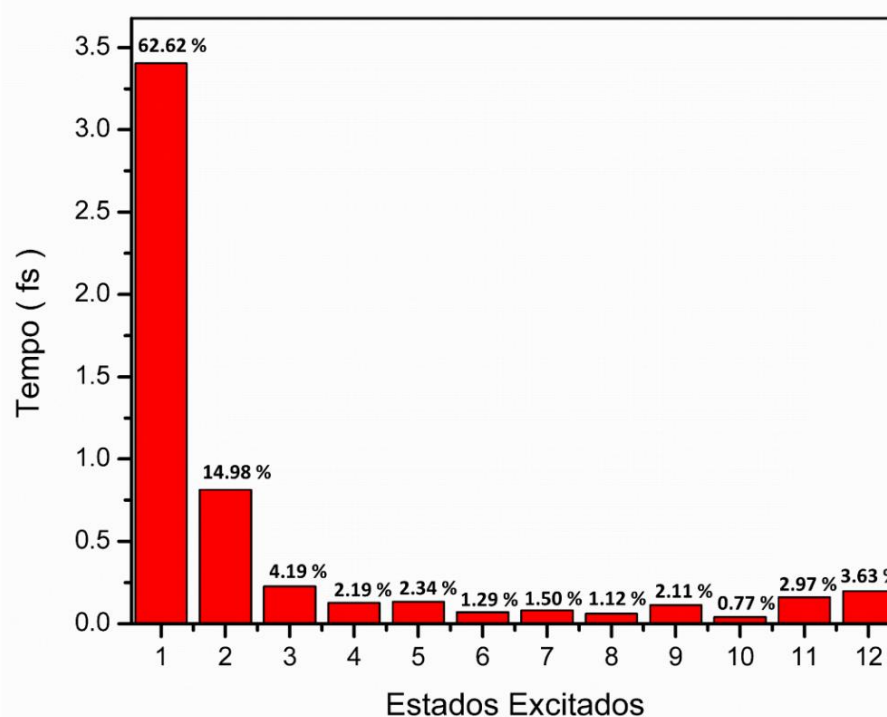
Dentre as transições analisadas nota-se que as transições predominantes entre os estados excitados analisados foi a transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Ao qual foi verificado no primeiro, terceiro quarto e sexto estados excitados, posteriormente a transição $\sigma \rightarrow \sigma$, foi notado no quinto, sétimo e decimo primeiro estado excitado. A transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$

foi observada no décimo e decimo segundo estado excitado. Já a transição $\pi^* \rightarrow \pi^*$ foi verificado apenas no segundo estado excitado. Como dito anteriormente, os resultados obtidos corroboram com os resultados experimentais ao qual atribuem a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ predominante para o AA.

4.5 TEMPO DE DECAIMENTO DA DINÂMICA DE *SURFACE HOPPING*

A dinâmica molecular de Surface-hopping (DMSH) foi realizada a partir de frames descorrelacionados obtidos de uma dinâmica de CP no vácuo. Os resultados mostram que o AA é bastante estável, uma vez que nas simulações analisadas não se observou qualquer rompimento ou formação de ligação. Desta forma, foram analisados apenas uma propriedade dos resultados obtidos da DMSH, que foram os tempos de decaimento de cada estado excitado específico. O tempo de decaimento do estado excitado de uma molécula é de suma importância em diversos processos fotoquímicos, como fluorescência, fosforescência, nas OPVS e até mesmo no DNA. Uma vez que esses processos acontecem na escala de fentossegundos (CRESPO-HERNÁNDEZ; COHEN; KOHLER, 2005) (SEARCH *et al.*, 1985) (SOBOLEWSKI; DOMCKE, 2002). A Figura 21 mostra os tempos de decaimentos médios da molécula de AA.

Figura 22. Tempo de decaimentos dos respectivos estados excitados do Ácido Ascórbico.



Ao analisar a Figura 22, observa-se que a molécula de AA, predominou, majoritariamente, em dois estados excitados. No primeiro estado excitado o AA permaneceu 62,62 % do tempo de simulação e no segundo estado excitado 14,98 %. Para os demais estados excitados observa-se que o AA ficou na faixa de 4,13 % e

0,77 %. Os resultados obtidos são coerentes ao analisar algumas propriedades do AA, visto que ele é utilizado em vários setores na área de cosméticos, como filtro solar, esperam-se que a molécula de AA seja foto estável, ou seja que ao entra em contato com comprimentos de onda na faixa do espectro UV-visível a molécula permaneça estável.

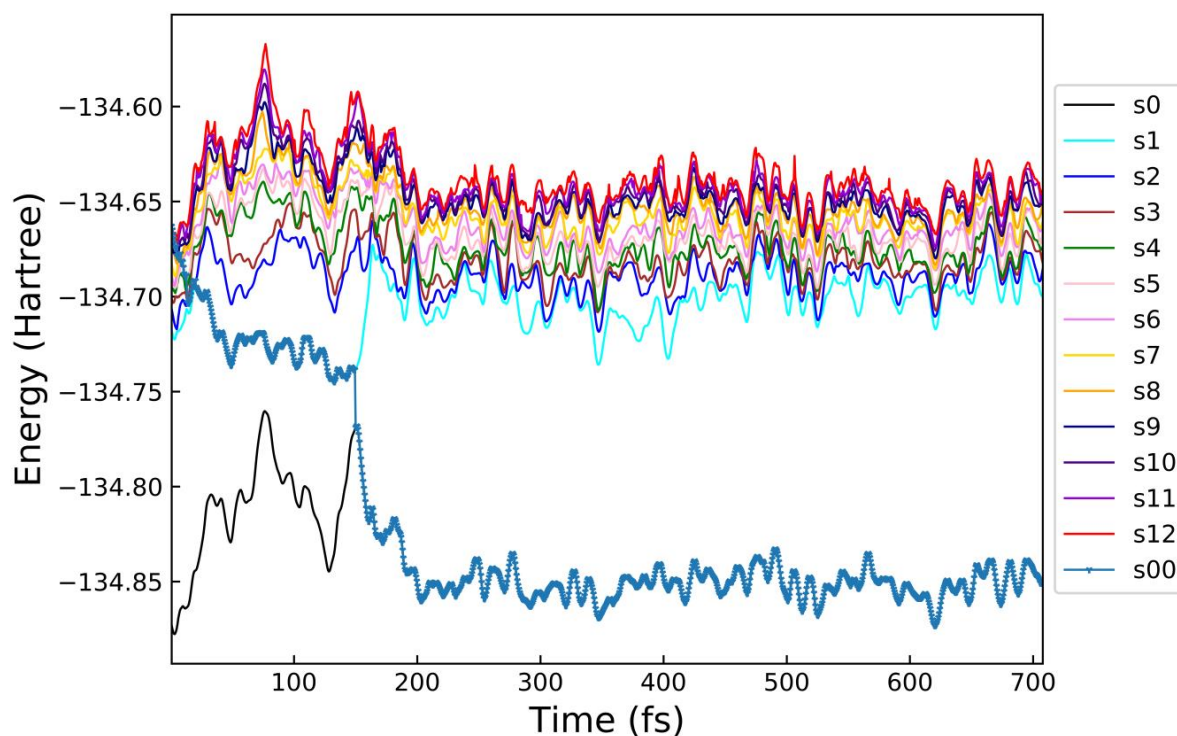
4.6 CURVA DE ENERGIA POTENCIAL

As curvas de energia potencial foram analisadas para as 20 trajetórias realizadas, para verificar qual processo acontece na sua desexcitação eletrônica, também chamado de relaxamento para o estado fundamental. Neste processo ocorre intersecções cônicas, que são cruzamentos entre as curvas de energia potencial entre os estados excitados, no caso do AA estudado nesse trabalho de S_{12} a S_0 . A partir disso foram feitas análises a fim de verificar se acontece algum processo na estrutura da molécula durante esses cruzamentos adiabáticos. Geralmente, essas curvas são usadas para compreender melhor o mecanismo de foto dissociação de moléculas atmosféricas, em transferências de hidrogênio no estado excitado, em foto isomerizações, fotólises de compostos orgânicos, reações de óxido-redução e em diversos outros processos fotoquímicos (Nelson et al.,2020).

Chaehyuk *et al* 2003 destaca em seu trabalho que as intersecções cônicas no primeiro estado excitado S_1 , evita a isomerização do PYP cromóforo de forma mais eficiente com o aumento de energia (KO *et al*; 2003). Plasser *et al* 2014 também ressalta a importância do estudo das superfícies de energia potencial, no estudo da 9H-Adenina, no qual em seu trabalho as intersecções cônicas favorecem a formação do produto desejado (Plasser *et al*, 2014).

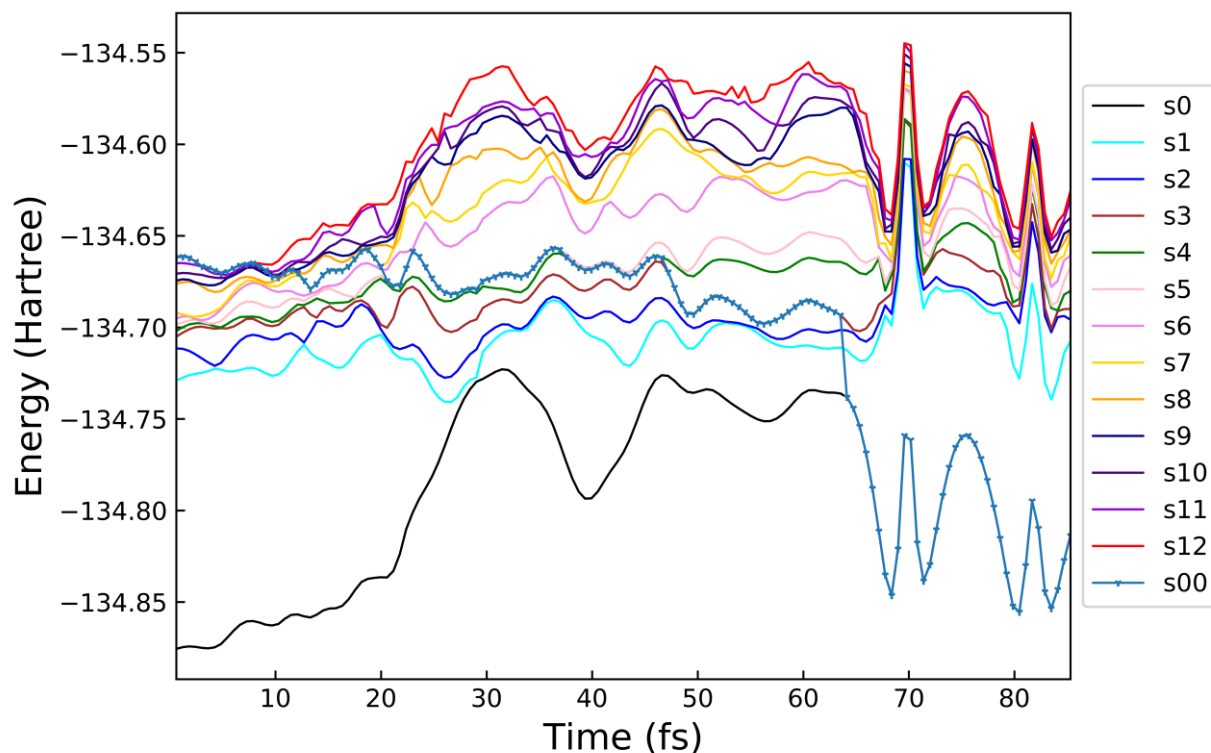
Na Figura 23 está representado uma a curva de energia potencial para uma trajetória descorrelacionada, as outras curvas serão disponibilizadas no apêndice deste trabalho.

Figura 23. Curva de Energia Potencial do décimo segundo estado excitado do AA.



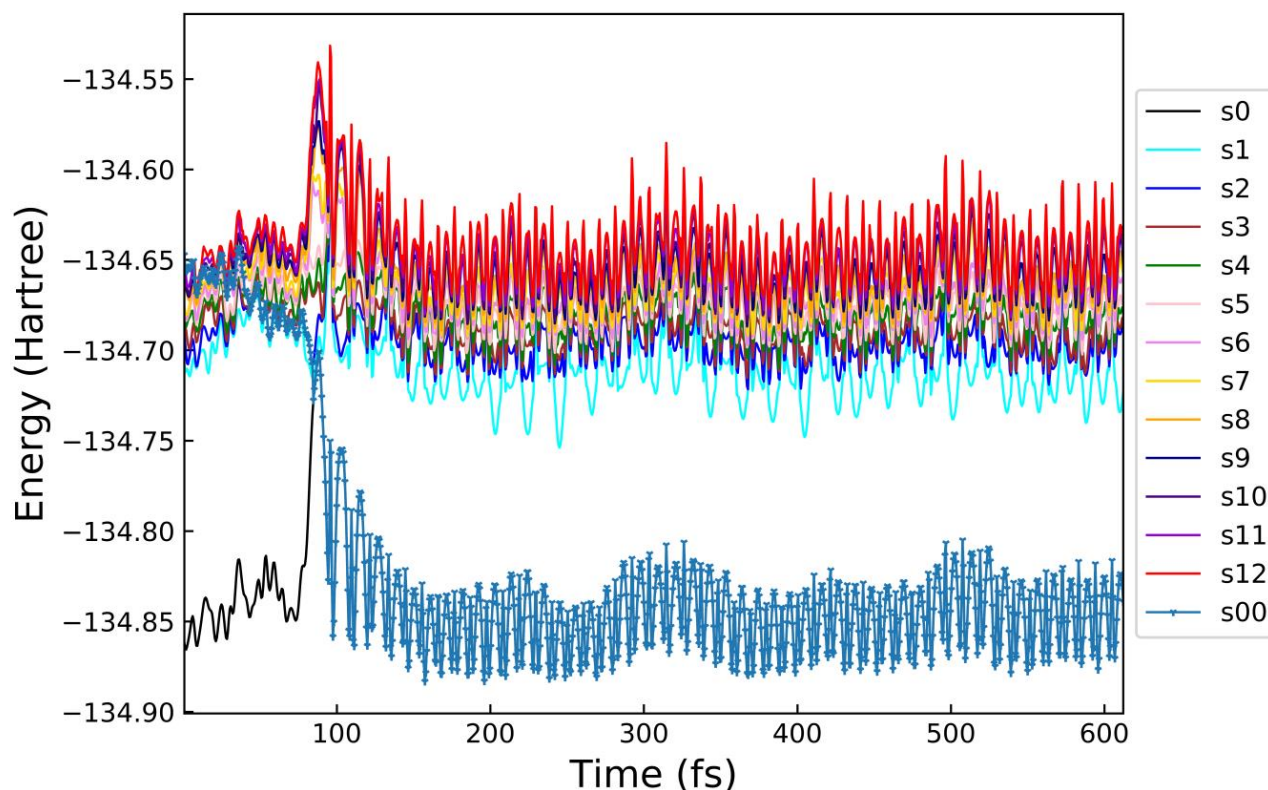
Como observado na Figura 23, na maioria das trajetórias analisadas observou-se uma conservação do estado excitado para o estado fundamental sem intersecções cônicas da transição $S_1 \rightarrow S_0$. O processo de relaxamento para o estado fundamental acontece da forma que a molécula libera a energia emitida na forma de fótons, como pode-se observar na Figura 23 no qual observa-se que a molécula de AA sai do S_1 para o S_0 , saltando para o estado fundamental sem ter uma intersecção entre as curvas de energia potencial. No entanto, do S_{12} ao S_1 pode se observar que existe uma sobreposição entre as curvas, sendo assim entre estes estados excitados a liberação de energia pode acontecer de diversas formas como por exemplo na forma de energia térmica. Na Figura 24, está representado um exemplo no qual o AA saltou do S_3 para o S_0 , sem passar pelos estados S_2 e S_1 .

Figura 24. Curva de Energia Potencial do décimo segundo estado excitado do AA, transição $S_3 \rightarrow S_0$.



Na Figura 24, observa a transição $S_0 \rightarrow S_3$ que como dito anteriormente acontece de forma direta, no entanto, não se verificou nenhuma mudança significativa na geometria da molécula de AA nessa trajetória. Também pode-se observar que em aproximadamente em 7 fs o AA sai do S_{12} para o S_{11} , posteriormente percebe uma intersecção cônica bem definida entre S_4 e o S_3 em 38 a 45 fs, além disso nota-se que na transição do $S_6 \rightarrow S_5$, também notou-se o cruzamento das curvas de energia potencial no tempo de aproximadamente 22 fs. Também pode-se verificar vários outros cruzamentos do $S_{12} \rightarrow S_7$, esses que são mais efetivos no qual pode-se notar que eles se sobrepõem. Na Figura 25 tem-se um exemplo de intersecção cônica do S_0 para o S_1 .

Figura 25. Curva de Energia Potencial do décimo segundo estado excitado do AA, transição $S_1 \rightarrow S_0$.



Na Figura 25 observa-se que em aproximadamente 95 fs a molécula de AA sai do primeiro estado excitado S_1 para o estado fundamental S_0 em uma intersecção cônica bem definida, no qual as duas superfícies se sobrepõem efetivamente. Porém, nessa trajetória analisada também não se notou nenhuma mudança significativa na molécula de AA. Por fim, das 20 trajetórias analisadas em apenas 4 foi observado a intersecção cônica do estado $S_0 \rightarrow S_1$, as outras 16 trajetórias a desexcitação eletrônica aconteceu de forma não radioativa.

CAPÍTULO 3

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho realizado até o presente momento, demonstra dados parciais. No entanto, os resultados obtidos até agora estão coerentes com os resultados encontrados na literatura. Para os cálculos de parâmetros geométricos, os diferentes métodos utilizados DMCP/PBE, PBE/aug-cc-pvtz e PBE/cc-pvtz apresentaram boa acurácia ao correlacionar com os resultados experimentais de raio-X.

Os espectros eletrônicos teóricos de UV-vis na fase gasosa, usando os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP e PBE, têm boa concordância com o valor experimental para o λ_{max} : 237,67, 244,90 e 270,39 nm, respectivamente. Os espectros eletrônicos de UV-vis na fase aquosa, usando o funcional CAM-B3LYP, com solvatação implícita e explícita mostram que o λ_{max} são, respectivamente, 245,43 nm e 246,40 nm. Os estados excitados foram classificados como sendo 50% de transferência de cargas e 33,33 % de excitação local. Os estados excitados com maior transferência de cargas foram o quinto e o décimo segundo.

As análises dos orbitais de transição natural (NTO) mostram que as simetrias predominantes das transições são de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$. Este resultado concorda com as observações experimentais.

Para os cálculos de DMSH, nas 20 trajetórias analisadas, observou-se que a molécula de AA é fotoestável, pois não se decompôs em nenhum dos cálculos realizados. Foram analisados os tempos de decaimentos dos estados excitados, ao qual observou que o AA fica predominantemente no primeiro estado excitado 62,62 % em relação aos demais estados excitados. Além, disso em 20 % das trajetórias analisadas observou-se intersecções cônicas nas transições $S_0 \rightarrow S_1$.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. The calculations of excited-state properties with time-dependent density functional theory. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 3, p. 845–856, 2013.

AL-LAHAM, M. A.; PETERSSON, G. A.; HAAKE, P. Ab initio study of ascorbic acid conformations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 12, n. 1, p. 113–118, 1991.

ARANHA, F. Q. *et al.* O Papel da Vitamina C Sobre as Alterações Orgânicas no Idoso. **Revista Nutr., Campinas - SP**, v. 13, n. 2, p. 89–97, 2000.

ASHER, S. A.; LUDWIG, M.; JOHNSON, C. R. ChemInform Abstract: UV Resonance Raman Excitation Profiles of the Aromatic Amino Acids. **Chemischer Informationsdienst**, v. 17, n. 41, p. 3186–3197, 1986.

BANIASADI, R., HARISMAH, K., SADEGHI, M., & M. M. Adsorption of vitamin C on a fullerene surface: DFT studies. **Journal of Nanoanalysis**, v. 4, n. 1, p. 1–7, 2017.

BARBATTI, M. *et al.* Newton-X: A surface-hopping program for nonadiabatic molecular dynamics. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 4, n. 1, p. 26–33, 2014.

BARBATTI, M. Nonadiabatic dynamics with trajectory Surface Hopping method. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 4, p. 620–633, 2011.

BARBATTI, M.; CRESPO-OTERO, R. Surface Hopping Dynamics with DFT Excited States. **Clinical and experimental rheumatology**, v. 35, n. 1, p. 98–101, 2014.

BARRITA, J.; SÁNCHEZ, M. Antioxidant Role of Ascorbic Acid and His Protective Effects on Chronic Diseases. **Circulation Research**, V.2,p.92 2013.

BARROSO, E. D. Estudo do efeito da solvatação aquosa sobre os parâmetros geométricos do ácido L-ascórbico usando a dinâmica molecular de Car-Parrinello. **Programa De Pós-graduação Stricto Sensu em Ciências Moleculares**, v. 1, p. 70, 2012.

BEEMAN, D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. **Journal of Computational Physics**. Vol. 20, Issue 2, p.130-139, 1976.

BERG, R. W. Investigation of L (+)-ascorbic acid with raman spectroscopy in visible and UV light. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 50, n. 3, p. 193–239, 2015.

BIANCHI, M. de L. P.; ANTUNES, L. M. G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. **Revista de Nutrição**, v. 12, n. 2, p. 123–130, 1999.

CAMARGO, A. J. Métodos De Dinâmica Molecular E Estrutura Eletrônica. 2016.

CAMILA, P.; VIDAL, L.; FREITAS, G. Study of Cell Oxidation Through the Use of Vitamin C. **REVISTA UNINGÁ REVIEW**. v. 21, n. 1, p. 60–64, 2015.

CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. **Phys. Rev. Let.**, v. 55, n. 22, p. 2471–2474, 1985.

CARLSON, G. L.; CABLE, H.; FFFIL, C. AN AB INITIO STUDY OF ASCORBIC ACID. **Chemical Physics LETTERS**, v. 38, n. 1, p. 75–78, 1976.

CARR, A. C.; ZHU, B. Z.; FREI, B. Potential antiatherogenic mechanisms of ascorbate (vitamin C) and α -tocopherol (vitamin E). **Circulation Research**, v. 87, n. 5, p. 349–354, 2000.

CISNEROS, C. *et al.* The role of tachysterol in vitamin D photosynthesis - A non-adiabatic molecular dynamics study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2017.

CLEMENS, Z. Vitamin C and Disease: Insights from the Evolutionary Perspective. **Journal of Evolution and Health**, v. 1, n. 1, p. 1–22, 2016.

COSTANZO, F. *et al.* Ab initio molecular dynamics study of ascorbic acid in aqueous solution. **Molecular Physics**, v. 105, n. 1, p. 17–23, 2007.

COUTINHO, N. Sobre a origem da energia de ativação negativa na taxa de reação do OH + HBR: estudo do comportamento não-Arrhenius usando dinâmica molecular de Born-Oppenheimer. **Programa De Pós-graduação Stricto Sensu em Ciências Moleculares**, v. 1, p. 82, 2014.

CRESPO-HERNÁNDEZ, C. E.; COHEN, B.; KOHLER, B. Base stacking controls excited-state dynamics in A-T DNA. **Nature**, v. 436, n. 7054, p. 1141–1144, 2005.

CURCHOD, B. F. E.; ROTH LISBERGER, U.; TAVERNELLI, I. Trajectory-Based Nonadiabatic Dynamics with Time-Dependent Density Functional Theory. **ChemPhysChem**, v. 14, n. 7, p. 1314–1340, 2013.

DABBAGH, H. A. *et al.* UV-VIS, NMR and FT-IR spectra of tautomers of vitamin C. experimental and DFT calculations. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 59, n. 3, p. 2588–2594, 2014.

DARR, D. *et al.* Topical vitamin C protects porcine skin from ultraviolet radiation-induced damage. **British Journal of Dermatology**, v. 127, n. 3, p. 247–253, 1992.

DEMIANENKO, E. *et al.* A theoretical study on ascorbic acid dissociation in water clusters. **Journal of Molecular Modeling**, v. 20, n. 3, 2014.

DIMITROVA, Y. Theoretical study of the changes in the vibrational characteristics arising from the hydrogen bonding between Vitamin C (L-ascorbic acid) and H₂O. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 63, n. 2, p. 427–437, 2006.

EHRENFEST, P. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. **Zeitschrift für Physik**, v. 45, n. 7–8, p. 455–457, jul. 1927.

FERMI, E. A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. **Z. Phys.** Vol.48, p.73-79, 1928.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, J. A.; VREVEN, J.; KUDIN, J. C.; BURANT, J. M.; MILLAM, S. S.; IYENGAR, J.; TOMASI, V.; BARONE, B.; MENNUCCI, M.; COSSI, G.; SCALMANI, N.; REGA, G. A.; PETERSSON, H.; NAKATSUJI, M.; HADA, M.; EHARA, K.; TOYOTA, R.; FUKUDA, J.; HASEGAWA, M.; ISHIDA, T.; NAKAJIMA, Y.; HONDA, O.; KITAO, H.; NAKAI, M.; KLENE, X.; LI, J. E.; KNOX, H. P.; HRATCHIAN, J. B.; CROSS, C.; ADAMO, J.; JARAMILLO, R.; GOMPERS, R. E.; STRATMANN, O.; YAZYEV, A. J.; AUSTIN, R.; CAMMI, C.; POMELLI, J. W.; OCHTERSKI, P. Y.; AYALA, K.; MOROKUMA, G. A.; VOTH, P.; SALVADOR, J. J.; DANNENBERG, V. G.; ZAKRZEWSKI, S.; DAPPRICH, A. D.; DANIELS, M. C.; STRAIN, O.; FARKAS, D. K.; MALICK, A. D.; RABUCK, K.; RAGHAVACHARI, J. B.; FORESMAN, J. V.; ORTIZ, Q.; CUI, A. G.; BABOUL, S.; CLIFFORD, J.; CIOSLOWSKI, B. B.; STEFANOV, G.; LIU, A.; LIASHENKO, P.; PISKORZ, I.; KOMAROMI, R. L. 42; MARTIN, D. J.; KEITH, T.; ALLAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J. A. **Gaussian 09** Pittsburgh PA, 2003.

GUIDO, C. A.; CORTONA, P.; MENNUCCI, B.; ADAMO, C. On the metric of charge transfer molecular excitations: A simple chemical descriptor. **Journal of Chemical Theory and Computation**, vol. 9, no. 7, p. 3118–3126, 2013.

FIORUCCI, A. R.; SOARES, M. H. F. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. A Importância da Vitamina C na Sociedade Através dos Tempos. **Química Nova na Escola**, v. 17, p. 3–7, 2003.

FUNK, C. Dossiê Vitaminas. **Food Ingredients Brasil**, v. 29, p. 58–88, 2014.

GARCIA, R. D. A. Modelagem Molecular (TD-DFT) aplicada à simulação de espectros UV para cinamatos com perfil de filtro solares **Programa de pós-graduação em fármaco e medicamentos**. p. 1–60, 2014.

GARLIPP-PICCHI, M. *et al.* Efeitos do ácido ascórbico nos biomarcadores de estresse oxidativo em nadadores de elite. **Revista Brasileira de Medicina do Esporte**, v. 19, n. 6, p. 394–398, 2013.

HVOSLEF, J. The crystal structure of L-ascorbic acid, “vitamin C”. II. The neutron diffraction analysis. **Acta crystallographica. Section B: Structural crystallography and crystal chemistry**, v. 24, n. 11, p. 1431–1440, 1968.

HOCKNEY, R. W. The potential calculation and some applications. **Methods of Computational Physics**. Vol. 9, p. 136, 1970.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**. Vol. 136, Issue 3B, p.864-871, 1964.

Humphrey, W.; Dalk, A.; Schulten, S. VMD - Visual Molecular Dynamics. **J. Mol. Graph.** **1996**, *14*

Hutter, J.; Luthi, H.P.; Parrinello, **M. Comput Mater Sci** 1994.2.244.

IQBAL, K.; KHAN, A.; ALI KHAN KHATTAK, M. M. Biological Significance of Ascorbic Acid (Vitamin C) in Human Health - A Review. **Pakistan Journal of Nutrition**, v. 3, n. 1, p. 5–13, 2004.

JUHASZ, J. R. *et al.* The effects of conformation on the acidity of ascorbic acid: A density functional study. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 666–667, p. 401–407, 2003.

KARPLUS, M.; MCCAMMON, J. A. Molecular dynamics simulations of biomolecules. **Nature Structural Biology**, v. 9, n. 9, p. 646–652, 2002.

KIMBROUGH, D. R. The photochemistry of sunscreens. **Journal of Chemical Education**, v. 74, n. 1, p. 51–53, 1997.

KO, C.; LEVINE, B.; TONIOLO, A.; MANOHAR, L.; OLSEN, S.; WERNER, H. J.; MARTÍNEZ, T. J. Ab Initio Excited-State Dynamics of the Photoactive Yellow Protein Chromophore. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 125, no. 42, p. 12710–12711, 2003.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. **Physical Review**. Vol.140, Issue 4A, p. 1133-1138, 1965.

LI, Y.; ULLRICH, C. A. The Particle-Hole Map: A Computational Tool to Visualize Electronic Excitations. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 11, n. 12, p. 5838–5852, 2015.

LIN, J. Y. *et al.* UV photoprotection by combination topical antioxidants vitamin C and vitamin E. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 48, n. 6, p. 866–874, 2003.

MANELA, MONICA. MANDARIN, CARLOS ALBERTO. PEREZ, MAURÍCIO. LIMA, ABSALON. CUZZI, T. Vitamina C. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 78, n. 3, p. 265–272, 2003.

MARTIN, R. L. Natural transition orbitals. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 11, p. 4775–4777, 2003.

MARX, D.; HUTTER, J. **Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation**. [s.l.: s.n.], 2000. v. 1.

MCMONAGLE, C. J.; PROBERT, M. R. Reducing the background of ultra-low-temperature X-ray diffraction data through new methods and advanced materials. **Journal of Applied Crystallography**, v. 52, p. 445–450, 2019.

MILANESIO, M. *et al.* Vitamin C at 120 K: Experimental and theoretical study of the charge density. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 419, n. 1–3, p. 139–154, 1997.

MORA, M. .; MELENDEZ, F. . Conformational ab initio study of ascorbic acid. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 454, n. 2–3, p. 175–185, 1998.

NELSON, T. R.; WHITE, A. J.; BJORGAARD, J. A.; SIFAIN, A. E.; ZHANG, Y.; NEBGEN, B.; FERNANDEZ-ALBERTI, S.; MOZYRSKY, D.; ROITBERG, A. E.; TRETIAK, S. Non-adiabatic Excited-State Molecular Dynamics: Theory and Applications for Modeling Photophysics in Extended Molecular Materials. **Chemical Reviews**, vol. 120, no. 4, p. 2215–2287, 2020.

NETO, A. P. V. *et al.* Explicit Aqueous Solvation Treatment of Epinephrine from Car-Parrinello Molecular Dynamics: Effect of Hydrogen Bonding on the Electronic Absorption Spectrum. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 35, p. 8439–8450, 2018.

O'MALLEY, P. J. Density functional calculations modelling the spin density distribution, hyperfine couplings, and hydrogen bonding environment of the ascorbate (vitamin C)

free radical. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 45, p. 11290–11293, 2001.

OLIVEIRA, S. S. *et al.* Estudo Teórico de Propriedades Eletrônicas e Geométricas da Teofilina Utilizando Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. **Programa De Pós-graduação Stricto Sensu em Ciências Moleculares**, p. 28, 2012.

PANDEL, R. *et al.* Skin Photoaging and the Role of Antioxidants in Its Prevention. **ISRN Dermatology**, v. 2013, p. 1–11, 2013.

PAULING, L. Evolution and the need for ascorbic acid. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 67, n. 4, p. 1643–1648, 1970.

PAULING, Linus. A química da Vitamina C . v. 2, n. 1, p. 2–3, 2001.

PLASSER, F.; CRESPO-OTERO, R.; PEDERZOLI, M.; PITTNER, J.; LISCHKA, H.; BARBATTI, M. Surface hopping dynamics with correlated single-reference methods: 9H-adenine as a case study. **Journal of Chemical Theory and Computation**, vol. 10, no. 4, p. 1395–1405, 2014.

PENG TINGXIN, X. JINLEI. An efficient visible-light-responsive surface charge transfer complex AA-TiO₂ based dye-sensitized solar cell. **Optik**, v. 13, n. 61, p. 98–99, 2020.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**. Vol. 77, Issue 18, p. 3865-3868, 1996.

PULLAR, J. M.; CARR, A. C.; VISSERS, M. C. M. The roles of vitamin C in skin health. **Nutrients**, v. 9, n. 8, 2017.

REESHMAH N. ALLEN, M. K. SHUKLA, DEMARCIO REED, J. L. OPAL: A Multiscale Multicenter Simulation Package Based on MPI-2 Protocol. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, n. Vitamin C, p. 4020–4029, 2006.

ROCHETTE, A. de La *et al.* Riboflavin Photodegradation and Photosensitizing Effects are Highly Dependent on Oxygen and Ascorbate Concentrations. **Photochemistry and Photobiology**, v. 72, n. 6, p. 815, 2000.

SEARCH, H. *et al.* State Structure , Internal Strain and Luminescence Decay. v. 795, 1985.

SOBOLEWSKI, A. L.; DOMCKE, W. On the mechanism of nonradiative decay of DNA bases: Ab initio and TDDFT results for the excited states of 9H-adenine. **European Physical Journal D**, v. 20, n. 3, p. 369–374, 2002.

SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of

physical clusters of molecules: Application to small water clusters. **Journal of Chemical Physics**. Vol. 76, Issue 1, p. 637-649, 1982.

TELANG, P. Vitamin C in dermatology. **Indian Dermatology Online Journal**, v. 4, n. 2, p. 143, 2013.

TROULLIER, N.; MARTINS, L. M. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**. Vol. 43, Issue 3, p. 1993-2006, 1990.

TOLEDO, E. M. ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA CURCUMINA NO VÁCUO USANDO DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO. **Programa De Pós-graduação Stricto Sensu em Ciências Moleculares**, v. 1, p. 94, 2013.

TULLY, J. C. Molecular dynamics with electronic transitions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 93, n. 2, p. 1061–1071, 1990.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**. Vol. 41, p. 7892-7895, 1990.

VANNUCCHI, H. Ácido ascórbico (Vitamina C). **Science Institute Brasil**, v. 21, n. 8, p. 12, 2012.

VERLET, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. **Physical Review**. Vol. 159, Issue 1, p. 98-103, 1967.

XAGAS, A. P. *et al.* Surface modification and photosensitisation of TiO₂ nanocrystalline films with ascorbic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 132, n. 1–2, p. 115–120, 2000.

ZHANG, H. *et al.* Highly Efficient Zn-Cu-In-Se Quantum Dot-Sensitized Solar Cells through Surface Capping with Ascorbic Acid. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 7, p. 6927–6936, 2019.

APÊNDICE

Figura 25. Curva de Energia Potencial do décimo segundo estado excitado do Ácido Ascórbico.

