



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

PAULO HENRIQUE SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DE ISOMERIZAÇÃO DO PENTAAMINONITRITOCOBALTO(III) USANDO DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO E METADINÂMICA**

ANÁPOLIS-GO  
2017

PAULO HENRIQUE SILVA

**ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DE ISOMERIZAÇÃO DO PENTAAMINONITRITOCOBALTO(III) USANDO DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO E METADINÂMICA**

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

Área de Concentração: Físico-Química  
Orientador: Dr. Ademir João Camargo

Anápolis-GO  
2017

ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DE ISOMERIZAÇÃO DO  
PENTAAMINONITRITOCOBALTO (III) USANDO DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-  
PARRINELLO E METADINÂMICA

**PAULO HENRIQUE SILVA**

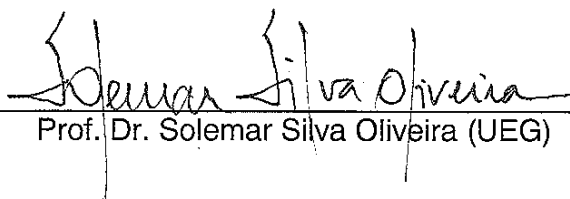
Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do  
Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da  
Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários  
para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 10/03/2017 por:



---

Prof. Dr. Ademir João Camargo (UEG)



---

Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira (UEG)



---

Dr. William Borges Fernandes (Brainfarma/Neoquímica Indústria Farmacêutica)

ANÁPOLIS – GO

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus familiares, à minha noiva, aos meus amigos e ao meu orientador, que estiveram sempre do meu lado.*

## **AGRADECIMENTO**

*Agradeço a Deus por me dar forças e estar comigo nos momentos mais difíceis;  
...à minha noiva, pelo apoio e confiança;  
...aos meus professores por me ajudar e entender minhas limitações;  
...ao professor Dr. Ademir João Camargo por aceitar a orientação deste estudo e conduzir seu desenvolvimento;  
...à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.*

## EPÍGRAFE

*“Porque mil anos são aos teus olhos como o dia de ontem que passou, e como a vigília da noite” (Sl 90:4)*

## RESUMO

A isomerização do complexo do pentaaminonitritocobalto(III) - isômero nitrito  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$  e isômero nitro  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$  - foi descoberta por Jorgensen em 1893, e mais tarde, confirmada por Werner, desde então, os complexos possuem papel significativo na Química de Coordenação. Grande parte da literatura a respeito dos complexos traz o processo de isomerização de forma experimental realizados através de Ultra Violeta visível (UV-vis), Espectroscopia de Infra Vermelho(IR), Difração de Raios X de Monocristal e, recentemente, Ressonância Magnética Nuclear(RMN), e análise térmica por meio da Calorimetria Exploratória Diferencial(DSC). No entanto, o estudo através de métodos químicos quânticos, como é o caso da Teoria do Funcional da Densidade(DFT), ainda se apresenta de maneira discreta. Dessa forma, faz-se necessário um estudo mais detalhado, de modo a investigar tal fenômeno de isomerização e de seus mecanismos de reação, por meio de métodos computacionais alternativos e confiáveis. Com este trabalho, buscou-se, através do uso de métodos teóricos e computacionais realizar, o estudo dos mecanismos de isomerização para reações dos estados sólido e gasoso dos complexos inorgânicos dos compostos pentaaminonitritocobalto(III), usando a dinâmica molecular de Car-Parrinello(DMCP) associada ao formalismo da DFT e Metadinâmica(MTD). determinou-se as energias dos estados fundamentais dos compostos envolvidos na reação de isomerização do pentaaminonitritocobalto(III), a energia e a estrutura molecular do complexo ativado. Adicionalmente, realizou-se a simulação de DMCP no isômero pentaaminonitritocobalto(III) em fase gasosa e em solução aquosa. Os resultados da simulação de DMCP no estudo do pentaaminonitritocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III) mostram que a hidratação altera significativamente os parâmetros geométricos destes compostos. Essas alterações sugerem uma forte interação das moléculas dos compostos com as moléculas de água através das ligações de hidrogênio. Os resultados discutidos no decorrer deste trabalho mostram-se consistentes com dados teóricos descritos em outros artigos escritos por A. Eslami e N. Hasini, I Ciofini e C. Ádamo, entre tantos outros mencionados ao longo do trabalho.

**Palavras-chave:** pentaaminonitritocobalto(III); Dinâmica Molecular de Car-Parrinello; Teoria do Funcional da Densidade.

## ABSTRACT

Isomerization of pentaamminenitritocobalt complex (III) – nitrito isomer  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$  and nitro isomer  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$  - were discovered by Jorgensen in 1983 and later confirmed by Werner. Since then, the complexes play an important role in Coordination Chemistry. Most of the literature about these complexes brings the isomerization process in an experimental way, carried out through Visible Ultraviolet (UV-Vis), Infrared Spectroscopy (IR), Single-Crystal X-Ray Diffraction and, recently, Nuclear Magnetic Resonance (NMR), and Differential Scanning Calorimetry (DSC) Thermal Analysis. However, the study through quantum chemical methods, such as Density Functional Theory (DFT), is still presented discreetly. Therefore, a more thorough study is necessary to investigate the phenomenon of isomerization and its mechanisms of reaction, through alternative and reliable computational methods. By the use of theoretical and computational methods, this work is aimed at carrying out the study of isomerization mechanisms for reaction of solid and gaseous states of inorganic complexes of the pentaamminenitritocobalt (III) compounds, using the Molecular Dynamic of Car-Parrinello (MDCP) associated to the formalism of the DFT and Metadynamic (MTD). It is thus intended to determine the energies of fundamental states of the compounds involved in the reaction of the isomerization of pentaamminenitritocobalt (III), the energy and the molecular structure of the activated complex. It is, moreover, intended to run the simulation of MDCP in the pentaamminenitritocobalt (III) isomer in the gaseous phase and in aqueous solution. The results of the simulation of MDCP in the study of pentaamminenitritocobalt (III) and pentaamminenitrocobalt (III) show that hydration significantly alters the geometric parameters of these compounds. These alterations suggest a strong interaction of the molecules of the compounds with water molecules, through hydrogen bonds. The results discussed in this work are consistent with theoretical data described in other articles by A. Eslami and N. Hasini, I. Ciofini and C. Adomo, among others mentioned in this work.

**Keywords:** pentaamminenitritocobalt (III); Molecular Dynamic of Car-Parrinello; Density Functional Theory.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico da Energia de Corte em função da Energia Total, utilizando pseudopotencial <i>ultrasoft</i> de Vanderbilt. ....	23
Figura 2: Gráficos da energia de corte em função do número de ondas planas(a), energia de corte em função do nº de ondas planas para as funções de ondas de corte(b) e energia de corte pelo tempo total de simulação(c) ambos usando o pseudopotencial de Vanderbilt. ....	24
Figura 3: Energia cinética eletrônica e iônica em função do tempo de simulação. (a) pentaaminonitrocobalto(III) e (b) pentaamminonitrocobalto(III), ambos no vácuo. ...	26
Figura 4: Energia cinética eletrônica e iônica em função do tempo de simulação. (a) pentaaminonitrocobalto(III) e (b) pentaamminonitrocobalto(III), ambos na água. ....	27
Figura 5. Oscilação da temperatura do pentaaminonitrocobalto(III) no vácuo (a) e na água(c). Oscilação da temperatura do pentaamminonitrocobalto(III) no vácuo(b) e na água(d). ....	27
Figura 6. Oscilação da temperatura do pentaamminonitrocobalto(III) no vácuo(b) e na água(d). ....	28
Figura 7: Isômeros com numeração utilizada na análise dos parâmetros geométricos .....	28
Figura 8: FRDP das moléculas de água na primeira camada de solvatação centradas nos átomos O <sub>(1)</sub> (a); O <sub>(2)</sub> (b) e N <sub>(8)</sub> (c) do pentaaminonitrocobalto(III). Na Figura(a), a camada de solvatação estende-se de 1,5 – 2,6 Å, com máximo de distribuição em 1,94 Å; a Figura(b), a camada estende-se de 1,9 – 2,8 Å, com máximo de distribuição em 2,7 Å e na Figura(c), a camada estende-se de 2,3 – 3,1 Å, com máximo de distribuição em 2,8 Å. ....	30
Figura 9: FRDP das moléculas de água na primeira camada de solvatação centradas nos átomos O <sub>(1)</sub> (a); O <sub>(2)</sub> (b) e N <sub>(6)</sub> (c) do pentaaminonitrocobalto(III). Na Figura(a), a camada de solvatação estende-se de 1,5 – 2,3 Å, com máximo de distribuição em 2,1 Å; a Figura(b), a camada estende-se de 1,5 – 2,4 Å, com máximo de distribuição em 1,95 Å e na Figura(c), a camada estende-se de 2,2 – 3,1 Å, com máximo de distribuição em 2,76 Å. ....	31

Figura 10: Variação do número de moléculas de água na primeira esfera de solvatação nos Sítios O <sub>(1)</sub> (a); O <sub>(2)</sub> (b) e N <sub>(8)</sub> (c) do pentaaminonitritocobalto(III), de $r_{\min}$ 1,5 Å e $r_{\max}$ 2,6 Å, $r_{\min}$ 1,9 Å e $r_{\max}$ 2,8 Å e $r_{\min}$ 2,3 Å e $r_{\max}$ 3,1 Å, respectivamente. ....	32
Figura 11: Variação do número de moléculas de água na primeira esfera de solvatação nos Sítios O <sub>(1)</sub> (a); O <sub>(2)</sub> (b) e N <sub>(6)</sub> (c) do pentaaminonitrocobalto(III), de $r_{\min}$ 1,5 Å e $r_{\max}$ 2,3 Å, $r_{\min}$ 1,5 Å e $r_{\max}$ 2,4 Å e $r_{\min}$ 2,2 Å e $r_{\max}$ 3,1 Å, respectivamente. ....	33
Figura 12. Energia livre em função da variável coletiva para a simulação do pentaaminonitritocobalto(III) no vácuo. ....	48
Figura 13. Energia livre em função da variável coletiva para a simulação do pentaaminonitritocobalto(III) na água. ....	50
Figura 14. Primeiro Estado de transição no vácuo.....	52
Figura 15. Segundo Estado de transição no vácuo.....	52
Figura 16. Terceiro Estado de transição no vácuo .....	52
Figura 17. Quarto Estado de transição no vácuo .....	53
Figura 18. Quinto Estado de transição no vácuo.....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros definidos para as simulações.....	23
Tabela 2: Distâncias de ligação da molécula do pentaaminonitritocobalto(III) na água em comparação com as distâncias de ligação pentaaminonitritocobalto(III) no vácuo. ....	29
Tabela 3: Distâncias de ligação da molécula do pentaaminonitrocobalto(III) na água em comparação com as distâncias de ligação pentaaminonitrocobalto(III) no vácuo. ....	29
Tabela 4. Distâncias de ligação (Å) para o pentaaminonitritocobalto(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ e pentaaminonitrocobalto(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ referentes às moléculas em estado gasoso.....	34
Tabela 5. Distâncias de ligação (Å) para o pentaaminonitritocobalto(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ e pentaaminonitrocobalto(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ referentes às moléculas analisadas em diferentes solventes .....	34
Tabela 6: Ângulos de ligação da molécula do pentaaminonitritocobalto(III) na água em comparação com as distâncias de ligação pentaaminonitritocobalto(III) no vácuo. ...	35
Tabela 7: Ângulos de ligação da molécula do pentaaminonitrocobalto(III) na água em comparação com as distâncias de ligação pentaaminonitrocobalto(III) no vácuo. ....	36
Tabela 8. Ângulos de ligação (Å) para o pentaaminonitritocobalto(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ e pentaaminonitrocobalto(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ referentes às moléculas em estado gasoso.....	36
Tabela 9. Distâncias de ligação (Å) para o pentaaminonitritocobalto(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ e pentaaminonitrocobalto(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ referentes às moléculas em diferentes tipos de solventes.....	37
Tabela 10: Valores médios dos ângulos diedrais da molécula do pentaaminonitritocobalto(III) na água em comparação com as distâncias de ligação pentaaminonitritocobalto(III) no vácuo.....	37

Tabela 11: Valores médios dos ângulos diedrais da molécula do pentaaminonitroco- balto(III) na água em comparação com as distâncias de ligação pentaaminonitroco- balto(III) no vácuo.....	38
Tabela 12. Valores médios das distâncias entre o átomo N <sub>(8)</sub> do pentaaminonitroco- balto(III) e os átomos H <sub>(124)</sub> , H <sub>(129)</sub> , H <sub>(220)</sub> , H <sub>(221)</sub> , H <sub>(263)</sub> e H <sub>(288)</sub> de diversas moléculas de água, e dos ângulos N <sub>(8)</sub> -H <sub>(124)</sub> água ... O <sub>(3)</sub> água, N <sub>(8)</sub> -H <sub>(129)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água, N <sub>(8)</sub> -H <sub>(220)</sub> água ... O <sub>(51)</sub> água, N <sub>(8)</sub> -H <sub>(221)</sub> água ... O <sub>(51)</sub> água, N <sub>(8)</sub> -H <sub>(263)</sub> água ... O <sub>(72)</sub> água e N <sub>(8)</sub> -H <sub>(288)</sub> água ... O <sub>(85)</sub> água de diversas moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão. ....	39
Tabela 13. Valores médios das distâncias entre o átomo O <sub>(1)</sub> do pentaaminonitroco- balto(III) e os átomos H <sub>(220)</sub> , H <sub>(221)</sub> , H <sub>(262)</sub> , H <sub>(263)</sub> e H <sub>(288)</sub> de diversas moléculas de água, e dos ângulos O <sub>(1)</sub> - H <sub>(220)</sub> água ... O <sub>(51)</sub> água, O <sub>(1)</sub> - H <sub>(221)</sub> água ... O <sub>(51)</sub> água, O <sub>(1)</sub> - H <sub>(262)</sub> água ... O <sub>(72)</sub> água, O <sub>(1)</sub> - H <sub>(263)</sub> água ... O <sub>(72)</sub> água, O <sub>(1)</sub> - H <sub>(288)</sub> água ... O <sub>(85)</sub> água, de diversas moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão.....	40
Tabela 14. Valores médios das distâncias entre o átomo O <sub>(2)</sub> do pentaaminonitroco- balto(III) e os átomos H <sub>(129)</sub> , H <sub>(130)</sub> , H <sub>(262)</sub> , e H <sub>(288)</sub> de diversas moléculas de água, e dos ângulos O <sub>(2)</sub> - H <sub>(129)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água, O <sub>(2)</sub> - H <sub>(130)</sub> água ... O <sub>(6)</sub> água, O <sub>(2)</sub> - H <sub>(262)</sub> água ... O <sub>(72)</sub> água e O <sub>(2)</sub> - H <sub>(288)</sub> água ... O <sub>(85)</sub> água, de diversas moléculas de água, com seus respectivos des- vios padrão.....	41
Tabela 15. Valores médios das distâncias entre o átomo N <sub>(8)</sub> do pentaaminonitroco- balto(III) e os átomos H <sub>(128)</sub> , H <sub>(129)</sub> , H <sub>(135)</sub> , H <sub>(136)</sub> , H <sub>(147)</sub> , H <sub>(148)</sub> , H <sub>(149)</sub> , H <sub>(185)</sub> , H <sub>(196)</sub> , H <sub>(212)</sub> e H <sub>(228)</sub> de diversas moléculas de água, e dos ângulos N <sub>(8)</sub> - H <sub>(128)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água, N <sub>(8)</sub> - H <sub>(129)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água, N <sub>(8)</sub> - H <sub>(135)</sub> água ... O <sub>(8)</sub> água, N <sub>(8)</sub> - H <sub>(136)</sub> água ... O <sub>(9)</sub> água, N <sub>(8)</sub> - H <sub>(147)</sub> água ... O <sub>(14)</sub> água, N <sub>(8)</sub> - H <sub>(148)</sub> água ... O <sub>(15)</sub> água, N <sub>(8)</sub> - H <sub>(149)</sub> água ... O <sub>(15)</sub> água, N <sub>(8)</sub> - H <sub>(185)</sub> água ... O <sub>(33)</sub> água, N <sub>(8)</sub> - H <sub>(196)</sub> água ... O <sub>(39)</sub> água, N <sub>(8)</sub> - H <sub>(212)</sub> água ... O <sub>(47)</sub> água e N <sub>(8)</sub> - H <sub>(228)</sub> água ... O <sub>(55)</sub> água de diversas moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão. ....	42
Tabela 16. Valores médios das distâncias entre o átomo O <sub>(1)</sub> do pentaaminonitroco- balto(III) e os átomos H <sub>(128)</sub> , H <sub>(129)</sub> , H <sub>(135)</sub> , H <sub>(136)</sub> e H <sub>(147)</sub> de diversas moléculas de água, e dos ângulos O <sub>(1)</sub> - H <sub>(128)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água, O <sub>(1)</sub> - H <sub>(129)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água, O <sub>(1)</sub> - H <sub>(135)</sub> água ... O <sub>(8)</sub> água, O <sub>(1)</sub> - H <sub>(136)</sub> água ... O <sub>(9)</sub> água, O <sub>(1)</sub> - H <sub>(147)</sub> água ... O <sub>(14)</sub> água, de diversas moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão.....	44

Tabela 17. Valores médios das distâncias entre o átomo O<sub>(2)</sub> do pentaaminonitritocobalto(III) e os átomos H<sub>(128)</sub>, H<sub>(129)</sub>, H<sub>(135)</sub>, H<sub>(136)</sub>, H<sub>(146)</sub>, H<sub>(147)</sub>, H<sub>(149)</sub>, H<sub>(152)</sub>, H<sub>(196)</sub>, H<sub>(212)</sub>, H<sub>(228)</sub> de diversas moléculas de água, e dos ângulos O<sub>(2)</sub> - H<sub>(128)</sub>água ... O<sub>(5)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(129)</sub>água ... O<sub>(5)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(135)</sub>água ... O<sub>(8)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(136)</sub>água ... O<sub>(9)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(146)</sub>água ... O<sub>(14)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(147)</sub>água ... O<sub>(14)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(149)</sub>água ... O<sub>(15)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(152)</sub>água ... O<sub>(17)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(196)</sub>água ... O<sub>(39)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(212)</sub>água ... O<sub>(47)</sub>água e O<sub>(2)</sub> - H<sub>(228)</sub>água ... O<sub>(47)</sub>água, de diversas moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão .....45

Tabela 18. Valores da variável coletiva, energia livre e parâmetros geométricos para simulação do mecanismo de isomerização do pentaaminonitritocobalto(III) no vácuo. ....47

Tabela 19. Valores da variável coletiva, energia livre e parâmetros geométricos para simulação do mecanismo de isomerização do pentaaminonitritocobalto(III) na água. ....49

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABO – Aproximação de Born-Oppeneheimer  
BO – Born-Oppenheimer  
CP – Car-Parrinello  
CVs – Variáveis Coletivas  
DFT – *Density Functional Theory*  
DM – Dinâmica Molecular  
DMCP – Dinâmica molecular de Car-Parrinello  
DSC – *Differential Scanning Calorimetry*  
FDRP – Função de Distribuição Radial de Pares  
FES – *Free Energy Surface*  
GQTEA – Grupo de Química Teórico Estrutural de Anápolis  
HF – Hartree-Fock  
HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*  
IR – *Infra Red*  
KS – Kohn-Sham  
LDA – *Local Density Aproximation*  
LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*  
MQ – Mecânica Quântica  
NMR – *Nuclear Magnetic Ressonance*  
TMR – Tempo Médio de Residência  
UV vis – Ultravioleta Visível  
VMD – *Visual Molecular Dynamics*

## SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2.....	5
FORMALISMO TEÓRICO.....	5
2.1. APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	6
2.2. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	8
2.3. PSEUDOPOTENCIAIS.....	14
2.4. ONDAS PLANAS.....	15
2.5. DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO.....	16
2.6. METADINÂMICA.....	19
CAPÍTULO 3.....	21
PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS.....	21
3.1. SOFTWARES UTILIZADOS.....	21
3.2. OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA.....	21
3.3. PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO DA DMCP E METADINÂMICA.....	22
3.4. MINIMIZAÇÃO DE ENERGIA E EQUILIBRAÇÃO.....	25
3.5. VISUALIZAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	25
CAPÍTULO 4.....	26
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1. CONTROLE DA ADIABATICIDADE DO SISTEMA.....	26

<b>4.2.</b>	<b>ANÁLISE DOS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DO SISTEMA</b> .....	<b>28</b>
<b>4.2.1.</b>	<b>Distâncias Interatômicas</b> .....	<b>29</b>
<b>4.2.2.</b>	<b>Ângulos Interatômicos</b> .....	<b>35</b>
<b>4.2.3.</b>	<b>Ângulos Diedrais</b> .....	<b>37</b>
<b>4.3.</b>	<b>LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO</b> .....	<b>38</b>
<b>4.3.1.</b>	<b>Sítio N<sub>(8)</sub> presente no pentaaminonitrocobalto(III)</b> .....	<b>39</b>
<b>4.3.2.</b>	<b>Sítio O<sub>(1)</sub> presente no pentaaminonitrocobalto(III)</b> .....	<b>40</b>
<b>4.3.3.</b>	<b>Sítio O<sub>(2)</sub> presente no pentaaminonitrocobalto(III)</b> .....	<b>41</b>
<b>4.3.4.</b>	<b>Sítio N<sub>(8)</sub> presente no pentaaminonitritocobalto(III)</b> .....	<b>42</b>
<b>4.3.5.</b>	<b>Sítio O<sub>(1)</sub> presente no pentaaminonitritocobalto(III)</b> .....	<b>43</b>
<b>4.3.6.</b>	<b>Sítio O<sub>(2)</sub> presente no pentaaminonitritocobalto(III)</b> .....	<b>44</b>
<b>4.4.</b>	<b>ESTADOS DE TRANSIÇÃO</b> .....	<b>46</b>
<b>4.5.</b>	<b>ORBITAIS MOLECULARES</b> .....	<b>51</b>
	<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>54</b>
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>54</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>56</b>



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

A isomerização do íon nitrito do complexo pentaaminocobalto(III) é o primeiro exemplo conhecido de isomerismo de ligação na química de coordenação. Desde então os complexos de cobalto, adquiriram vital importância ao progresso da química de coordenação. (CIOFINI; ADAMO, 2001) O cobalto é um elemento bastante conhecido, na tabela periódica localiza-se no grupo 9, além de apresentar os estados de oxidação II e III, como os mais importantes. Os íons  $\text{Co}^{2+}$  possuem maior estabilidade que os íons  $\text{Co}^{3+}$ , os quais são comparativamente instáveis, além de serem muito oxidantes. Em sua maioria, os complexos de Co(III), contém 6 ligantes na forma de octaedro, apresentando formas isoméricas, tendo como um dos ligantes mais habituais, a amina. (MOURA et al., 2006)

A coordenação do íon nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) a um metal central, foi observada pela primeira vez a mais de um século atrás por Jorgensen, e posteriormente confirmada por Werner por meio da preparação do cloreto de pentaaminonitritocobalto(III),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$  e do cloreto de pentaamminonitrocobalto(III),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}_2$ . Geralmente, o ligante ambidentado nitrito, pode se ligar ao átomo metálico central, quer por meio do átomo de nitrogênio ou oxigênio, para obter-se o nitro, N-ligado ( $\text{NO}_2$ ) ou nitrito (ONO), O-ligado, isômeros de ligação, respectivamente. Essa reação foi então, extensivamente estudada por experimentalistas, pois é agora considerada em todos os livros de química inorgânica, como protótipo dessa classe de ligações. (CIOFINI; ADAMO, 2001)

O pentaaminonitritocobalto(III) é um composto inorgânico de fórmula molecular  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ , que apresenta uma coloração avermelhada, bastante conhecido na literatura da química dos compostos de coordenação. Tal composto possui o isômero estrutural, pentaamminonitrocobalto(III), de fórmula molecular  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ , com coloração alaranjada, ambos em estado sólido e solúveis em água, o segundo apresenta-se mais estável. (PENLAND; LANE; QUAGLIANO, 1956)

Durante décadas, a cinética e a termodinâmica da reação da isomerização espontânea do complexo da pentaaminonitrocobalto(III), tem sido estudada tanto em solução quanto no estado sólido por meio de métodos diferentes, incluindo IR, NMR, espectroscopia de UV-Vis, DFT e métodos de química quântica. (ESLAMI; HASANI, 2014) Mediante esses estudos, usando-se diferentes técnicas experimentais, ficou provado que essa reação é intramolecular. (CIOFINI; ADAMO, 2001) A maioria das investigações aconteceu em soluções, apesar de algumas reações também acontecerem em estado sólido com temperaturas e pressões moderadas. (GRENTHE; NORDIN, 1979a)

Em 1956, no artigo de R. B. Penland, T. J. Lane e J. V. Quagliano, são apresentadas evidências espectrais para suportar a conversão do cloreto de pentaaminonitrocobalto(III) em pentaamminonitrocobalto(III), ambos em estado sólido, usando-se os espectros de infravermelho de ambos os complexos, nesses são identificadas as frequências de vibração das aminas ligantes. Por comparação dos espectros, as bandas que diminuem de intensidade podem ser atribuídas ao nitrito, enquanto as bandas que parecem aumentar gradativamente de intensidade podem ser atribuídas ao grupo nitro. (PENLAND; LANE; QUAGLIANO, 1956)

Uma comparação das estruturas de raio-X dos compostos nitro e nitrito e as alterações nos difactogramas de pó, indica, com o passar do tempo, que a isomerização térmica do nitrito consiste em dois passos consecutivos, como mostrado por Ingmar Grenthe e Ellika Nordin. O primeiro passo envolve uma alteração intramolecular do modo de coordenação. Já a segunda etapa consiste de um rearranjo lento. (GRENTHE; NORDIN, 1979b)

Em 1893, é apresentado, por Sibje Bolt, Henricus J. A. M. Kuipers e Willwm E. Renkema, o estudo da reação de isomerização para os complexos em amônia líquida, que é um excelente solvente para se obter informações adicionais do mecanismo de solólise de base catalisada, com auxílio da *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR). Na amônia líquida, o mecanismo procede inteiramente por intermédio de um mecanismo de base conjugada. A reação é totalmente retentiva e o complexo da pentaamminonitrocobalto(III) é a única espécie que pode ser detectada por NMR. Neste trabalho,

também fica claro que o uso da amônia líquida como solvente é vantajoso na determinação da constante de equilíbrio e da velocidade de reação. (BALT; KUIPERS; RENKEMA, 1983)

Em outro artigo escrito em 1985, por Elena V. Boldryeva, Anatoly A. Sidnelnikov e Nikolai Z. Iyakov, uma ligação de isomerização “intermolecular” dos complexos em estado sólido, foi simulada pelo método de Monte Carlo. Estudou-se em ambos, a cinética e a imagem espacial da reação. Observou-se um retardo anômalo da reação e uma espécie de ordenação do produto. Os resultados da simulação foram comparados aos dados experimentais mostrando boa concordância. (BOLDYREVA et al., 1985)

Infelizmente, os dados experimentais não permitem uma compreensão profunda do mecanismo da reação, de modo que a questão intrínseca à natureza do estado de transição ainda está sem resposta. Com tais circunstâncias, as abordagens da Mecânica Quântica podem oferecer um apoio valioso para tais experimentos. Neste artigo, Adamo e Cifini, utilizaram um método híbrido da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e Hartree-Fock (HF) para os cálculos eletrônicos. (CIOFINI; ADAMO, 2001)

Um estudo termoanalítico da isomeria de ligação nos compostos de coordenação, apresentado por Abbas Eslami e Nahid Hasani, mostra os efeitos da *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) sobre a isomerização de ligação dos isômeros nitro e nitrito do complexo do pentaaminocobalto(III), em diferentes velocidades de aquecimento. Nesse caso, a isomerização da amostra pura de ambos os isômeros leva a um estado de equilíbrio estável, ao mesmo tempo, a interconversão afeta os parâmetros termodinâmicos da reação de isomerização, mas o isômero nitro é sempre mais estável. Dessa maneira, os parâmetros cinéticos da isomerização foram determinados pelo método de Kissinger. (ESLAMI; HASANI, 2014)

Na verdade, mesmo após um século de investigação, o fenômeno da isomeria de ligação de compostos de coordenação ainda atrai um grande interesse. Isso é perceptível, especialmente em conexão com a investigação sobre as reações fotoquímicas, biológicas e estado sólidos de isômeros de ligação. (ESLAMI; HASANI, 2014) Além disso, a isomeria de ligação do íon nitrito é atraente para os químicos bioinorgânicos, tendo em vista a incorporação de centros metálicos em reações de óxidos de

nitrogênio no ambiente, tais como a redução enzimática de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) ao óxido nítrico (NO) no processo de desnitrificação bacteriana. (ESLAMI, 2004)

Apesar de ser bastante estudada, pouco se sabe a respeito do mecanismo da reação do processo de isomerização, tal mecanismo de reação não pode ser interpretados por uma avaliação única de medições termoanalíticas. Antes, é necessário correlacionar a estrutura, morfologia, dados cinéticos isotérmicos e mecanismos de reação macroscópicos com dados termoanalíticos (BOLDYREVA et al., 1985).

Dessa maneira, evolução dos métodos computacionais e desenvolvimento da mecânica quântica, possibilitou a chamada ciência computacional obter dados bastante condizentes com os experimentais como também ocasionou um maior conhecimento a respeito da estrutura e mecanismos por trás de vários dos processos químicos. Assim, podemos propor o estudo do processo de isomerização, bem como seus mecanismos de reação dos compostos dos complexos inorgânicos pentaaminonitrocobalto(III), os quais podem ser descritos por meio da simulação de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP) e Metadinâmica(LAIO; PARRINELLO, 2002a), que podem representar um grande avanço rumo ao seu uso prático.

Neste trabalho, buscou-se através do uso de métodos teóricos e computacionais, estudar o mecanismo de isomerização da do composto pentaaminonitrocobalto(III) em solução aquosa e em fase gasosa, usando a dinâmica molecular de Car-Parrinello(CAR; PARRINELLO, 1985b) no formalismo da DFT(KOHN; BECKE; PARR, 1996) e Metadinâmica(LAIO; PARRINELLO, 2002a).

## CAPÍTULO 2

### FORMALISMO TEÓRICO

Com intuito de obter informações do sistema, as quais os experimentos não são capazes de fornecerem, é que se faz necessário o estudo da Química Teórica, cuja finalidade é caminhar paralelamente à Química Experimental. Atualmente, a quantidade de métodos computacionais utilizados em cálculo de estrutura eletrônica de moléculas, é muito vasto e tem como objetivo resolver a equação de Schroedinger independente do tempo

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i, \quad (2.1)$$

que fornece as equações quânticas de movimento do nosso sistema, onde  $\hat{H}$  corresponde ao Hamiltoniano do sistema de muitos corpos,  $E_i$  a energia total e  $\psi_i$  a função de onda multieletrônica. Em vista disso, podemos escrever o Hamiltoniano do sistema com a forma seguinte:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right), \quad (2.2)$$

a qual apresenta no primeiro termo, a energia cinética para os elétrons. No segundo, a energia cinética dos núcleos; o terceiro, a energia de repulsão elétron-elétron; o quarto, a energia de atração elétron-núcleo; e o quinto termo, a energia de repulsão núcleo-núcleo (SZABO; OSTLUND, 1989).

A resolução da Equação (2.1) para o hamiltoniano (2.2), é bastante complexa. Dessa forma, faz-se necessário o uso de métodos de resolução e aproximações para que seja viável seu uso em sistemas reais.

## 2.1. APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)(BORN; OPPENHEIMER, 1927) é o ponto fundamental para implementação da Mecânica Quântica (MQ) para sistemas químicos. Ao desprezar o acoplamento entre os estados eletrônicos devido ao movimento dos núcleos, esse método abriu caminho para o desenvolvimento de métodos de estruturas eletrônicas para as moléculas. (CURCHOD; ROTHLSBERGER; TAVERNELLI, 2012). Nessa aproximação, o tratamento dos núcleos é feito considerando-os mais pesados, de modo a serem considerados fixos.

Assim, a equação de Schrödinger é resolvida apenas para a parte eletrônica, como descrita na Equação (2.1.1), enquanto que a propagação dos núcleos é feita de acordo com a mecânica Clássica.

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle, \quad (2.1.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano do sistema núcleos-elétrons, nas posições  $\mathbf{R}_A$  e  $\mathbf{r}_i$ , respectivamente. Em unidades atômicas, o hamiltoniano para  $N$  elétrons e  $M$  núcleos é (SZABO; OSTLUND, 1989):

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{M=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.1.2)$$

de modo reduzido, a Equação (2.1.2), pode ser escrita como:

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) \quad (2.1.3)$$

onde  $m$  é a massa dos elétrons e  $M$  a massa dos núcleos. Na Equação (2.1.3),  $T_e$  e  $T_N$  representam os operadores de energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente. Já os termos  $V_{eN}$ ,  $V_{ee}$  e  $V_{NN}$ , descrevem os operadores potenciais de interação núcleo-elétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo. A fim de resolver os problemas da mecânica quântica, buscamos as autofunções e os autovalores para o Hamiltoniano (Equação (2.1.3)), que serão dados pela solução da Equação (2.1.1)(2.1.4):

$$[T_e + T_N + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R})]\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A), \quad (2.1.4)$$

onde  $(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  denotam as coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente, e  $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A)$  é a autofunção do  $\hat{H}$  com autovalor  $\varepsilon$ . Dessa forma, a solução da Equação

(2.1.4) não é possível e aproximações devem ser feitas. (TUCKERMAN, 2002). Portanto, podemos considerar a aproximação de Born-Oppenheimer, uma vez que o termo correspondente a energia cinética dos núcleos pode ser desprezada e a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo pode ser considerada como constante. (SZABO; OSTLUND, 1989). Assim, a equação de Schrodinger, para o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares, é escrita de forma aproximada para o movimento eletrônico dos sólidos e moléculas. (CAMARGO, 2001)

Em termos da Equação (2.1.4), isso pode ser feito, assumindo o *ansatz*

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_A) = \phi(\mathbf{x}, \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (2.1.5)$$

já que  $\chi(\mathbf{R})$  é uma autofunção nuclear e  $\phi(\mathbf{x}, \mathbf{R})$ , uma autofunção eletrônica que depende parametricamente das posições nucleares. Substituindo a Equação (2.1.4) na Equação (2.1.5) e separando as partes nuclear e eletrônica, temos:

$$\frac{[T_e + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{x}, \mathbf{R})}{\phi(\mathbf{x}, \mathbf{R})} = E - \frac{[T_N + V_{NN}(\mathbf{R})]\chi(\mathbf{R})}{\chi(\mathbf{R})} \quad (2.1.6)$$

da equação acima fica explícito que o lado esquerdo da equação é função apenas de  $\mathbf{r}$ . Dessa forma, podemos denotar essa função como  $\varepsilon(\mathbf{R})$ :

$$\varepsilon(\mathbf{R}) = \frac{[T_e + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{x}, \mathbf{R})}{\phi(\mathbf{x}, \mathbf{R})} \quad (2.1.7)$$

ou

$$\varepsilon(\mathbf{R})\phi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = [T_e + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \quad (2.1.8)$$

Assim, a Equação (2.1.8) é uma equação de autovalor para o Hamiltoniano eletrônico  $H_e(\mathbf{R})$ , dado por:

$$H_e(\mathbf{R}) = T_e + V_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \quad (2.1.9)$$

Que produzirá um conjunto de autofunções  $\phi_n(\mathbf{x}, \mathbf{R})$  normalizadas e autovalores  $\varepsilon_n(\mathbf{R})$ , que dependem parametricamente das posições nucleares,  $\mathbf{R}$ . Para cada solução, haverá uma equação de autovalor nuclear, dada por:

$$[T_N + V_{NN}(\mathbf{R}) + \varepsilon_n(\mathbf{R})]\chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}) \quad (2.1.10)$$

Além disso, para cada autovalor eletrônico  $\varepsilon_n(\mathbf{R})$ , originará uma nova superfície eletrônica, em que a dinâmica nuclear é determinada pela equação de Schrodinger dependente do tempo. O que nos leva a concluir que os elétrons reagem instantaneamente ao movimento dos núcleos, isso já é suficiente para obter um conjunto de autovalores eletrônicos instantâneos e autofunções para cada configuração nuclear  $(\mathbf{R})$ .(TUCKERMAN, 2002).

Esse resultado nos leva a aproximação da equação de Schrodinger para o movimento nuclear, a qual é desacoplada do movimento eletrônico, na forma:

$$[T_N + U(\mathbf{R})]\chi(\mathbf{R}) = E\chi(\mathbf{R}), \quad (2.1.11)$$

uma vez que o termo é dado por  $U(\mathbf{R}) = V_{NN}(\mathbf{R}) + \varepsilon_n(\mathbf{R})$

A resolução da Equação (2.1.9)(2.1.8) possibilita a obtenção da energia eletrônica  $\varepsilon(\mathbf{R})$  para diversos valores fixos de  $\mathbf{R}$ . Dessa forma, temos que a  $\varepsilon(\mathbf{R})$  é o potencial para o movimento nuclear. Desse ponto em diante, basta buscar as soluções para a equação eletrônica, por meio dos valores obtidos. Dessa forma, é possível construir superfícies de energia potencial para cada estado eletrônico. Portanto, resolução da equação nuclear (2.1.11) nos leva aos modos de vibração e rotação das moléculas.

## 2.2. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Um dos métodos teóricos utilizado para o tratamento computacional do Hamiltoniano de um sistema de muitos elétrons, bastante eficiente, é o método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Nessa teoria, as propriedades são determinadas usando-se funcionais, as quais neste caso é a densidade eletrônica, que se torna a grandeza fundamental desse sistema, pois antes era a função de onda.

Na aproximação de Born-Oppenheimer descrita anteriormente, as propriedades dos sistemas são obtidas mediante a função de onda, já que ela contém toda a informação do sistema. Embora simplificado, o Hamiltoniano do sistema não apresenta uma solução simples, pois trata-se de um sistema composto por muitos átomos, tornando o trabalho computacional muito grande. Com a Teoria do Funcional da Den-



sidade – DFT (*Density Funcional Theory*), as propriedades do sistema podem ser descritas utiliza-se funcionais. Essas são embasamentos para estudar a estrutura eletrônica, principalmente tratando-se do estado fundamental de sistemas de muitos corpos.

Em 1927, é apresentada uma abordagem diferente, representada pelo modelo de Thomas-Fermi e seus aperfeiçoamentos, nos quais, a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{R})$  passa a desempenhar um papel central, em que o sistema eletrônico é representado como um gás clássico de elétrons.(THOMAS, 1927). Nesse novo modelo, a complexa função de onda de  $N$  elétrons, pode ser substituída por uma função de densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{R})$  e a energia total do sistema passa a ser escrita como um funcional da densidade eletrônica  $E[\rho(\mathbf{R})]$ .

A fundamentação teórica da DFT solidificou-se apenas em 1964, com a publicação de dois teoremas de Hohenberg & Kohn (1964). Enquanto a função de onda eletrônica necessita de  $3N$  (onde  $N$  representa o número de elétrons) variáveis, ou seja, três coordenadas espaciais para cada elétron para a sua descrição. Nesse caso, a densidade é uma função real de três variáveis espaciais. Dessa forma, as propriedades do estado fundamental são completamente determinadas pela densidade eletrônica, levando a um ganho computacional muito grande.

A energia total do sistema pode ser escrita como um funcional da densidade de probabilidade eletrônica como

$$E_v[\rho(\mathbf{R})] = T_e[\rho(\mathbf{R})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{R})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{R})], \quad (2.2.1)$$

em que  $T_e[\rho(\mathbf{R})]$  corresponde ao funcional da energia cinética,  $V_{ee}[\rho(\mathbf{R})]$  o funcional da energia de interação elétron-elétron, que inclui a repulsão Columbiana e também os termos não clássicos – troca e correlação e  $V_{ext}[\rho(\mathbf{R})]$  é o funcional da energia de interação elétron-núcleo. Esse refere-se ao potencial externo com respeito aos elétrons, geralmente devidos às cargas dos núcleos  $Z_A$ . É importante lembrar que o subíndice  $v$  de  $E_v$  é usado para mostrar que a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  é representativa de algum potencial externo  $v_{ex}$ , isto é, a densidade é proveniente de uma função de onda representativa de algum potencial externo. De tal modo que o funcional da energia de interação elétron-núcleo,  $V_{ext}[\rho(\mathbf{R})]$ , pode ser escrito como:

$$V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.2.2)$$

$v_{ext}(\mathbf{r})$  denota o potencial externo com relação aos núcleos. Como  $\rho(\mathbf{r})$  trata-se de um funcional único da densidade eletrônica e determina  $v_{ext}(\mathbf{r})$  e  $N$ , para um sistema não degenerativo, que por sua vez determinam  $\hat{H}$ , que por fim determina a energia,  $E$ . Pode-se dizer que  $E$  é um funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ . Dessa forma, a energia do estado fundamental é um funcional da energia eletrônica:

$$E_0 = E_v[\rho(\mathbf{R})] \quad (2.2.3)$$

uma vez que

$$\int \rho_t(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.2.4)$$

Logo, a energia total do sistema pode ser encontrada minimizando-se a energia total em função da densidade eletrônica. Reescrevendo o funcional da energia como:

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v_{ex}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.2.5)$$

notamos que os funcionais  $T[\rho(\mathbf{r})]$  e  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  dependem apenas dos elétrons. Dessa forma, esses tornam-se universais. Esses potenciais podem ser denotados como funcional de Hohenberg e Kohn,  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ , dado por:

$$F_{HK} = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.2.6)$$

Dessa maneira, reescrevemos a Equação anterior como

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v_{ex}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.2.7)$$

O segundo teorema de Hohenberg e Kohm diz respeito ao princípio variacional para o funcional da energia, para obter-se densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , utiliza-se um funcional tentativa  $\rho_t(\mathbf{r})$ , encontrando-se a energia exata do estado fundamental  $E_0$ . Como a aproximação variacional,  $\rho_t(\mathbf{r}) \geq 0$ , a energia total  $E_v[\rho_t(\mathbf{r})] \geq E[\rho] = E_0$ , define-se o funcional universal:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] | \Psi \rangle \quad (2.2.8)$$

onde  $T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  aplicam-se para todos os sistemas eletrônicos.

Aqui observa-se que  $\rho_t(\mathbf{r})$  define o seu  $v_{ex}(\mathbf{r})$  e conseqüentemente, o Hamiltoniano  $\hat{H}'$  e a função de onda  $\Psi'$ . Pode-se usar função de onda  $\Psi'$ , como uma função tentativa para o sistema com potencial externo  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ . Segundo o princípio variacional, tem-se:

$$E = E_v[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v_{ex}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \leq E_v[\rho_t(\mathbf{r})]. \quad (2.2.9)$$

Logo,

$$E = \int \rho_t(\mathbf{r})v_{ex}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho_t(\mathbf{r})]. \quad (2.2.10)$$

Mesmo a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  sendo capaz de fornecer a energia total do sistema  $E_0$  e as respectivas propriedades eletrônicas de tal estado, ainda assim, não existem informações suficientes para se construir o funcional que gera essa energia.

Em 1965, Kohn e Sham construíram um sistema fictício não interagente de tal modo que a densidade eletrônica desse sistema fosse igual a densidade do sistema com elétrons interagentes. Desse modo, o problema de encontrar o funcional universal  $F_{HK}$  é substituído pelo problema de encontrar um funcional não interagente que tenha a mesma densidade eletrônica que um sistema interagente. Essa ideia permite cálculos de DFT mais exatos, pois conhecemos as expressões para o cálculo exato da energia cinética de sistemas não interagentes.

Com isso, a inteligente ideia de Kohn-Sham foi supor que a energia cinética calculada de acordo com o formalismo do elétron independente constitui a grande parte da energia cinética do sistema interagente. Dessa forma, eles propuseram a seguinte fórmula para o cálculo da energia do funcional de Hohenberg-Kohn  $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]: \quad (2.2.11)$$

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + (T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\rho(\mathbf{r})]) + (V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]). \quad (2.2.12)$$

Em (2.2.12),  $T_S[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia cinética do sistema não interagente;  $J[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia clássica de interação elétron-elétron (energia de Coulomb);  $(T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\rho(\mathbf{r})])$  é a energia de correlação eletrônica, supostamente pequena;  $(V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})])$  é a

energia de interação elétron-elétron não clássica, chamada de energia de troca. A soma  $(T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\rho(\mathbf{r})]) + (V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})])$  é costumeiramente chamada de energia de troca e correlação, denotada por  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . Com essa notação, a Equação (2.2.12) pode ser reescrita como:

$$E_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.2.13)$$

A energia de interação elétron-elétron clássica de Coulomb é dada por:

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.2.14)$$

Derivando este funcional, obtemos o potencial de Coulomb:

$$\frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (2.2.15)$$

Usando (2.2.15) em e (2.2.14) denotando  $\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]/\delta \rho(\mathbf{r})$  por  $v_{xc}(\mathbf{r})$  obtemos:

$$\mu = \frac{\delta T_S[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.2.16)$$

$$\mu = \frac{\delta T_S[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{eff}, \quad (2.2.17)$$

em que  $v_{eff}$  (potencial efetivo) foi definido como:

$$v_{eff} = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.2.18)$$

A ideia é substituir  $V_{eff}(\mathbf{r}_i)$  em (2.2.17) por  $v_{eff}$  dado em (2.2.18), ou seja,

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}_i), \quad (2.2.19)$$

para obter as equações monoelétrônicas de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.2.20)$$

As equações monoelétrônicas de Kohn-Sham devem ser resolvidas autoconsistentemente, pois o potencial efetivo  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i)$  depende da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  essa por sua vez, depende dos orbitais moleculares  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ . Uma vez obtido o conjunto de orbitais moleculares  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ , a densidade eletrônica pode ser computada como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2. \quad (2.2.21)$$

A energia total do sistema pode ser escrita como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.2.22)$$

Como a energia cinética  $T_S[\rho(\mathbf{r})]$  refere-se a energia cinética de um sistema não interagente, podemos escrevê-la em função dos orbitais moleculares  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.2.23)$$

Na Equação (2.2.23), todos os termos podem ser calculados sem maiores dificuldades, exceto o termo de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . Infelizmente, não conhecemos uma expressão matemática para esse termo.

É possível escrever a energia em termos das energias dos orbitais de Kohn-Sham. Para isso, vamos redigir a energia de Coulomb como segue:

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} = \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}. \quad (2.2.24)$$

Além disso, vamos somar e subtrair o termo

$$\int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.2.25)$$

na Equação (2.2.23). Com isso, obtemos:

$$\begin{aligned}
E[\rho(\mathbf{r})] = & \sum_i^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{r}_i) + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\
& - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.2.26) \\
& + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r};
\end{aligned}$$

dessa forma, encontramos que:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.2.27)$$

já que:

$$\varepsilon_i = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_i) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \quad (2.2.28)$$

e

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.2.29)$$

### 2.3. PSEUDOPOTENCIAIS

Os Pseudopotenciais é um método no qual substituem-se os graus de liberdade do Hamiltoniano por um potencial eficaz. Isso ocorre, porque conduzem uma redução do número de elétrons no sistema, e assim, permitem o tratamento de sistemas maiores em um intervalo de tempo menor, apresentando um ganho no tempo computacional. Uma vantagem adicional provém do fato que muitos efeitos relativísticos são associados aos elétrons do núcleo. Assim, esses efeitos podem ser incorporados aos Pseudopotenciais, sem complicar os cálculos do sistema final. (DOMINIK MARX AND JURG HUTTER, 2009)

Dessa forma, com o núcleo “congelado”, menos autoestados das funções Kohn-Sham terão de ser calculados, facilitando os cálculos a serem realizados. Além de obter-se uma rápida convergência na energia total após a remoção dos elétrons internos, ocasiona-se a rápida convergência entre as propriedades do sistema mais. (MEYER, 2006)

Já no âmbito das funções de base de ondas planas, os pseudopotenciais permitem a redução significativa do conjunto de base para o sistema. Em primeiro lugar, percebe-se os estados de valência de maneira mais suave do que os estados centrais, e necessita, portanto, de menos funções de base para uma descrição precisa. Em segundo lugar, as funções de onda são substituídas por pseudofunções de onda de valência sem nodos. Destarte, permitem uma redução adicional da base. (DOMINIK MARX AND JURG HUTTER, 2009)

Por consequência, a distribuição dos elétrons do núcleo, basicamente não muda quando os átomos são colocados num ambiente químico diferente. (MEYER, 2006)

A utilização do método de pseudopotenciais e ondas planas, tornou-se um dos artifícios mais importantes no cálculo das propriedades do estado fundamental, dentro da estrutura do funcional da densidade. Esse emprego garante que as funções de onda possam ser expandidas por meio de um conjunto bastante reduzido de ondas planas. Diante desse contexto, os pseudopotenciais dividem-se em pseudopotenciais empíricos e *ab initio*. Dentro dos pseudopotenciais *ab initio*, os mais importantes são os de norma conservada e os de norma não conservada, ou *ultrasoft*, desenvolvidos e aperfeiçoados por Vanderbilt entre 1985 e 1990. (VANDERBILT, 1985, 1990)

## 2.4. ONDAS PLANAS

As ondas planas são funções bastante usadas como funções de base em sistemas condensados e simulações de dinâmica molecular. As ondas planas são ortogonais e independentes da origem. O fato de não dependerem das posições dos átomos, não gera forças espúrias na aplicação do teorema Hellmann-Feynman. Além disso, as ondas planas permitem o uso das transformadas de Fourier para o cálculo das integrais que aparecem no SCF. (MEYER, 2006)

O teorema de Bloch propõe que todas as autofunções da equação de Schrödinger de uma única partícula, com um potencial periódico, pode ser escrito como um produto de uma onda plana por uma função de periódica. (BLOCH, 1929) Dessa forma, os orbitais de Kohn-Sham  $\psi_i(\mathbf{r})$  são listados como funções de Bloch  $\psi_{i,k}(\mathbf{r})$ , como descrito na Equação abaixo:

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{k_j}(\mathbf{r}), \quad (2.4.1)$$

em que  $u_{k_j}(\mathbf{r})$  é uma função periódica, que substitui um potencial periódico,  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  corresponde a variação para as diferentes células e  $\mathbf{k}$  é o vetor da rede recíproca.

Uma vez que  $u_{k_j}(\mathbf{r})$  são funções periódicas, elas podem ser expandidas em função de ondas planas. Mediante a expansão de base de ondas planas, obtemos:

$$\psi_{i,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (2.4.2)$$

onde  $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$  corresponde à constante de normalização e  $\Omega$  é o volume da cela periódica. Já o termo  $\mathbf{G}$  trata-se do vetor da rede recíproca e  $C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$  são os coeficientes da expansão de Fourier. Ao se aplicarem essas funções de base nas equações de KS e integrar por  $\mathbf{r}$ , obtém-se uma equação que determina a energia de corte para o conjunto de base de ondas planas, dada pela equação abaixo:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.4.3)$$

Nos cálculos práticos, a expansão das funções de onda é truncado no conjunto de base de ondas planas, num valor de energia de corte  $E_{cut}$ . Nesse caso, os elétrons do caroço podem ser substituídos por pseudopotenciais.

## 2.5. DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

O método de Car-Parrinello (CP), desenvolvido por Roberto Car e Michele Parrinello, em 1985, tem como objetivo unir o que há de melhor nas aproximações de Ehrenfest e Born-Oppenheimer. Esse estudo baseia-se na resolução das equações de movimento de Newton para o núcleo simultaneamente à Equação (2.1), e a dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer, a qual é descrita no cálculo da energia e dos gradientes diretamente por meio dos métodos de estrutura eletrônica. O método CP permite calcular as propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas grandes e desordenados. (CAR; PARRINELLO, 1985a).



Na dinâmica molecular é fundamental a determinação das equações básicas para o movimento dos átomos e moléculas. Na DMCP, os núcleos são tratados classicamente e os elétrons quanticamente. A ligação entre os dois sistemas é feita por meio da lagrangeana estendida. A estrutura eletrônica é calculada auto consistentemente. As funções de onda eletrônica seguem os íons de forma adiabática, fazendo com que eles realizem pequenas oscilações ao redor do estado fundamental, mantendo os elétrons no estado de menor energia. (CAR; PARRINELLO, 1985a)

A Lagrangeana estendida definida por Car-Parrinello é dada por:

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^n \langle \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (2.5.1)$$

A equação acima apresenta um termo de energia total eletrônica, dois termos de energia cinética (uma iônica e outra eletrônica) além de uma restrição de ortonormalidade imposta pelos multiplicadores de Lagrange  $\Lambda_{ij}$  (AGUIAR et al., 2011). O primeiro termo da Equação (2.5.1) descreve a energia cinética dos elétrons que constituem o sistema, já  $\mu$  é parâmetro de massa fictícia desse sistema, que retrata os graus de liberdade eletrônicos e o termo  $\langle \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) \rangle$  pode ser definido como:

$$\langle \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) \rangle = \int \dot{\psi}_i^*(\mathbf{r}) \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^* d\mathbf{r} \quad (2.5.2)$$

que se trata do produto escalar das funções de onda eletrônicas. Já o segundo termo da equação descreve a energia cinética nuclear, na qual, os termos  $M_I$  e  $\mathbf{R}_I$ , denotam a massa real dos núcleos e as coordenadas do sistema nuclear. No terceiro termo da Equação (2.5.1) temos a energia potencial da Lagrangeana clássica, a qual é substituída pelo funcional  $E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]$ , correspondente ao funcional da energia de KS descrito na Equação (2.2.26). Nesse funcional são aceitos apenas os valores produzidos quando os elétrons se encontram no estado fundamental, ou seja, na superfície de Born-Oppenheimer, o que garante ao funcional um significado físico. Assim, para cada movimento nuclear, os elétrons permanecem na superfície de Born-Oppenheimer. A Equação de KS (Equação (2.2.26)) deve ser resolvida auto consistentemente.

A Lagrangeana da Equação (2.5.1), derivada por meio das equações de Euler-Lagrange, gera uma dinâmica para os parâmetros  $\psi_i$  e  $\mathbf{R}_I$ , mediante as equações de movimento:

$$\mu\ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -\frac{\delta E}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}, t) \quad (2.5.3)$$

e

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (2.5.4)$$

Na Equação (2.5.3), o termo  $\delta E/(\delta\psi_i^*(\mathbf{r}, t))$ , pode ser escrito como:

$$\frac{\delta E}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r}, t)} = -\hat{h}_e \psi_i \quad (2.5.5)$$

nesta,  $\hat{h}_e$  representa o Hamiltoniano nas equações de KS, dado por:

$$\hat{h}_e = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_e(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{ext}}{\delta\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.5.6)$$

Na Equação acima, o primeiro termo equivale a energia cinética dos elétrons de um sistema de referência não interagente; o segundo termo é o potencial eletrônico de Hartree; o terceiro termo trata-se do potencial de interação elétron-elétron e elétron-núcleo; já o último termo é o potencial de troca e correlação.

Dessa forma, se a energia é conservada ( $E_{cons}$ ) nas Equações (2.5.3) e (2.5.4), temos que:

$$E_{cons} = \frac{\mu}{2} \sum_i \int d\mathbf{r} |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] \quad (2.5.7)$$

Por fim, no quarto termo da equação temos a matriz  $\Lambda_{ij}$ , que é um multiplicador de Lagrange, que asseguram a condição de ortonormalidade seja satisfeita

$$\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.5.8)$$

Desse modo, a dinâmica dos íons nas equações (2.5.3) e (2.5.4), representam significado físico real, enquanto os parâmetros  $\psi_i$  são fictícios e devem ser considerados apenas como uma ferramenta para realizar o recozimento dinâmico simulado. (CAR; PARRINELLO, 1985a). Para que a Lagrangeana de Car-Parrinello, Equação

(2.5.1), descreva um sistema físico real, o sistema eletrônico deve permanecer na superfície de Born-Oppenheimer do estado fundamental. A Equação (2.5.3), pode ser escrita como;

$$E_{cons} = K_e + E_{fis} \quad (2.5.9)$$

onde  $K_e$  corresponde a uma energia cinética fictícia para os orbitais de Kohn-Sham, dada por:

$$K_e = \frac{\mu}{2} \sum_i \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.5.10)$$

Já a energia física  $E_{fis}$  é dada pela diferença entre a energia conservada,  $E_{cons}$ , e a energia cinética eletrônica fictícia, que pode ser escrita como:

$$E_{fis} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] \quad (2.5.11)$$

## 2.6. METADINÂMICA

A metadinâmica é uma técnica poderosa que surgiu em 2002, proposta por Laio e Parrinello (LAIO; PARRINELLO, 2002b), com intuito de melhorar a amostragem na simulação de dinâmica molecular e na reconstrução da energia livre. Essa técnica pertence a uma classe de métodos em que a amostragem é facilitada pela a adição de um potencial adicional, tendencioso (ou força) que atua em um número selecionado de graus de liberdade, muitas vezes referida como variáveis coletivas (VCs). (DICKSON, 2011)

Na metadinâmica, um potencial externo historicamente dependente do tempo, que é uma função das variáveis coletivas, é adicionado ao Hamiltoniano do sistema. Isso faz com que o sistema escape de uma região de mínimo de energia por meio do caminho de menor energia. Esse potencial pode ser escrito como uma soma de Gaussianas, depositadas junto à trajetória do sistema para evitar regiões da superfícies de energia que já foram exploradas anteriormente. (BARDUCCI; BONOMI; PARRINELLO, 2011)

Para a análise do método, devem-se explorar as superfícies de energia livre (FES - *Free Energy Surface*), representadas pelas coordenadas de reação ou variáveis coletivas. Essas variáveis coletivas,  $S(\mathbf{x}(t))$ , são um conjunto de funções das coordenadas atômicas  $\mathbf{R}$  do sistema, que descrevem as reações ou mudanças do sistema estudado, dado por:

$$S(\mathbf{R}) = (S_1(\mathbf{R}), \dots, S_d(\mathbf{R})) \quad (2.6.1)$$

nessa abordagem, as variáveis coletivas  $S(\mathbf{x}(t))$ , são tratadas como novas variáveis dinâmicas, e a Lagrangeana estendida para o sistema é descrita como:

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_0 + \sum_i \frac{1}{2} M_i \dot{s}_i^2 - \sum_i \frac{1}{2} k_i [S_i(\mathbf{R}_I) - s_i]^2 + V(\mathbf{S}, t), \quad (2.6.2)$$

$\mathcal{L}_0$  é a Lagrangeana usual que descreve a dinâmica eletrônica e iônica, como no caso específico da Lagrangeana de Car-Parrinello (Equação (2.5.1)). O segundo termo corresponde a energia cinética fictícia de  $S_i(\mathbf{x}(t))$ ; já o terceiro termo é uma soma dos potenciais harmônicos que restringe os valores de  $S_i(\mathbf{R}_I)$  correspondentes as variáveis dinâmicas coletivas  $S_i(\mathbf{x}(t))$  e  $V(\mathbf{S}, t)$  é um potencial externo dependente do tempo  $t$ , descrito como:

$$V_G(\mathbf{S}, t) = \int_0^t dt' \omega \exp\left(-\sum_{i=1}^d \frac{(S_i(\mathbf{R}) - s_i(\mathbf{R}(t')))^2}{2\delta_i^2}\right) \quad (2.6.3)$$

$\omega$  é uma taxa de energia,  $\delta_i$  é o largura da gaussiana para as variáveis coletivas. Essa taxa de energia é constante para uma Gaussiana de valores  $\mathcal{W}$ .

O tipo mais simples de CVs são parâmetros geométricos relacionados tais como distâncias, ângulos e diedro formado por átomos ou grupos de átomos. Essas variáveis são frequentemente utilizadas no estudo das reações químicas. (LAIO; GERVASIO, 2008)

## CAPÍTULO 3

### PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

A Dinâmica Molecular *ab initio* revolucionou o campo da simulação computacional realista de sistemas e processos moleculares complexos. Essa inclui a química de reações, por meio da unificação da dinâmica molecular e da teoria da estrutura eletrônica. (DOMINIK MARX AND JURG HUTTER, 2009).

O programa CPMD (*Car Parrinello Molecular Dynamics*) é um código para implementação da dinâmica molecular (DM) *ab initio*, baseado no uso simultâneo de ondas planas e pseudopotenciais na teoria do funcional da densidade (DFT) para a determinação das estruturas eletrônicas. Desse modo, o programa tem uso principal nas simulações da dinâmica molecular de Car-Parrinello, na dinâmica molecular de Born-Oppenheimer, mas também suporta otimizações de geometria, entre outros; além de realizar o cálculo de estados excitados e algumas propriedades eletrônicas.

#### 3.1. SOFTWARES UTILIZADOS

Para o desenho e uma pré-otimização das estruturas das moléculas, empregou-se o *software HyperChem Professional 8.0* (HYPERCUBE™, 2010). Para a realização da simulação computacional da DMCP *ab initio*, utilizou-se o CPMD (CPMD), com o código computacional CP. Ao fim das simulações, empregou-se para a visualização da trajetória do sistema, o *software Visual Molecular Dynamics* (VMD). Os gráficos foram feitos com o auxílio do programa *Oringin Pro 8.0*. A obtenção dos dados para determinação dos comprimentos de ligação, ângulos de ligação, ângulos diedrais, entre outros, foram feitos também o *software gqtea*, desenvolvido pelo GQTEA (Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis).

#### 3.2. OTIMIZAÇÃO DA GEOMETRIA

As geometrias das moléculas foram otimizadas usando o método de Mecânica Molecular semi-empírico *PM3*, com condições periódicas de contorno presentes no

pacote do *software HyperChem*. Isso ocorre com o intuito de obter-se resultados aproximados da geometria de equilíbrio. Dessa maneira, há uma redução nos custos computacionais seguintes.

Dessa forma, os arquivos gerados mediante o uso do *HyperChem*, os quais são utilizados para gerar os arquivos de entrada (*input*), para serem executados no programa *Quantum Espresso*. Isso faz com que se minimize a função de onda eletrônica, de forma a alcançarem a superfície de Born-Oppenheimer, empregando o algoritmo de DIIS; uma vez que a DMCP não é feita para estados excitados. Assim, os elétrons são levados ao estado fundamental.

### 3.3. PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO DA DMCP E METADINÂMICA

Para a simulação da DMCP e da metadinâmica se faz necessária a escolha dos pseudopotenciais, nesse caso o utilizado foi o pseudopotencial *ultrasoft* de Vanderbilt (VANDERBILT, 1985). Esse pseudopotencial foi escolhido, uma vez que demanda menor energia de corte (CUTOFF), um menor número de ondas planas e exige um menor tempo de simulação computacional. Além de descrever bem o comportamento do cobalto, oxigênio, nitrogênio.

Outro fator importante para a simulação é a escolha do funcional de troca e correlação. Nesse caso, em especial, utilizou-se o de Perdew, Burke e Ernzerhof ou apenas PBE(PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), para os cálculos da estrutura eletrônica utilizou-se a DFT.

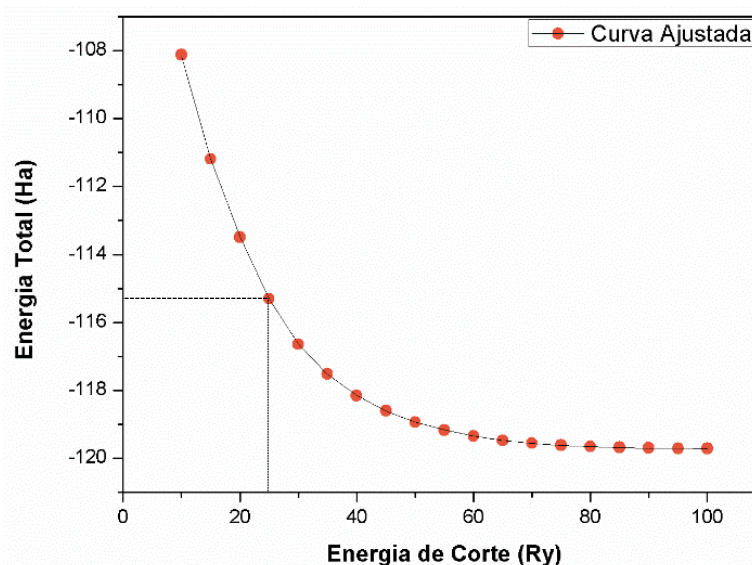
Os parâmetros necessários à simulação, como massa fictícia ( $\mu$ ), energia de corte para as ondas planas ( $E_{cutwfc}$ ), energia de corte para a densidade de cargas ( $E_{cutrho}$ ), funcional de troca e correlação ( $E_{xc}$ ), tamanho do passo da simulação ( $dt$ ) e dimensões da caixa, determinados após vários testes estão descritos na Tabela 1. A Tabela 1 ainda contém os valores da carga das moléculas, a quantidade de átomos e o tempo total das simulações em ps.

Tabela 1. Parâmetros definidos para as simulações

Parâmetros	Funcional	Massa fictícia (u.a)	Tempo de passo (u.a.t.)	Quantidade total de átomos	Carga	Dimensões da caixa	Tempo de simulação (ps)	Energia de corte (Ry)
Nitrito (Vácuo)	PBE	400	3	24	+2	15x15x15	36,3	25
Nitrito (Água)	PBE	400	5	324	+2	15x15x15	36,4	25
Nitro (Vácuo)	PBE	00	3	24	+2	15x15x15	36,3	25
Nitro (Água)	PBE	400	5	324	+2	15x15x15	36,4	25
MTD - Nitrito (Vácuo)	PBE	400	5	24	+2	15x15x15	37,2	25
MTD - Nitrito (Água)	PBE	400	5	324	+2	15x15x15	37,2	25

Para a melhor visualização dos parâmetros de simulação, os valores obtidos após vários testes foram plotados nas Figura 1 e Figura 2. Na Figura 1, nota-se que a partir de uma energia de corte de 25 Ry inicia-se uma conversão mais acentuada da energia total. Dessa forma, adota-se esse valor de energia de corte para a simulação.

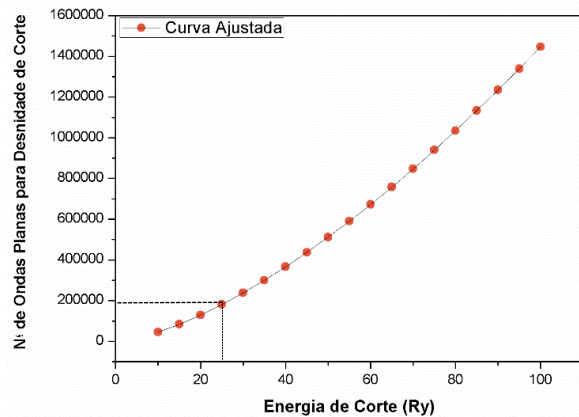
Figura 1. Gráfico da Energia de Corte em função da Energia Total, utilizando pseudopotencial *ultra-soft* de Vanderbilt.



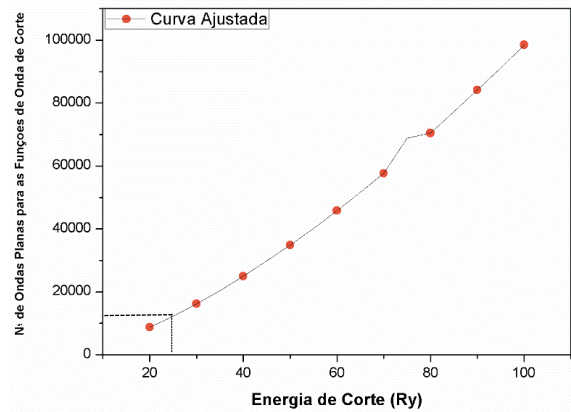
Na Figura 2, observa-se que o valor de energia de 25 Ry, necessita de um menor número de ondas planas (Figura 2(a)) e uma menor quantidade de ondas para

funções de onda de corte (Figura 2(b)), que são fatores que influenciam diretamente no custo computacional. Conforme a Figura 2(c), para essa energia de corte de 25 Ry, o tempo médio de simulação também é menor.

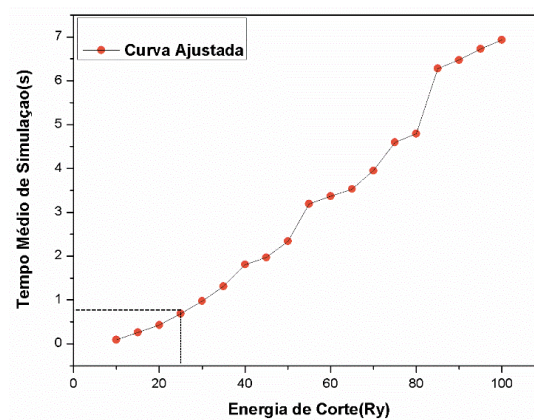
Figura 2: Gráficos da energia de corte em função do número de ondas planas(a), energia de corte em função do nº de ondas planas para as funções de ondas de corte(b) e energia de corte pelo tempo total de simulação(c) ambos usando o pseudopotencial de Vanderbilt.



(a)



(b)



(c)

Os três gráficos contidos na Figura 2 não deixam dúvidas que quanto maior a energia de corte aumenta proporcionalmente. Isso é visível, porque quanto maior o número de ondas planas para a energia de corte, há uma elevação no número de ondas planas para as funções de ondas de corte. Conseqüentemente, ocorre aumento no tempo de simulação, motivos que levaram a não usar valores maiores de energia de corte.



### **3.4. MINIMIZAÇÃO DE ENERGIA E EQUILIBRAÇÃO**

A minimização da função de onda foi feita usando o algoritmo DIIS(HUTTER; LIITHI; PARRINELLO, 1994), com o intuito de levar o sistema eletrônico à superfície de Born Oppenheimer. Posteriormente, as equações de movimento do sistema são integradas recorrendo ao algoritmo de Velocity Verlet(TUCKERMAN; PARRINELLO, 1994).

### **3.5. VISUALIZAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS**

A geração das trajetórias que serão utilizadas nos cálculos das propriedades estatísticas e dinâmicas do sistema, tais como: distância de ligações, ângulos interatômicos e ângulos diedrais, são descritos mediante a rotina computacional ggtea. Essa foi desenvolvida e implementada pelo grupo de química teórica e estrutural de Anápolis.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

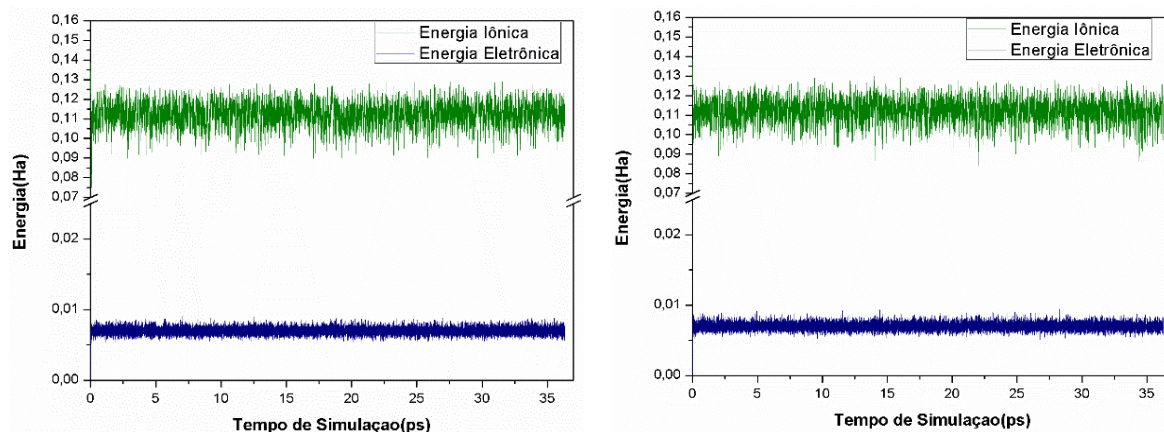
Neste capítulo, comparamos os resultados obtidos usando a DMCP para as pentaaminonitrocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III) no vácuo e na água, a fim de analisar as variações ocorridas nos parâmetros geométricos, estruturais e eletrônicos dessas moléculas.

#### 4.1. CONTROLE DA ADIABATICIDADE DO SISTEMA

O controle da adiabaticidade é necessário para garantir que os elétrons permaneçam na superfície de BO e, assim, não alcancem estados excitados. Dessa forma, os resultados obtidos para a dinâmica molecular produzirão resultados coerentes. As figuras abaixo mostram as separações adiabáticas das energias, garantindo que os elétrons permaneçam no estado fundamental durante as simulações.

Nos gráficos das Figuras 2 e 3, não houve perda de adiabaticidade nas simulações do sistema em meio gasoso ou aquoso. Nota-se também, que as energias iônica e eletrônica, mantiveram-se bem separadas, posteriormente ao uso do termômetro de Nosé-Hoover, em ambos os subsistemas.

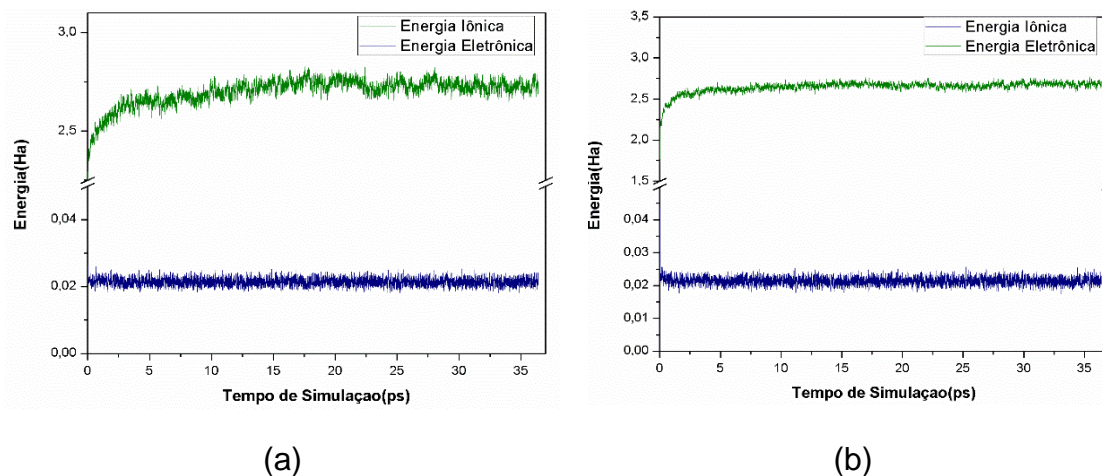
Figura 3: Energia cinética eletrônica e iônica em função do tempo de simulação. (a) pentaaminonitrocobalto(III) e (b) pentaaminonitrocobalto(III), ambos no vácuo.



(a)

(b)

Figura 4: Energia cinética eletrônica e iônica em função do tempo de simulação. (a) pentaaminonitrito-cobalto(III) e (b) pentaamminonitrocobalto(III), ambos na água.



Com a inserção do termostato de Nosé-Hoover, observa-se que não houve troca térmica entre os subsistemas iônico e eletrônico, mostrando a eficiência desse termostato para o controle das temperaturas iônica e eletrônica. Na Figura 5 e Figura 6, a amplitude de variação da temperatura para o sistema no vácuo foi maior que no sistema em meio aquoso. Isso se justifica quanto ao fato da temperatura ser um parâmetro estatístico e o sistema apresentar um número menor de átomos. Mesmo a temperatura sofrendo inúmeras oscilações, manteve-se constante em torno da média que é de 300K para todos os sistemas.

Figura 5. Oscilação da temperatura do pentaaminonitritocobalto(III) no vácuo (a) e na água(c). Oscilação da temperatura do pentaamminonitrocobalto(III) no vácuo(b) e na água(d).

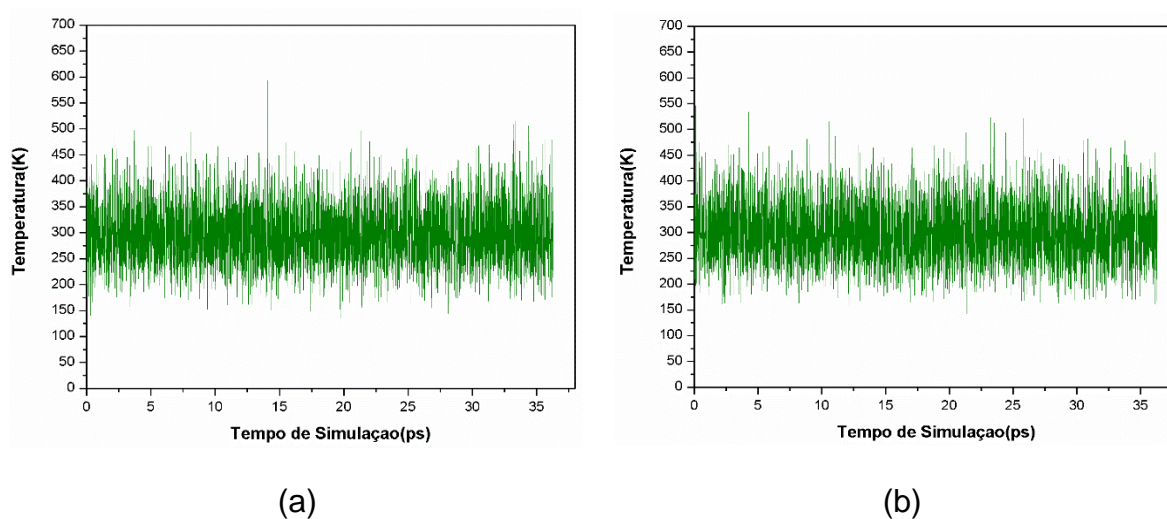
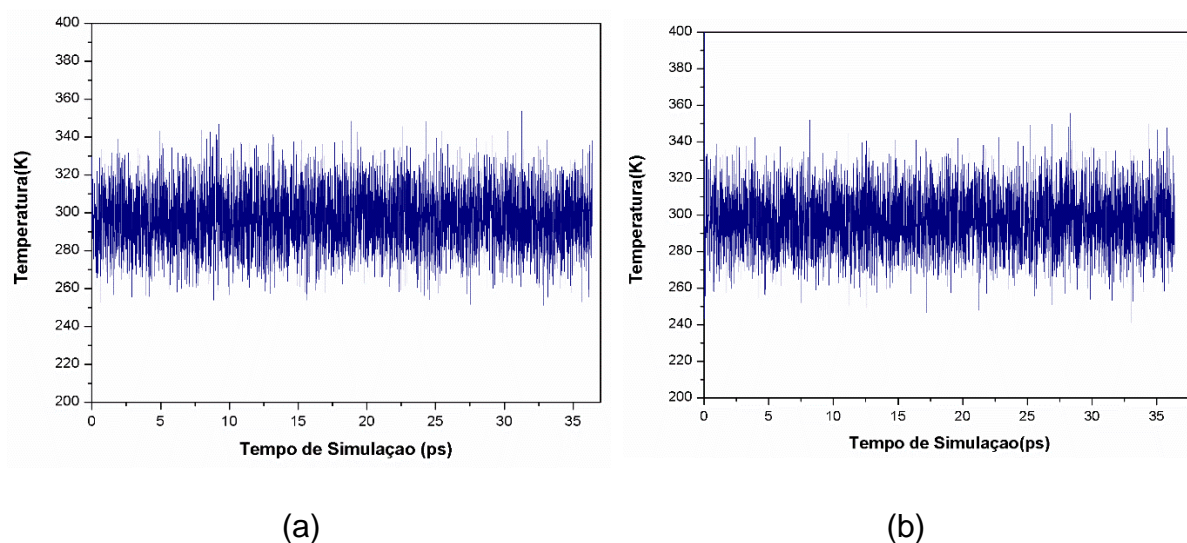


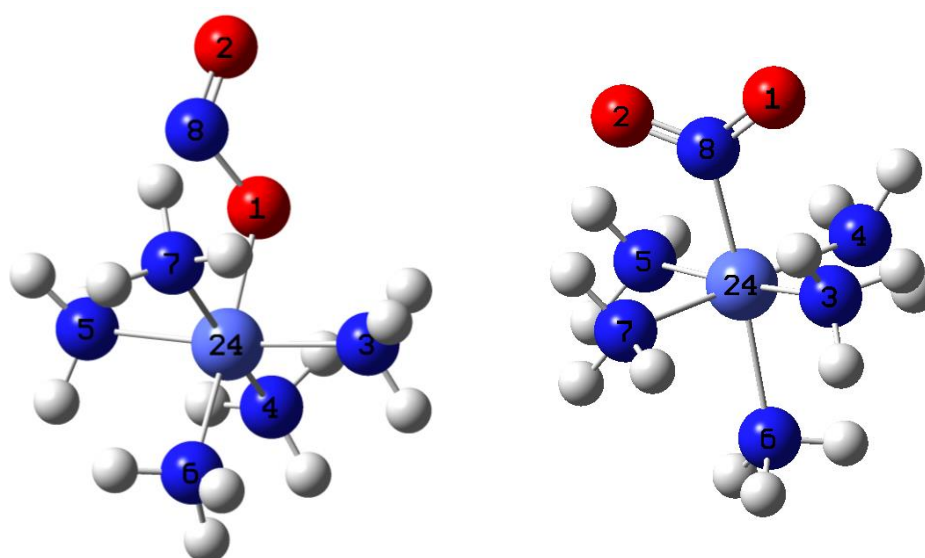
Figura 6. Oscilação da temperatura do pentaaminonitroconalto(III) no vácuo(b) e na água(d).



## 4.2. ANÁLISE DOS PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DO SISTEMA

A estrutura de uma molécula é determinada pelo arranjo espacial em que os átomos se orientam e formam ligações químicas. Esse arranjo espacial pode ser definido pelos comprimentos de ligação, ângulos de ligação interatômicos e ângulos diedrais. Esses parâmetros geométricos das moléculas de pentaaminonitritocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III) serão analisados nos tópicos abaixo.

Figura 7: Isômeros com numeração utilizada na análise dos parâmetros geométricos



(a) Pentaaminonitritocobalto(III)  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$

(b) Pentaaminonitrocobalto(III)  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$

Para análise e discussão dos resultados descritos nas tabelas abaixo, serão adotadas as numerações descritas nas moléculas descritas na Figura 7.

#### 4.2.1. Distâncias Interatômicas

As distâncias de ligação aqui analisadas correspondem as distâncias entre os átomos da molécula de pentaaminonitritocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III). Os valores médios do pentaaminonitritocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III) com água em relação aos valores médios de pentaaminonitritocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III) no vácuo estão descritos na Tabela abaixo, assim como desvios e diferenças percentuais.

Tabela 2: Distâncias de ligação da molécula do pentaaminonitritocobalto(III) na água em comparação com as distâncias de ligação pentaaminonitritocobalto(III) no vácuo.

Átomos	Distâncias de Ligação em Meio Aquoso (Å)	Distâncias de Ligação no Vácuo (Å)	Diferença % em Módulo
Co <sub>(24)</sub> – N <sub>(3)</sub>	2,001 ± 0,060	2,019 ± 0,060	0,910
Co <sub>(24)</sub> – N <sub>(4)</sub>	1,990 ± 0,047	2,021 ± 0,060	1,523
Co <sub>(24)</sub> – N <sub>(5)</sub>	2,006 ± 0,060	2,020 ± 0,058	0,712
Co <sub>(24)</sub> – N <sub>(6)</sub>	1,983 ± 0,056	2,082 ± 0,067	4,757
Co <sub>(24)</sub> – N <sub>(7)</sub>	1,996 ± 0,064	2,019 ± 0,060	1,139
Co <sub>(24)</sub> – O <sub>(1)</sub>	1,935 ± 0,056	1,885 ± 0,048	2,667
N <sub>(8)</sub> – O <sub>(1)</sub>	1,357 ± 0,039	1,476 ± 0,055	1,320
N <sub>(8)</sub> – O <sub>(2)</sub>	1,234 ± 0,025	1,184 ± 0,021	4,229

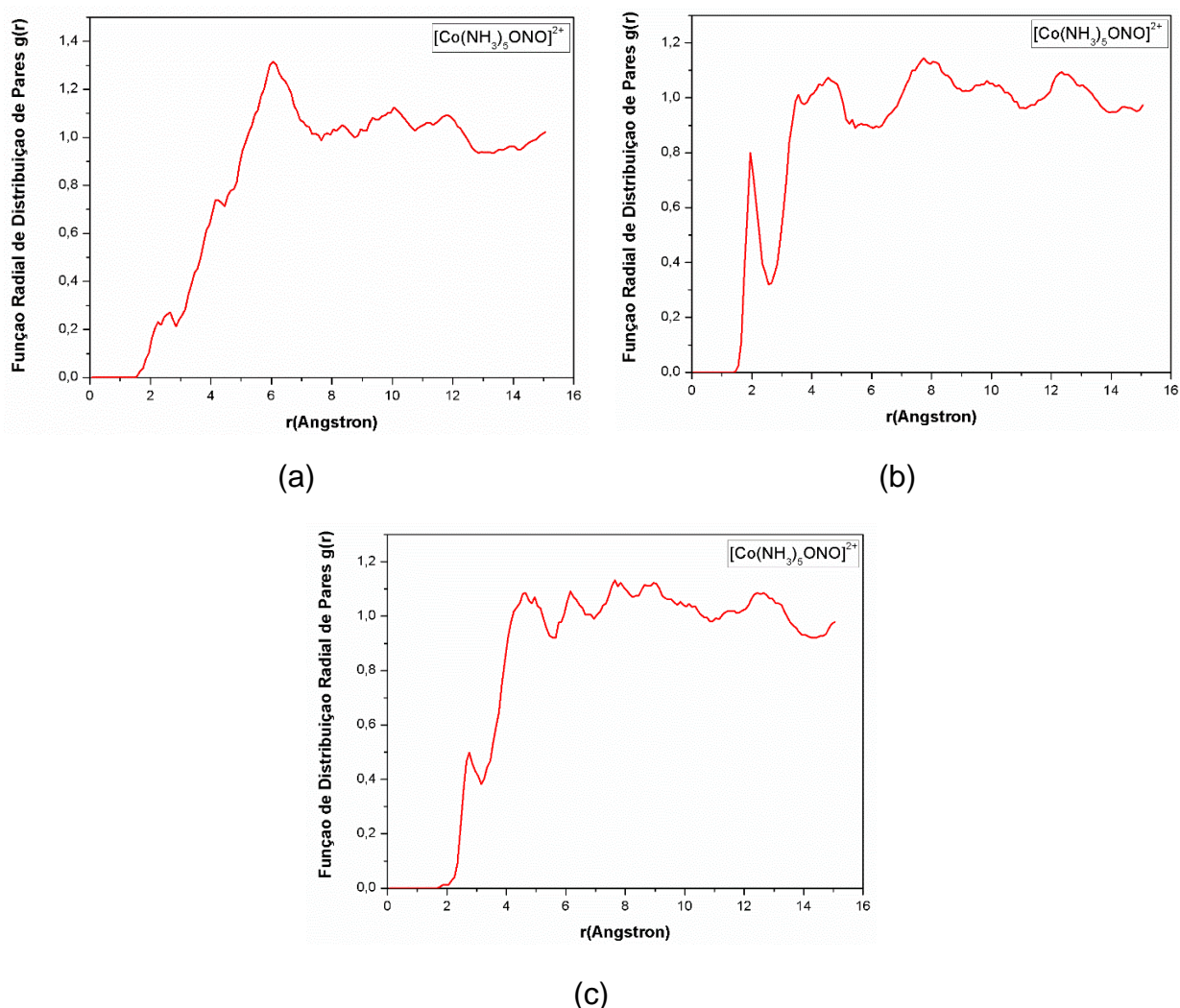
Tabela 3: Distâncias de ligação da molécula do pentaaminonitrocobalto(III) na água em comparação com as distâncias de ligação pentaaminonitrocobalto(III) no vácuo.

Átomos	Distâncias de Ligação em Meio Aquoso (Å)	Distâncias de Ligação no Vácuo (Å)	Diferença % em Módulo
Co <sub>(24)</sub> – N <sub>(3)</sub>	1,998 ± 0,057	2,053 ± 0,085	2,679
Co <sub>(24)</sub> – N <sub>(4)</sub>	1,991 ± 0,056	2,026 ± 0,059	1,756
Co <sub>(24)</sub> – N <sub>(5)</sub>	2,003 ± 0,059	2,024 ± 0,057	1,066
Co <sub>(24)</sub> – N <sub>(6)</sub>	2,000 ± 0,056	1,949 ± 0,056	2,611
Co <sub>(24)</sub> – N <sub>(7)</sub>	2,001 ± 0,061	2,029 ± 0,063	1,365
Co <sub>(24)</sub> – N <sub>(8)</sub>	1,928 ± 0,049	2,027 ± 0,058	4,864
N <sub>(6)</sub> – O <sub>(1)</sub>	1,260 ± 0,023	1,244 ± 0,024	1,294
N <sub>(6)</sub> – O <sub>(2)</sub>	1,257 ± 0,025	1,244 ± 0,024	1,012

A maior das discrepâncias entre as distâncias interatômicas para o ligante nitrato são observadas nas ligações  $\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(6)}$ ,  $\text{Co}_{(24)} - \text{O}_{(1)}$  e  $\text{N}_{(8)} - \text{O}_{(2)}$ , que sofrem as seguintes variações percentuais: 4,757%, 2,667% e 4,229%, respectivamente. Já, para o ligante nitro as maiores diferenças percentuais 2,679%, 2,611% e 4,864% ficam por conta das ligações  $\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(3)}$ ,  $\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(6)}$  e  $\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(8)}$ , respectivamente.

A partir da Função de Distribuição Radial de Pares (FRDP), fez-se a análise das diferenças entre os arranjos estruturais dos sistemas em meio aquoso, estudados acima. Sendo assim, a Função de Distribuição Radial de Pares, foi calculada para alguns átomos afetados durante o processo de hidratação do pentaaminonitritocobalto(III),  $\text{O}_{(1)}$ ,  $\text{N}_{(8)}$ ,  $\text{O}_{(2)}$ , mostrado na Figura 8.

Figura 8: FRDP das moléculas de água na primeira camada de solvatação centradas nos átomos  $\text{O}_{(1)}$ (a);  $\text{O}_{(2)}$ (b) e  $\text{N}_{(8)}$ (c) do pentaaminonitritocobalto(III). Na Figura(a), a camada de solvatação estende-se de 1,5 – 2,6 Å, com máximo de distribuição em 1,94 Å; a Figura(b), a camada estende-se de 1,9 – 2,8 Å, com máximo de distribuição em 2,7 Å e na Figura(c), a camada estende-se de 2,3 – 3,1 Å, com máximo de distribuição em 2,8 Å.



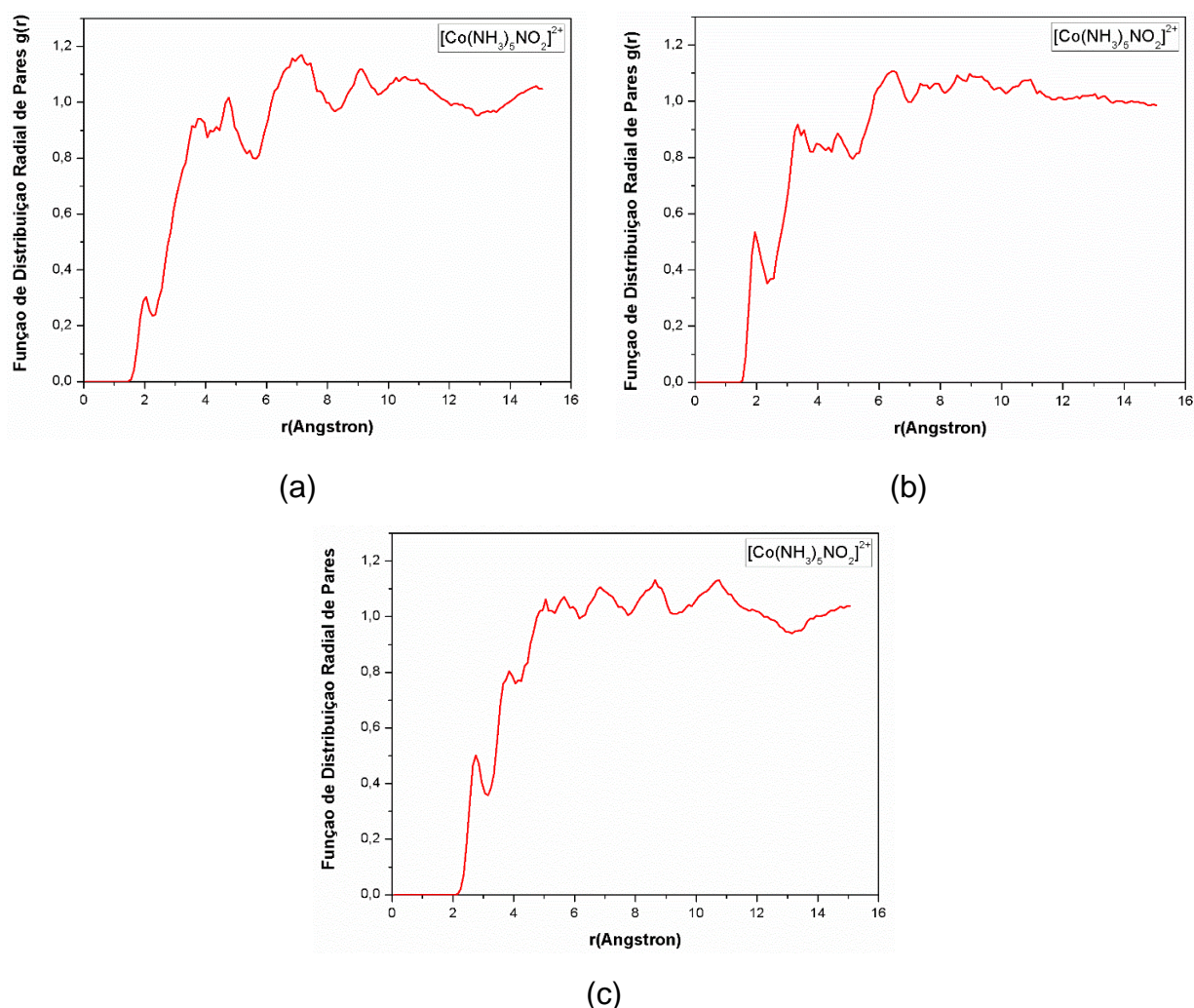


A FDRP calculada para os átomos  $O_{(1)}$ ,  $O_{(2)}$  e  $N_{(8)}$ , Figuras 6(a), Figura 6(b) e Figura 6(c), respectivamente, foram analisados os átomos de hidrogênio das moléculas de água.

Assim, a primeira esfera de hidratação para os três átomos citados possuem valores: para  $O_{(1)}$ , estende-se de 1,5 – 2,6 Å, com pico definido em 1,94 Å; para  $O_{(2)}$ , estende-se de 1,9 – 2,8 Å, com pico em 2,7 Å e para  $N_{(8)}$ , estende-se de 2,3 – 3,1 Å, com pico em 2,8 Å. Os valores obtidos para FDRP, sugerem a formação de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e os átomos mencionados.

Da mesma forma, foi calculada a FRDP para o pentaamminonitrocobalto(III), ou seja,  $O_{(1)}$ ,  $N_{(6)}$ ,  $O_{(2)}$ , como descrito na Figura 9.

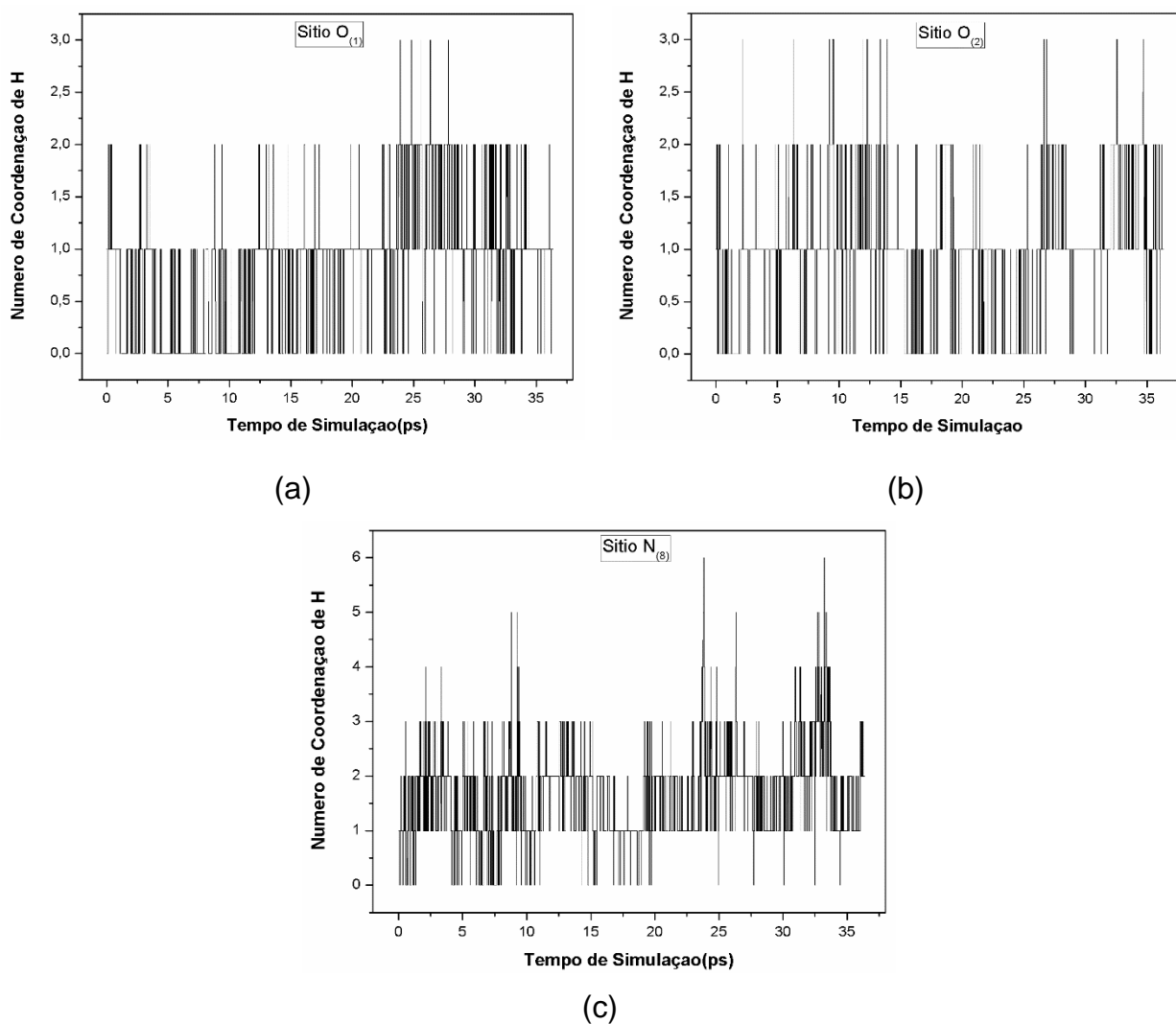
Figura 9: FRDP das moléculas de água na primeira camada de solvatação centradas nos átomos  $O_{(1)}$ (a);  $O_{(2)}$ (b) e  $N_{(6)}$ (c) do pentaamminonitrocobalto(III). Na Figura(a), a camada de solvatação estende-se de 1,5 – 2,3 Å, com máximo de distribuição em 2,1 Å; a Figura(b), a camada estende-se de 1,5 – 2,4 Å, com máximo de distribuição em 1,95 Å e na Figura(c), a camada estende-se de 2,2 – 3,1 Å, com máximo de distribuição em 2,76 Å.



A primeira esfera de hidratação, para o pentaamminonitrocobalto(III), para cada um dos átomos possuem valores: para  $O_{(1)}$ , estende-se de 1,5 – 2,3 Å, com pico definido em 2,1 Å; para  $O_{(2)}$ , estende-se de 1,5 – 2,4 Å, com pico em 1,95 Å e para  $N_{(6)}$ , estende-se de 2,2 – 3,1 Å, com pico em 2,76 Å. Os valores obtidos para FDRP, sugerem a formação de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e os átomos mencionados.

A análise do tempo interação entre as moléculas de água no sistema, ou seja, o Tempo Médio de Residência (TMR), foram analisados mediante a contagem dos processos de troca de água entre a parte externa e interna da primeira camada de solvatação, de cada sistema como descrito nas Figura 10 e Figura 11.

Figura 10: Variação do número de moléculas de água na primeira esfera de solvatação nos Sítios  $O_{(1)}$ (a);  $O_{(2)}$ (b) e  $N_{(6)}$ (c) do pentaamminonitrocobalto(III), de  $r_{\min}$  1,5 Å e  $r_{\max}$  2,6 Å,  $r_{\min}$  1,9 Å e  $r_{\max}$  2,8 Å e  $r_{\min}$  2,3 Å e  $r_{\max}$  3,1 Å, respectivamente.

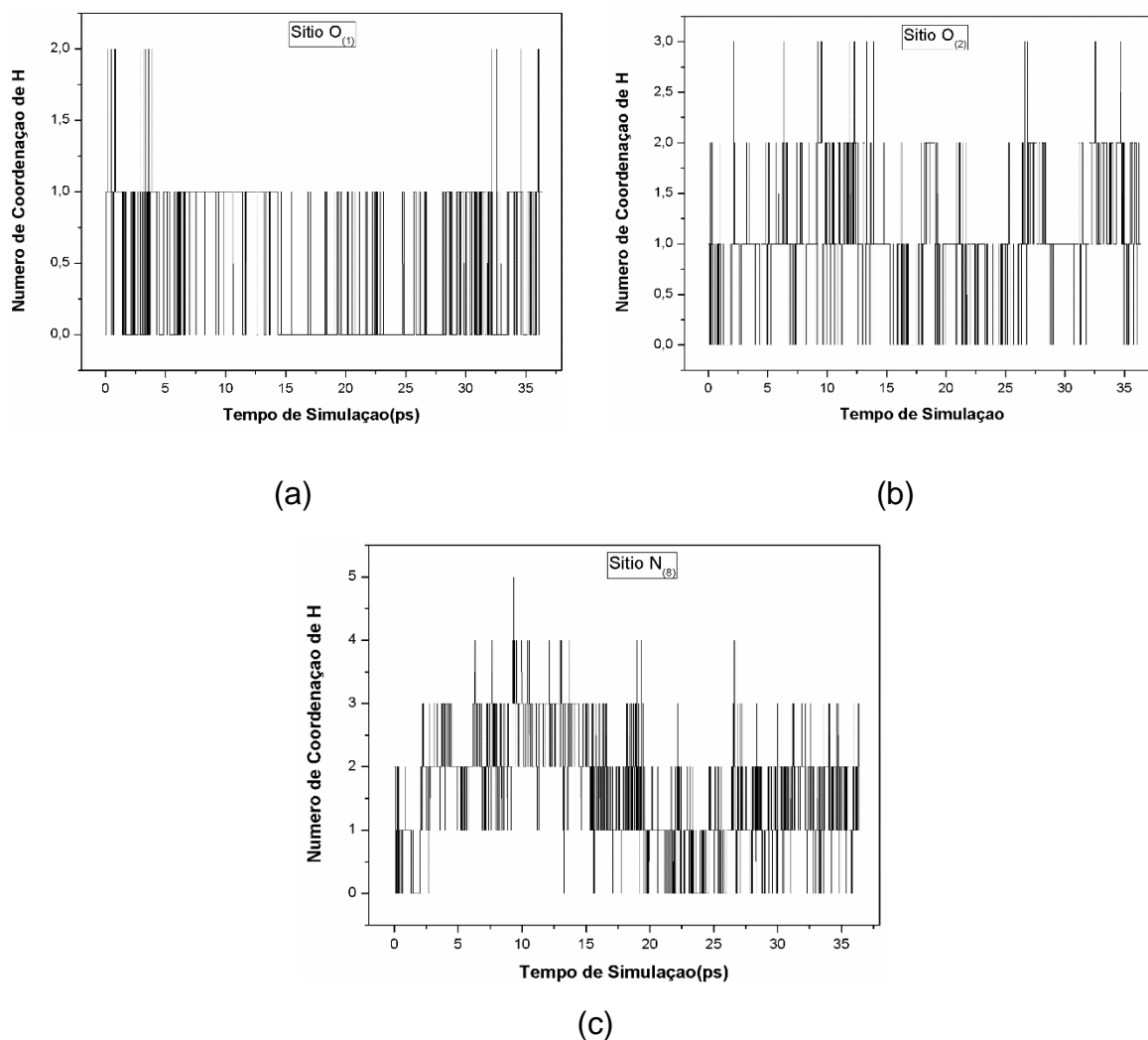




A Figura 8, mostra as variações dos números de moléculas de água, nas primeiras camadas de solvatação dos Sítio O<sub>(1)</sub>, Sítio O<sub>(2)</sub> e Sítio N<sub>(8)</sub>, Figuras 8(a), Figura 8(b) e Figura 8(c), respectivamente. O Sítio N<sub>(8)</sub>, apresenta um número maior de variações de moléculas nessa camada, que varia entre 2 e 3 moléculas de água.

A Figura 9, mostra as variações dos números de moléculas de água, nas primeiras camadas de solvatação dos Sítio O<sub>(1)</sub>, Sítio O<sub>(2)</sub> e Sítio N<sub>(8)</sub>, Figuras 9(a), Figura 9(b) e Figura 9(c), respectivamente. O Sítio N<sub>(8)</sub>, apresenta um número maior de variações de moléculas nessa camada, que varia entre 2 e 3 moléculas de água.

Figura 11: Variação do número de moléculas de água na primeira esfera de solvatação nos Sítios O<sub>(1)</sub>(a); O<sub>(2)</sub>(b) e N<sub>(6)</sub>(c) do pentaaminonitrocobalto(III), de  $r_{\min}$  1,5 Å e  $r_{\max}$  2,3 Å,  $r_{\min}$  1,5 Å e  $r_{\max}$  2,4 Å e  $r_{\min}$  2,2 Å e  $r_{\max}$  3,1 Å, respectivamente.



Na Tabela 4, temos uma comparação entre as distâncias de ligação entre as moléculas obtidas de forma teórica (B3LYP), descritas no artigo de F. A. Cotton e W.

T. Edwards(COTTON; EDWARDS, 1968) e os valores obtidos por meio da DMCP (PBE) . Nesse caso, ficam evidenciadas as semelhanças entre a medidas obtidas.

Tabela 4. Distâncias de ligação (Å) para o pentaaminonitrocobalto(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$  e pentaaminonitrocobalto(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$  referentes às moléculas em estado gasoso

Átomos	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$	
	B3LYP	PBE	B3LYP	PBE
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(3)}$	2,015	2,019	2,062	2,153
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(4)}$	2,013	2,021	2,020	2,026
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(5)}$	2,012	2,020	2,019	2,024
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(6)}$	2,029	2,082	1,973	1,949
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(7)}$	2,014	2,019	2,019	2,029
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(8)}$	-	-	2,021	2,027
$\text{Co}_{(24)} - \text{O}_{(1)}$	1,893	1,885	-	-
$\text{N}_{(6)} - \text{O}_{(1)}$	1,215	1,184	1,272	1,244
$\text{N}_{(6)} - \text{O}_{(2)}$	1,463	1,476	1,272	1,244

Na Tabela 5, comparamos as distâncias descritas por Ilaria Ciofini e Carlo Adamo(CIOFINI; ADAMO, 2001) que faz a simulação em vários solventes diferentes, mas quando comparados entre si e com os dados da simulação de DMCP, não notamos diferenças significativas nas estruturas das moléculas em questão.

Tabela 5. Distâncias de ligação (Å) para o pentaaminonitrocobalto(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$  e pentaaminonitrocobalto(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$  referentes às moléculas analisadas em água.

Átomos	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$	
	B3LYP	PBE	B3LYP	PBE
	Água	Água	Água	Água
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(3)}$	1,978	2,001	1,986	1,998
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(4)}$	1,974	1,990	1,981	1,991
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(5)}$	1,972	2,006	1,981	2,003
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(6)}$	1,973	1,983	1,964	2,000
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(7)}$	1,979	1,996	1,979	2,001
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(8)}$	-	-	1,980	1,928
$\text{Co}_{(24)} - \text{O}_{(1)}$	1,929	2,001	-	-
$\text{N}_{(6)} - \text{O}_{(1)}$	1,372	1,357	1,283	1,260
$\text{N}_{(6)} - \text{O}_{(2)}$	1,254	1,234	1,283	1,257

## 4.2.2. Ângulos Interatômicos

Os ângulos de ligação aqui analisadas correspondem àquelas entre os átomos da molécula de pentaaminonitritocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III). Os valores médios do pentaaminonitritocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III) com água em relação aos valores médios de pentaaminonitritocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III) no vácuo estão descritos na tabela abaixo, assim como desvios e diferenças percentuais.

Tabela 6: Ângulos de ligação da molécula do pentaaminonitritocobalto(III) na água em comparação com os ângulos de ligação pentaaminonitritocobalto(III) no vácuo.

Átomos	Ângulos de Ligação em Meio Aquoso (°)	Ângulos de Ligação no Vácuo (°)	Diferença % em Módulo
<b>Co<sub>(24)</sub> – O<sub>(1)</sub> – N<sub>(8)</sub></b>	118,822 ± 4,849	118,968 ± 4,718	0,122
<b>N<sub>(3)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(4)</sub></b>	90,371 ± 3,608	89,876 ± 3.530	0,550
<b>N<sub>(3)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(5)</sub></b>	174,357 ± 2,698	172,699 ± 3.430	0,959
<b>N<sub>(3)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(6)</sub></b>	89,978 ± 3,492	92,722 ± 3.859	2,959
<b>N<sub>(3)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(7)</sub></b>	89,233 ± 3,490	89,955 ± 3.559	0,803
<b>N<sub>(4)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(5)</sub></b>	89,233 ± 3,493	89,764 ± 3.607	0.590
<b>N<sub>(4)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(6)</sub></b>	90,805 ± 3,656	92,849 ± 4.041	1.100
<b>N<sub>(4)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(7)</sub></b>	174,749 ± 2,715	173,763 ± 3.165	0.567
<b>N<sub>(5)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(6)</sub></b>	91,328 ± 3,433	92,990 ± 4.058	1.786
<b>N<sub>(5)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(7)</sub></b>	92,117 ± 3,542	89,904 ± 3.580	2.473
<b>N<sub>(6)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(7)</sub></b>	91,121 ± 3,379	92,654 ± 4.085	1.654
<b>O<sub>(1)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(3)</sub></b>	88,359 ± 4,354	87,998 ± 4.899	0.409
<b>O<sub>(1)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(4)</sub></b>	91,703 ± 4,903	85,851 ± 4.654	6.816
<b>O<sub>(1)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(5)</sub></b>	89,536 ± 4,336	86,309 ± 4.868	3.739
<b>O<sub>(1)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(6)</sub></b>	173,978 ± 3,004	173,378 ± 3.158	0.346
<b>O<sub>(1)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(7)</sub></b>	86,221 ± 4,536	88,653 ± 4.876	2.743
<b>O<sub>(1)</sub> – N<sub>(8)</sub> – O<sub>(2)</sub></b>	112,237 ± 2,616	110,823 ± 2.959	1.276

Alguns ângulos formados pelos átomos N<sub>(3)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(6)</sub>, N<sub>(5)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(7)</sub>, O<sub>(1)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(4)</sub>, O<sub>(1)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(5)</sub> e O<sub>(1)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(7)</sub> sofrem variações significativas no processo de hidratação, os quais sofreram as seguintes variações 2,959, 2,473, 6,816, 3,739 e 2,743, para o ligante nitrito.

Tabela 7: Ângulos de ligação da molécula do pentaaminonitrocobalto(III) na água em comparação com os ângulos de ligação pentaaminonitrocobalto(III) no vácuo.

Átomos	Ângulos de Li- gação em Meio Aquoso (°)	Ângulos de Li- gação no Vácuo (°)	Diferença % em Módulo
<b>Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(8)</sub> – O<sub>(1)</sub></b>	119,448 ± 3,543	117,360 ± 3,335	1,778
<b>Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(8)</sub> – O<sub>(2)</sub></b>	119,270 ± 3,539	117,331 ± 3,337	1,652
<b>N<sub>(3)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(4)</sub></b>	90,630 ± 3,824	91,573 ± 3,928	1,029
<b>N<sub>(3)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(5)</sub></b>	89,503 ± 3,604	91,470 ± 4,302	2,150
<b>N<sub>(3)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(6)</sub></b>	175,323 ± 2,371	174,816 ± 2,700	0,289
<b>N<sub>(3)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(7)</sub></b>	89,872 ± 3,585	91,512 ± 4,179	1,792
<b>N<sub>(3)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(8)</sub></b>	90,896 ± 3,617	91,332 ± 4,137	0,477
<b>N<sub>(4)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(5)</sub></b>	90,788 ± 3,360	89,469 ± 3,715	1,473
<b>N<sub>(4)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(6)</sub></b>	89,221 ± 3,490	90,315 ± 3,737	1,210
<b>N<sub>(4)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(7)</sub></b>	175,011 ± 2,627	174,279 ± 3,019	0,419
<b>N<sub>(4)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(8)</sub></b>	90,609 ± 3,366	88,516 ± 3,497	2,364
<b>N<sub>(5)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(6)</sub></b>	89,990 ± 3,552	89,098 ± 3,542	1,001
<b>N<sub>(5)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(7)</sub></b>	89,680 ± 3,455	90,394 ± 3,680	0,789
<b>N<sub>(5)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(8)</sub></b>	174,929 ± 2,651	174,274 ± 3,099	0,375
<b>N<sub>(6)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(7)</sub></b>	90,305 ± 3,416	89,719 ± 3,741	0,653
<b>N<sub>(6)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(8)</sub></b>	89,623 ± 3,359	88,575 ± 3,401	1,183
<b>N<sub>(7)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(8)</sub></b>	88,977 ± 3,404	88,427 ± 3,460	0,622
<b>O<sub>(1)</sub> – N<sub>(8)</sub> – O<sub>(2)</sub></b>	120,937 ± 2,723	124,965 ± 2,804	3,223

Para o ligante nitro as maiores diferenças são observadas para as ligações Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(8)</sub> – O<sub>(1)</sub>, Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(8)</sub> – O<sub>(2)</sub>, N<sub>(3)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(5)</sub>, N<sub>(3)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(7)</sub>, N<sub>(4)</sub> – Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(8)</sub> e O<sub>(1)</sub> – N<sub>(8)</sub> – O<sub>(2)</sub> que sofreram as variações 1,778%, 1,652%, 2,150%, 1,792%, 2,364% e 3,223% que mostram uma grande influência das moléculas de água sobre as moléculas.

Tabela 8. Ângulos de ligação (Å) para o pentaaminonitrocobalto(III) [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>ONO]<sup>2+</sup> e pentaaminonitrocobalto(III) [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> referentes às moléculas em estado gasoso.

Átomos	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ONO] <sup>2+</sup>		[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	
	B3LYP	PBE	B3LYP	PBE
<b>Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(8)</sub> – O<sub>(1)</sub></b>	-	-	117,7	117,3
<b>Co<sub>(24)</sub> – N<sub>(8)</sub> – O<sub>(2)</sub></b>	117,3	118,9	-	-
<b>O<sub>(1)</sub> – N<sub>(8)</sub> – O<sub>(2)</sub></b>	112,5	110,8	124,4	124,9

Tabela 9. Distâncias de ligação (Å) para o pentaaminonitrocobalto(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$  e pentaaminonitrocobalto(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$  referentes às moléculas em água

Átomos	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$	
	B3LYP	PBE	B3LYP	PBE
	Água	Água	Água	Água
$\text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(8)} - \text{O}_{(1)}$	-	-	119,6	119,4
$\text{O}_{(1)} - \text{N}_{(8)} - \text{O}_{(2)}$	116,9	112,2	120,9	120,9

Nas Tabelas 8 e 9, comparou-se os valores obtidos na DMCP com os valores obtidos por Adamo e Ciofini (ADAMO;CIOFINI, 2011), no vácuo e em meio aquoso. Nota-se semelhanças entre as distâncias interatômicas e percebe-se também essa paridade para os ângulos interatômicos..

### 4.2.3. Ângulos Diedrais

Os valores médios dos ângulos diedrais analisados correspondentes às moléculas de pentaaminonitrocobalto(III) na água em comparação aos valores médios no vácuo, os quais são apresentados na Tabela 10. Desse modo, os valores médios dos ângulos diedrais do pentaaminonitrocobalto(III) com água em relação aos valores médios no vácuo estão descritos na Tabela 10, assim como desvios e diferenças percentuais.

Tabela 10: Valores médios dos ângulos diedrais da molécula do pentaaminonitrocobalto(III) na água em comparação com as distâncias de ligação pentaaminonitrocobalto(III) no vácuo.

Diedro	Átomos	Ângulos de Ligação em Meio Aquoso (°)	Ângulos de Ligação no Vácuo (°)	Diferença % em Módulo
D1	$\text{N}_{(8)} - \text{O}_{(1)} - \text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(3)}$	$61,450 \pm 88,760$	$-38,017 \pm 85,155$	38,132
D2	$\text{N}_{(8)} - \text{O}_{(1)} - \text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(4)}$	$21,482 \pm 50,627$	$-12,434 \pm 119,020$	42,116
D3	$\text{N}_{(8)} - \text{O}_{(1)} - \text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(5)}$	$-67,653 \pm 50,528$	$26,307 \pm 109,745$	-61,115
D4	$\text{N}_{(8)} - \text{O}_{(1)} - \text{Co}_{(24)} - \text{N}_{(7)}$	$-13,374 \pm 144,455$	$21,589 \pm 79,688$	-61,419
D5	$\text{O}_{(2)} - \text{N}_{(8)} - \text{O}_{(1)} - \text{Co}_{(24)}$	$-22,427 \pm 170,458$	$-10,386 \pm 171,256$	-53,688

Observando as Tabela 10 e 11 pode-se visualizar as diferenças entres os valores médios de alguns ângulos diedrais para as moléculas de pentaaminonitrocobalto(III) e pentaamminonitrocobalto(III).

Tabela 11: Valores médios dos ângulos diedrais da molécula do pentaaminonitrocobalto(III) na água em comparação com as distâncias de ligação pentaaminonitrocobalto(III) no vácuo.

Diedro	Átomos	Ângulos de Ligação em Meio Aquoso (Å)	Ângulos de Ligação no Vácuo (Å)	Diferença % em Módulo
D6	O <sub>(1)</sub> - N <sub>(6)</sub> - Co <sub>(24)</sub> - N <sub>(8)</sub>	-38,005 ± 32,518	74,661 ± 115,580	-96,449
D7	O <sub>(1)</sub> - N <sub>(6)</sub> - Co <sub>(24)</sub> - N <sub>(7)</sub>	-119,615 ± 52,002	-111,791 ± 45,111	6,541
D8	O <sub>(1)</sub> - N <sub>(6)</sub> - Co <sub>(24)</sub> - N <sub>(4)</sub>	52,591 ± 32,438	66,593 ± 41,228	26,623
D9	O <sub>(1)</sub> - N <sub>(6)</sub> - Co <sub>(24)</sub> - N <sub>(5)</sub>	101,459 ± 90,737	-22,904 ± 40,697	-77,425
D10	O <sub>(2)</sub> - N <sub>(6)</sub> - Co <sub>(24)</sub> - N <sub>(8)</sub>	100,831 ± 89,848	-23,019 ± 40,814	77,170
D11	O <sub>(2)</sub> - N <sub>(6)</sub> - Co <sub>(24)</sub> - N <sub>(7)</sub>	53,088 ± 32,695	66,732 ± 41,242	25,700
D12	O <sub>(2)</sub> - N <sub>(6)</sub> - Co <sub>(24)</sub> - N <sub>(4)</sub>	-120,098 ± 51,536	-112,334 ± 43,933	-6,464
D13	O <sub>(2)</sub> - N <sub>(6)</sub> - Co <sub>(24)</sub> - N <sub>(5)</sub>	-36,568 ± 32,407	74,564 ± 115,743	-103,905

Os principais efeitos da interação com a água ficam expressos para todos os diedros do ligante nitrito e para os diedros D6, D9, D10 e D13, para o ligante nitro, o que aparenta maior movimentação desses átomos em água.

### 4.3. LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

A ligação de hidrogênio é a mais importante de todas as interações intermoleculares, seu caráter predominantemente eletrostático, leva a uma importante flexibilização no comprimento e ângulo de ligação. Pode-se fazer um breve esboço da ligação de hidrogênio em uma interação  $X - H \cdots A$ . (STEINER, 2002).

Para interações desse tipo, existe um comprimento máximo para as interações entre  $H \cdots A$ , de 3,0 ou mesmo 3,2 Å, para serem consideradas ligações de hidrogênio. Quanto aos valores dos ângulos lineares de ligação  $X - H \cdots A$ , devem ser maior 90°, ou de forma mais conservadora, ângulos acima de 110°. (STEINER, 2002). Em relação ao tempo médio de vida da ligação de hidrogênio deve ser superior a 0,5 ps, para uma efetiva caracterização da ligação de hidrogênio.

Considerando o TMR das moléculas de água discutidos na seção anterior, foram analisadas as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os sítios N<sub>(8)</sub>, O<sub>(1)</sub> e O<sub>(2)</sub> do pentaaminonitrocobalto(III) e pentaaminonitritocobalto(III), respectivamente.

### 4.3.1. Sítio N<sub>(8)</sub> presente no pentaaminonitrocobalto(III)

O sítio N<sub>(8)</sub> foi analisado com seis átomos de hidrogênio, H<sub>(124)</sub>, H<sub>(129)</sub>, H<sub>(220)</sub>, H<sub>(221)</sub>, H<sub>(263)</sub> e H<sub>(288)</sub> de algumas moléculas de água que estiveram presentes na primeira camada de solvatação desse sítio. Dessa maneira, a distância média e desvio padrão, entre os átomos mencionados e o sítio referido, assim como os ângulos médios e desvio padrão, das ligações de hidrogênio, são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores médios das distâncias entre o átomo N<sub>(8)</sub> do pentaaminonitrocobalto(III) e os átomos H<sub>(124)</sub>, H<sub>(129)</sub>, H<sub>(220)</sub>, H<sub>(221)</sub>, H<sub>(263)</sub> e H<sub>(288)</sub> de diversas moléculas de água, e dos ângulos N<sub>(8)</sub>-H<sub>(124)</sub>água ... O<sub>(3)</sub>água, N<sub>(8)</sub>-H<sub>(129)</sub>água ... O<sub>(5)</sub>água, N<sub>(8)</sub>-H<sub>(220)</sub>água ... O<sub>(51)</sub>água, N<sub>(8)</sub>-H<sub>(221)</sub>água ... O<sub>(51)</sub>água, N<sub>(8)</sub>-H<sub>(263)</sub>água ... O<sub>(72)</sub>água e N<sub>(8)</sub>-H<sub>(288)</sub>água ... O<sub>(85)</sub>água de diversas moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão.

Parâmetros Geométricos		Valores Obtidos
Átomos	Ligação	Distâncias Interatômicas e Desvio Padrão(A)
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(124)</sub> água	2,930 ± 0,145
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(129)</sub> água	2,921 ± 0,128
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(220)</sub> água	2,854 ± 0,154
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(221)</sub> água	2,760 ± 0,177
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(263)</sub> água	2,859 ± 0,144
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(288)</sub> água	2,807 ± 0,174
Átomos	Ligações	Ângulos Interatômicos(°)
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(124)</sub> água ... O <sub>(3)</sub> água	98,691 ± 13,883
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(129)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água	162,225 ± 9,796
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(220)</sub> água ... O <sub>(51)</sub> água	152,906 ± 13,782
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(221)</sub> água ... O <sub>(51)</sub> água	147,857 ± 12,150
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(263)</sub> água ... O <sub>(72)</sub> água	149,598 ± 14,140
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(288)</sub> água ... O <sub>(85)</sub> água	142,709 ± 13,443

Verifica-se que cinco das moléculas de água que frequentaram a primeira camada de solvatação do sítio N<sub>(8)</sub>, apresentaram condições favoráveis a formação de ligações de hidrogênio, descritas na tabela acima. As interações N<sub>(8)</sub> ... H<sub>(124)</sub>água, N<sub>(8)</sub> ... H<sub>(129)</sub>água, N<sub>(8)</sub> ... H<sub>(220)</sub>água, N<sub>(8)</sub> ... H<sub>(221)</sub>água, N<sub>(8)</sub> ... H<sub>(263)</sub>água e N<sub>(8)</sub> ... H<sub>(288)</sub>água, ocorreram durante 1,705 ps, 5,250 ps, 1,086 ps, 9,113 ps, 11,299 ps, 1,766 ps e 11,889 ps, com frequência de troca de 49,114, 20,49, 83, 29 e 120 vezes, respectivamente.

Os hidrogênios 262 e 263, foram os átomos que estiveram por um tempo maior na primeira camada de solvatação, 11,299 ps e 11,889 ps, respectivamente, equivalente a cerca de 30% do tempo total de simulação, de 36,414 ps.

#### 4.3.2. Sítio O<sub>(1)</sub> presente no pentaaminonitrocobalto(III)

O sítio O<sub>(1)</sub> foi analisado com cinco átomos de hidrogênio, H<sub>(220)</sub>, H<sub>(221)</sub>, H<sub>(262)</sub>, H<sub>(263)</sub> e H<sub>(288)</sub> de algumas moléculas de água que estiveram presentes na primeira camada de solvatação desse sítio. Com isso, a distância média e desvio padrão, entre os átomos mencionados e o sítio referido, assim como os ângulos médios e desvio padrão, das ligações de hidrogênio, são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores médios das distâncias entre o átomo O<sub>(1)</sub> do pentaaminonitrocobalto(III) e os átomos H<sub>(220)</sub>, H<sub>(221)</sub>, H<sub>(262)</sub>, H<sub>(263)</sub> e H<sub>(288)</sub> de diversas moléculas de água, e dos ângulos O<sub>(1)</sub> - H<sub>(220)</sub>água ... O<sub>(51)</sub>água, O<sub>(1)</sub> - H<sub>(221)</sub>água ... O<sub>(51)</sub>água, O<sub>(1)</sub> - H<sub>(262)</sub>água ... O<sub>(72)</sub>água, O<sub>(1)</sub> - H<sub>(263)</sub>água ... O<sub>(72)</sub>água, O<sub>(1)</sub> - H<sub>(288)</sub>água ... O<sub>(85)</sub>água, de diversas moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão.

Parâmetros Geométricos		Valores Obtidos
Átomos	Ligação	Distâncias Interatômicas e Desvio Padrão(A)
	O <sub>(1)</sub> ... H <sub>(220)</sub> água	2,028 ± 0,166
	O <sub>(1)</sub> ... H <sub>(221)</sub> água	1,991 ± 0,160
	O <sub>(1)</sub> ... H <sub>(262)</sub> água	2,087 ± 0,143
	O <sub>(1)</sub> ... H <sub>(263)</sub> água	2,069 ± 0,125
	O <sub>(1)</sub> ... H <sub>(288)</sub> água	2,125 ± 0,135
Átomos	Ligações	Ângulos Interatômicos(°)
	O <sub>(1)</sub> - H <sub>(220)</sub> água ... O <sub>(51)</sub> água	154,017 ± 14,798
	O <sub>(1)</sub> - H <sub>(221)</sub> água ... O <sub>(51)</sub> água	156,706 ± 12,734
	O <sub>(1)</sub> - H <sub>(262)</sub> água ... O <sub>(72)</sub> água	150,153 ± 15,473
	O <sub>(1)</sub> - H <sub>(263)</sub> água ... O <sub>(72)</sub> água	155,074 ± 11,723
	O <sub>(1)</sub> - H <sub>(288)</sub> água ... O <sub>(85)</sub> água	142,458 ± 14,152

Verifica-se que três das moléculas de água que frequentaram a primeira camada de solvatação do sítio N<sub>(8)</sub>, apresentaram condições favoráveis à formação de ligações de hidrogênio, descritas na tabela acima. As interações O<sub>(1)</sub> ... H<sub>(220)</sub>água, O<sub>(1)</sub> ... H<sub>(221)</sub>água, O<sub>(1)</sub> ... H<sub>(262)</sub>água, O<sub>(1)</sub> ... H<sub>(263)</sub>água e O<sub>(1)</sub> ... H<sub>(288)</sub>água, ocorreram durante



1,583 ps, 8,766 ps, 0,968 ps, 1,945 os e 2,705 ps, com frequência de troca de 18, 64, 20, 23 e 78 vezes, respectivamente.

### 4.3.3. Sítio O<sub>(2)</sub> presente no pentaaminonitrocobalto(III)

O sítio O<sub>(2)</sub> foi analisado com quatro átomos de hidrogênio, H<sub>(129)</sub>, H<sub>(130)</sub>, H<sub>(262)</sub> e H<sub>(288)</sub> de algumas moléculas de água que estiveram presentes na primeira camada de solvatação desse. Nesse contexto, a distância média e desvio padrão, entre os átomos mencionados e o sítio referido, assim como os ângulos médios e desvio padrão, das ligações de hidrogênio, são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Valores médios das distâncias entre o átomo O<sub>(2)</sub> do pentaaminonitrocobalto(III) e os átomos H<sub>(129)</sub>, H<sub>(130)</sub>, H<sub>(262)</sub>, e H<sub>(288)</sub> de diversas moléculas de água, e dos ângulos O<sub>(2)</sub> - H<sub>(129)</sub>água ... O<sub>(5)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(130)</sub>água ... O<sub>(6)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(262)</sub>água ... O<sub>(72)</sub>água e O<sub>(2)</sub> - H<sub>(288)</sub>água ... O<sub>(85)</sub>água, de diversas moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão.

Parâmetros Geométricos		Valores Obtidos
Átomos	Ligação	Distâncias Interatômicas e Desvio Padrão(A)
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(129)</sub> água	1,995 ± 0,176
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(130)</sub> água	2,261 ± 0,110
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(262)</sub> água	2,021 ± 0,182
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(288)</sub> água	2,129 ± 0,174
Átomos	Ligações	Ângulos Interatômicos(°)
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(129)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água	152,060 ± 13,433
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(130)</sub> água ... O <sub>(6)</sub> água	125,648 ± 15,034
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(262)</sub> água ... O <sub>(72)</sub> água	158,079 ± 11,711
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(288)</sub> água ... O <sub>(85)</sub> água	153,844 ± 13,320

Averigua-se que cinco das moléculas que frequentaram a primeira camada de solvatação do sítio O<sub>(8)</sub>, apresentaram condições favoráveis à formação de ligações de hidrogênio, descritas na Tabela acima. As interações O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(129)</sub>água, O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(130)</sub>água, O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(262)</sub>água e O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(288)</sub>água, ocorreram durante 9,189 ps, 0,684 ps, 10,946 ps e 9,739 ps, com frequência de troca de 47, 21, 59 e 111 vezes, respectivamente.

#### 4.3.4. Sítio N<sub>(8)</sub> presente no pentaaminonitritocobalto(III)

O sítio N<sub>(8)</sub> foi analisado com onze átomos de hidrogênio, H<sub>(128)</sub>, H<sub>(129)</sub>, H<sub>(135)</sub>, H<sub>(136)</sub>, H<sub>(147)</sub>, H<sub>(148)</sub>, H<sub>(148)</sub>, H<sub>(149)</sub>, H<sub>(185)</sub>, H<sub>(196)</sub>, H<sub>(212)</sub> e H<sub>(228)</sub> de algumas moléculas de água que estiveram presentes na primeira camada de solvatação desse sítio. Com isso, a distância média e desvio padrão, entre os átomos mencionados e o sítio referido, assim como os ângulos médios e desvio padrão, das ligações de hidrogênio, são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15. Valores médios das distâncias entre o átomo N<sub>(8)</sub> do pentaaminonitritocobalto(III) e os átomos H<sub>(128)</sub>, H<sub>(129)</sub>, H<sub>(135)</sub>, H<sub>(136)</sub>, H<sub>(147)</sub>, H<sub>(148)</sub>, H<sub>(149)</sub>, H<sub>(185)</sub>, H<sub>(196)</sub>, H<sub>(212)</sub> e H<sub>(228)</sub> de diversas moléculas de água, e dos ângulos N<sub>(8)</sub> - H<sub>(128)</sub>água ... O<sub>(5)</sub>água, N<sub>(8)</sub> - H<sub>(129)</sub>água ... O<sub>(5)</sub>água, N<sub>(8)</sub> - H<sub>(135)</sub>água ... O<sub>(8)</sub>água, N<sub>(8)</sub> - H<sub>(136)</sub>água ... O<sub>(9)</sub>água, N<sub>(8)</sub> - H<sub>(147)</sub>água ... O<sub>(14)</sub>água, N<sub>(8)</sub> - H<sub>(148)</sub>água ... O<sub>(15)</sub>água, N<sub>(8)</sub> - H<sub>(149)</sub>água ... O<sub>(15)</sub>água, N<sub>(8)</sub> - H<sub>(185)</sub>água ... O<sub>(33)</sub>água, N<sub>(8)</sub> - H<sub>(196)</sub>água ... O<sub>(39)</sub>água, N<sub>(8)</sub> - H<sub>(212)</sub>água ... O<sub>(47)</sub>água e N<sub>(8)</sub> - H<sub>(228)</sub>água ... O<sub>(55)</sub>água de diversas moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão.

Parâmetros Geométricos		Valores Obtidos
Átomos	Ligação	Distâncias Interatômicas e Desvio Padrão(A)
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(128)</sub> água	2,803 ± 0,182
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(129)</sub> água	2,761 ± 0,211
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(135)</sub> água	2,803 ± 0,195
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(136)</sub> água	2,896 ± 0,166
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(147)</sub> água	2,726 ± 0,171
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(148)</sub> água	2,941 ± 0,128
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(149)</sub> água	2,972 ± 0,102
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(185)</sub> água	2,964 ± 0,126
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(196)</sub> água	2,897 ± 0,167
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(212)</sub> água	2,815 ± 0,189
	N <sub>(8)</sub> ... H <sub>(228)</sub> água	2,849 ± 0,163
Átomos	Ligações	Ângulos Interatômicos(°)
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(128)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água	151,132 ± 18,952
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(129)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água	106,783 ± 18,008
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(135)</sub> água ... O <sub>(8)</sub> água	145,122 ± 14,593
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(136)</sub> água ... O <sub>(9)</sub> água	112,186 ± 21,744
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(147)</sub> água ... O <sub>(14)</sub> água	149,830 ± 13,593
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(148)</sub> água ... O <sub>(15)</sub> água	117,069 ± 11,734
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(149)</sub> água ... O <sub>(15)</sub> água	107,226 ± 10,609
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(185)</sub> água ... O <sub>(33)</sub> água	83,046 ± 6,633
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(196)</sub> água ... O <sub>(39)</sub> água	123,990 ± 14,548
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(212)</sub> água ... O <sub>(47)</sub> água	144,964 ± 18,787
	N <sub>(8)</sub> - H <sub>(228)</sub> água ... O <sub>(55)</sub> água	151,373 ± 10,733

Percebe-se que 9 das moléculas de água que frequentaram a primeira camada de solvatação do sítio  $N_{(8)}$ , apresentaram condições favoráveis à formação de ligações de hidrogênio, descritas na tabela acima. As interações  $N_{(8)} \dots H_{(128)}\text{água}$ ,  $N_{(8)} \dots H_{(129)}\text{água}$ ,  $N_{(8)} \dots H_{(135)}\text{água}$ ,  $N_{(8)} \dots H_{(136)}\text{água}$ ,  $N_{(8)} \dots H_{(147)}\text{água}$ ,  $N_{(8)} \dots H_{(148)}\text{água}$ ,  $N_{(8)} \dots H_{(149)}\text{água}$ ,  $N_{(8)} \dots H_{(185)}\text{água}$ ,  $N_{(8)} \dots H_{(196)}\text{água}$ ,  $N_{(8)} \dots H_{(212)}\text{água}$  e  $N_{(8)} \dots H_{(228)}\text{água}$ , ocorreram durante 3,774 ps, 5,550 ps, 3,662 ps, 2,679 ps, 24,799 ps, 1,908 ps, 0,666 ps, 0,512 ps, 1,860 ps, 7,780 ps, e 5,622 ps, com frequência de troca de 36, 85, 54, 69, 80, 56, 28, 20, 46, 110 e 75 vezes, respectivamente.

O hidrogênio 147 permanece por um tempo relativamente grande, na primeira camada de solvatação, correspondente a 68% do tempo total de simulação que foi de 36,404 ps.

#### **4.3.5. Sítio $O_{(1)}$ presente no pentaaminonitritocobalto(III)**

O sítio  $O_{(1)}$  foi analisado com cinco átomos de hidrogênio,  $H_{(124)}$ ,  $H_{(128)}$ ,  $H_{(135)}$ ,  $H_{(136)}$  e  $H_{(147)}$  de algumas moléculas de água que estiveram presentes na primeira camada de solvatação desse. Dessa forma, a distância média e desvio padrão, entre os átomos mencionados e o sítio referido, bem como os ângulos médios e desvio padrão, das ligações de hidrogênio, são mostrados na Tabela 16.

Nota-se que quatro das moléculas que frequentaram a primeira camada de solvatação do sítio  $O_{(1)}$ , apresentaram condições favoráveis a formação de ligações de hidrogênio, descritas na tabela acima. As interações  $O_{(1)} \dots H_{(124)}\text{água}$ ,  $O_{(1)} \dots H_{(128)}\text{água}$ ,  $O_{(1)} \dots H_{(135)}\text{água}$ ,  $O_{(1)} \dots H_{(136)}\text{água}$  e  $O_{(1)} \dots H_{(147)}\text{água}$ , ocorreram durante 0,826 ps, 3,582 ps, 1,135 ps, 0,674 ps e 15,467 ps, com frequência de troca de 11, 9, 31, 17 e 245 vezes, respectivamente.

O maior tempo de permanência na primeira camada de solvatação para o sítio  $O_{(1)}$  corresponde ao hidrogênio 147, esse tempo de permanência equivale a 42% do tempo total de residência, porém com frequência de troca relativamente grande. Apesar de não possuir um tempo de residência elevado, o hidrogênio 128 apresenta baixa frequência de troca, apenas 9 vezes.

Tabela 16. Valores médios das distâncias entre o átomo O<sub>(1)</sub> do pentaaminonitritocobalto(III) e os átomos H<sub>(128)</sub>, H<sub>(129)</sub>, H<sub>(135)</sub>, H<sub>(136)</sub> e H<sub>(147)</sub> de diversas moléculas de água, e dos ângulos O<sub>(1)</sub> - H<sub>(128)</sub>água ... O<sub>(5)</sub>água, O<sub>(1)</sub> - H<sub>(129)</sub>água ... O<sub>(5)</sub>água, O<sub>(1)</sub> - H<sub>(135)</sub>água ... O<sub>(8)</sub>água, O<sub>(1)</sub> - H<sub>(136)</sub>água ... O<sub>(9)</sub>água, O<sub>(1)</sub> - H<sub>(147)</sub>água ... O<sub>(14)</sub>água, de diversas moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão.

Parâmetros Geométricos		Valores Obtidos
Átomos	Ligação	Distâncias Interatômicas e Desvio Padrão(A)
	O <sub>(1)</sub> ... H <sub>(128)</sub> água	2,121 ± 0,222
	O <sub>(1)</sub> ... H <sub>(129)</sub> água	2,307 ± 0,219
	O <sub>(1)</sub> ... H <sub>(135)</sub> água	2,418 ± 0,143
	O <sub>(1)</sub> ... H <sub>(136)</sub> água	2,299 ± 0,285
	O <sub>(1)</sub> ... H <sub>(147)</sub> água	2,330 ± 0,196
Átomos	Ligações	Ângulos Interatômicos(°)
	O <sub>(1)</sub> - H <sub>(128)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água	155,585 ± 13,626
	O <sub>(1)</sub> - H <sub>(129)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água	130,891 ± 17,950
	O <sub>(1)</sub> - H <sub>(135)</sub> água ... O <sub>(8)</sub> água	126,896 ± 14,987
	O <sub>(1)</sub> - H <sub>(136)</sub> água ... O <sub>(9)</sub> água	132,467 ± 22,998
	O <sub>(1)</sub> - H <sub>(147)</sub> água ... O <sub>(14)</sub> água	138,588 ± 15,999

#### 4.3.6. Sítio O<sub>(2)</sub> presente no pentaaminonitritocobalto(III)

O sítio O<sub>(2)</sub> foi analisado com onze átomos de hidrogênio, H<sub>(128)</sub>, H<sub>(129)</sub>, H<sub>(135)</sub>, H<sub>(136)</sub>, H<sub>(146)</sub>, H<sub>(147)</sub>, H<sub>(149)</sub>, H<sub>(152)</sub>, H<sub>(196)</sub>, H<sub>(212)</sub> e H<sub>(228)</sub> de algumas moléculas de água que estiveram presentes na primeira camada de solvatação desse sítio. A distância média e desvio padrão, entre os átomos mencionados e o sítio referido, bem como os ângulos médios e desvio padrão, das ligações de hidrogênio, são mostrados na Tabela 17.

Constata-se que nove das moléculas que frequentaram a primeira camada de solvatação do sítio O<sub>(2)</sub>, apresentaram condições favoráveis a formação de ligações de hidrogênio, descritas na tabela acima. As interações O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(128)</sub>água, O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(129)</sub>água, O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(135)</sub>água, O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(136)</sub>água, O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(146)</sub>água, O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(147)</sub>água, O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(149)</sub>água, O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(152)</sub>água, O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(196)</sub>água, O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(212)</sub>água e O<sub>(2)</sub> ... H<sub>(228)</sub>água, ocorreram durante 2,421 ps, 3,212 ps, 5,139 ps, 1,292 ps, 0,528 ps, 20,380 ps, 0,887 ps, 0,703

ps, 6,053 ps, 12,307 os e 6,975 ps, com frequência de troca de 42, 71, 42, 37, 28, 294, 24, 34, 101, 146, 102 vezes, respectivamente.

Tabela 17. Valores médios das distâncias entre o átomo O<sub>(2)</sub> do pentaaminonitrocobalto(III) e os átomos H<sub>(128)</sub>, H<sub>(129)</sub>, H<sub>(135)</sub>, H<sub>(136)</sub>, H<sub>(146)</sub>, H<sub>(147)</sub>, H<sub>(149)</sub>, H<sub>(152)</sub>, H<sub>(196)</sub>, H<sub>(212)</sub>, H<sub>(228)</sub> de diversas moléculas de água, e dos ângulos O<sub>(2)</sub> - H<sub>(128)</sub>água ... O<sub>(5)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(129)</sub>água ... O<sub>(5)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(135)</sub>água ... O<sub>(8)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(136)</sub>água ... O<sub>(9)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(146)</sub>água ... O<sub>(14)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(147)</sub>água ... O<sub>(14)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(149)</sub>água ... O<sub>(15)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(152)</sub>água ... O<sub>(17)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(196)</sub>água ... O<sub>(39)</sub>água, O<sub>(2)</sub> - H<sub>(212)</sub>água ... O<sub>(47)</sub>água e O<sub>(2)</sub> - H<sub>(228)</sub>água ... O<sub>(47)</sub>água, de diversas moléculas de água, com seus respectivos desvios padrão

Parâmetros Geométricos		Valores Obtidos
Átomos	Ligação	Distâncias Interatômicas e Desvio Padrão(A)
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(128)</sub> água	2,549 ± 0,175
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(129)</sub> água	2,582 ± 0,172
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(135)</sub> água	2,286 ± 0,242
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(136)</sub> água	2,579 ± 0,178
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(146)</sub> água	2,679 ± 0,114
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(147)</sub> água	2,238 ± 0,237
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(149)</sub> água	2,614 ± 0,132
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(152)</sub> água	2,652 ± 0,115
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(196)</sub> água	2,470 ± 0,240
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(212)</sub> água	2,287 ± 0,253
	O <sub>(2)</sub> ... H <sub>(228)</sub> água	2,161 ± 0,203
Átomos	Ligações	Ângulos Interatômicos(º)
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(128)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água	138,091 ± 14,136
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(129)</sub> água ... O <sub>(5)</sub> água	134,468 ± 19,795
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(135)</sub> água ... O <sub>(8)</sub> água	153,983 ± 15,856
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(136)</sub> água ... O <sub>(9)</sub> água	133,933 ± 16,173
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(146)</sub> água ... O <sub>(14)</sub> água	95,260 ± 11,30
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(147)</sub> água ... O <sub>(14)</sub> água	150,423 ± 15,642
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(149)</sub> água ... O <sub>(15)</sub> água	118,834 ± 10,673
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(152)</sub> água ... O <sub>(17)</sub> água	110,548 ± 7,962
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(196)</sub> água ... O <sub>(39)</sub> água	124,288 ± 19,735
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(212)</sub> água ... O <sub>(47)</sub> água	145,543 ± 18,828
	O <sub>(2)</sub> - H <sub>(228)</sub> água ... O <sub>(47)</sub> água	70,052 ± 13,594

Nota-se no hidrogênio 147, um tempo elevado de permanência na primeira camada de solvatação do sítio  $O_{(2)}$ , equivalente a 56% do tempo total de simulação. Contudo, a frequência de troca bastante elevada, faz com que o tempo médio seja de 0,069 ps.

#### 4.4. ESTADOS DE TRANSIÇÃO

A Teoria do Estado de transição desenvolvida por Henry Eyring e Michael Polanyi em 1935, contribuiu de maneira significativa para a interpretação do comportamento estudado em diversas reações químicas. Para isso, assume uma condição especial de quase equilíbrio entre o complexo ativado e os reagentes. Esses complexos ativados ficam evidenciados no pico das curvas apresentadas na Figura 12 e na Figura 13.

É importante observar que durante a formação desses complexos as distâncias entre os átomos das moléculas  $O_{(1)} - Co_{(24)}$ , tanto no vácuo, quanto na água, tornam-se maiores e mais fracas, enquanto as novas ligações vão sendo formadas entre os átomos  $N_{(8)} - Co_{(24)}$ .

Os picos de energia das curvas descritos nas figuras 10 e 12, constituem a parte mais importante do mecanismo da reação, já que qualquer distorção adicional provoca a formação de novos produtos da reação como os mostrados na Figura 11. Isso acontece, porque uma vez atingido o estado de transição é possível que esse arranjo de moléculas possa ser revertido, porém, após ultrapassada essa condição não pode ser revertida.

A posição de menor valor de energia em que se encontram os reagentes e produtos é separada por uma barreira de energia que precisa ser vencida pela energia cinética das moléculas em colisão. No vácuo e na água a diferença de energia entre as moléculas do pentaaminonitritocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III), são respectivamente, 36,337 kJ/mol e 37,787 kJ/mol.

A Tabela 18 mostra os resultados da simulação do mecanismo de isomerização do pentaaminonitritocobalto(III) no vácuo com os respectivos valores da variável coletiva, energia livre, parâmetros geométricos, distâncias e ângulos interatômicos para as estruturas de transição, reagente e produtos.

A primeira coluna da Tabela 18 mostra a variável coletiva usada, a qual corresponde à diferença entre as distâncias interatômicas,  $O_{(1)}-Co_{(24)}$  e  $N_{(8)}-Co_{(24)}$ . A quinta coluna da Tabela mostra a energia livre obtida para cada estado de transição, além das energias livres para o reagente e produtos. Os ângulos interatômicos I e II correspondem aos ângulos formados entre os átomos,  $Co_{(24)}-O_{(1)}-N_{(8)}$  e  $O_{(1)}-N_{(8)}-O_{(2)}$ , no vácuo.

Tabela 18. Valores da variável coletiva, energia livre e parâmetros geométricos para simulação do mecanismo de isomerização do pentaaminonitrocobalto(III) no vácuo.

Frame	Variável Coletiva (A)	Distâncias Interatômicas (Å)		Energia Livre(kJ/mol)	Ângulos Interatômicos (°)		Ângulo Diedral (°)
		$O_{(1)}-Co_{(24)}$	$N_{(8)}-Co_{(24)}$		I	II	
7	-0,437	1,071	1,509	-20,465	110,896	111,246	168,592
53	-0,050	1,307	1,257	-9,694	77,686	114,032	-157,215
106	0,443	1,479	1,036	-56,802	37,462	122,622	-178,711
155	0,843	1,909	1,066	-12,718	16,773	109,239	-176,446
228	1,412	2,382	0,967	-44,101	19,555	116,532	-164,910

As estruturas de transição, correspondentes aos frames 53 e 155, ajudam a descrever a interconversão dos compostos. Para a análise do mecanismo da reação levou-se em consideração a estrutura de transição correspondente ao frame 53, correspondente ao ponto de energia  $\mathcal{E}_2$ , presente na Figura 12. O reagente corresponde ao frame 7 e os produtos aos frames 106 e 208 presentes na Tabela 18.

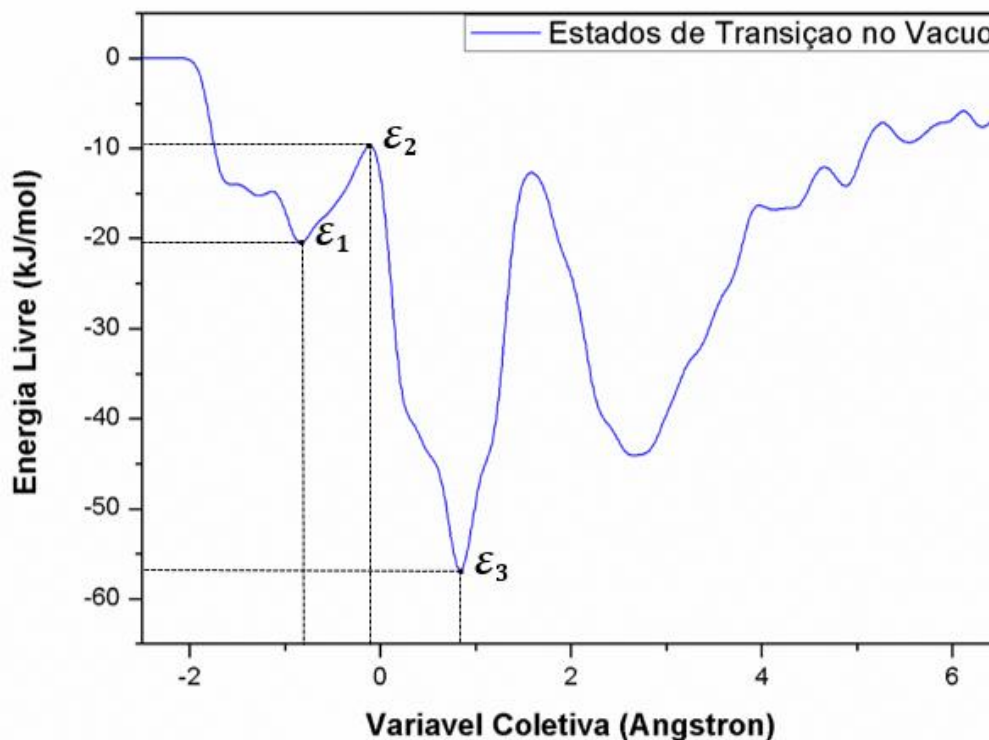
Na Figura 12, as energias  $\mathcal{E}_1$ ,  $\mathcal{E}_2$  e  $\mathcal{E}_3$  representam as energias livres para o reagente, para o primeiro produto e para o primeiro estado de transição, respectivamente. O ponto de energia  $\mathcal{E}_1$  corresponde ao pentaaminonitrocobalto(III) e o ponto de energia  $\mathcal{E}_3$  corresponde ao pentaaminonitrocobalto(III).

Comparando-se a energias  $\mathcal{E}_1$  com a energia  $\mathcal{E}_3$ , nota-se um menor valor para a energia  $\mathcal{E}_3$ , portanto, o pentaaminonitrocobalto(III) apresenta-se mais estável. Por meio da Figura 12 também foi possível calcular a energia de ativação para a reação, dada pela diferença entre as energias  $\mathcal{E}_1$  e  $\mathcal{E}_2$ , essa diferença resulta no valor de 10,771 kJ/mol.

A observação da Figura 12 possibilita o cálculo da barreira de energia existente entre os complexos. Determina-se seu valor pela diferença entre as energias  $\mathcal{E}_1$  e  $\mathcal{E}_3$

e seu valor é 47,108 kJ/mol. Esse valor elevado para a barreira de energia mostra que a reação ocorre de maneira espontânea do pentaaminonitritocobalto(III) para o pentaaminonitrocobalto(III).

Figura 12. Energia livre em função da variável coletiva para a simulação do pentaaminonitritocobalto(III) no vácuo.



Comparando-se a energia de ativação dos compostos com a barreira de energia para a interconversão dos compostos, verifica-se a razão pela qual a reação ocorre de maneira natural, do composto pentaaminonitritocobalto(III) para o composto pentaaminonitrocobalto(III).

A simulação da interconversão dos compostos também foi feita em meio aquoso. Os valores obtidos dessa simulação são descritos na Tabela 19. Essa tabela mostra os valores da variável coletiva, da energia livre e parâmetros geométricos, como distâncias e ângulos interatômicos, para a simulação do mecanismo de isomerização do pentaaminonitritocobalto(III) na água.

Os valores descritos na Tabela 19 foram obtidos a partir da metadinâmica, em que a variável coletiva corresponde à diferença entre as distâncias interatômicas,  $O_{(1)} - Co_{(24)}$  e  $N_{(8)} - Co_{(24)}$ . Na tabela abaixo os ângulos interatômicos I e II correspondem aos ângulos formados entre os átomos respectivamente,  $Co_{(24)} - O_{(1)} - N_{(8)}$  e  $O_{(1)} - N_{(8)} - O_{(2)}$ .



Nela são destacados todos os estados de transição, o produto e produtos encontrados após a simulação. Para descrever o mecanismo de isomerização dos compostos na água utilizou-se os valores de energia relativos aos frames 51, 63 e 88, respectivamente. O frame 51 corresponde ao pentaaminonitritocobalto(III) e o frame 88 corresponde ao pentaaminonitrocobalto(III).

Tabela 19. Valores da variável coletiva, energia livre e parâmetros geométricos para simulação do mecanismo de isomerização do pentaaminonitritocobalto(III) na água.

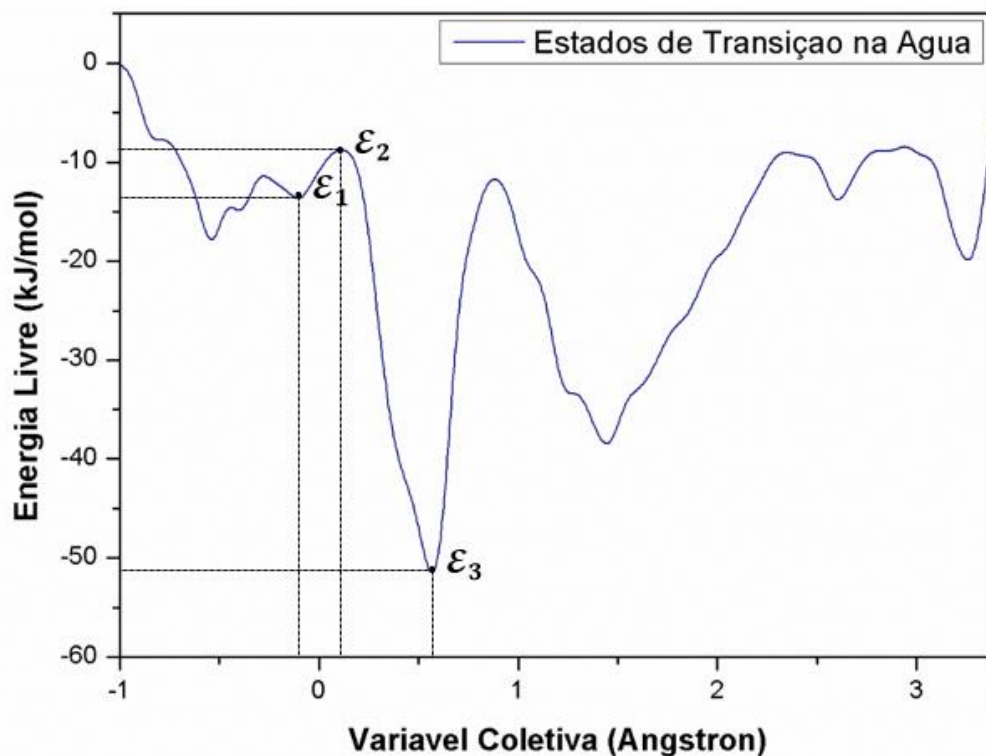
Frame	Variável Coletiva (A)	Distâncias Interatômicas (A)		Energia Livre (kJ/mol)	Ângulos Interatômicos (°)		Ângulo Diedral (°)
		O <sub>(1)</sub> -Co <sub>(24)</sub>	N <sub>(8)</sub> -Co <sub>(24)</sub>		I	II	
24	-0,539	1,985	2,515	-17,813	97,711	108,830	170,380
51	-0,105	2,398	2,497	-13,645	79,186	112,982	176,317
63	0,111	2,794	2,692	-8,796	71,910	116,105	-156,687
88	0,566	2,461	1,901	-51,432	49,166	126,370	170,235
105	0,878	2,683	1,820	-11,755	34,914	117,992	177,638
146	1,444	3,407	1,905	-38,486	14,701	103,404	-171,741
203	2,344	4,141	1,801	-9,026	15,166	81,759	167,934
219	2,608	4,433	1,833	-13,778	14,139	72,087	169,410
258	3,259	4,996	1,754	-19,858	5,459	38,700	172,214

Na Figura 13 destaca-se o reagente, frame 51, o primeiro estado de transição, frame 63, e o primeiro produto para a reação, frame 88, dados pelas energias  $\mathcal{E}_1$ ,  $\mathcal{E}_2$  e  $\mathcal{E}_3$ , respectivamente. Os demais estados de transição encontrados equivalem aos frames 105, 203 e 258. Já os frames 146 e 219 representam dois novos produtos formados na simulação.

Assim como no vácuo as energias  $\mathcal{E}_1$  e  $\mathcal{E}_3$  correspondem aos compostos pentaaminonitritocobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III), respectivamente. Também em meio aquoso o pentaaminonitrocobalto(III) apresenta-se mais estável uma vez que  $\mathcal{E}_3$  é menor que  $\mathcal{E}_1$ .

Ao calcular-se a energia de ativação para o pentaaminonitritocobalto(III), obtém-se o valor de 4,849 kJ/mol. Já o valor obtido para a barreira de energia na reação inversa é de 42,636 kJ/mol, mostrando que mesmo em meio aquoso a reação continua a acontecer de forma espontânea sempre na mesma direção, do pentaaminonitritocobalto(III) para o pentaaminonitrocobalto(III).

Figura 13. Energia livre em função da variável coletiva para a simulação do pentaaminonitritocobalto(III) na água.



Na Tabela 20 comparou-se os valores obtidos para as energias livres, do reagente, do primeiro estado de transição e do primeiro produto formado na reação. As energias de ativação entre reagente e estado de transição, as barreiras de energias entre os reagente e produto, para o vácuo e meio aquoso, mostram que em ambas as situações a reação acontece na direção do pentaaminonitrocobalto(III).

Tabela 20. Valores das energias livres, energias de ativação e barreira de energia para o reagente, para o primeiro estado de transição e para o primeiro produto formado o processo de interconversão no vácuo e em meio aquoso.

Meio	Energia Livre (kJ/mol)			Energia de Ativação em Módulo (kJ/mol)	Barreira de Energia em Módulo (kJ/mol)
	Reagente	Primeiro Estado de Transição	Primeiro Produto		
	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_3$	$\epsilon_2 - \epsilon_1$	$\epsilon_3 - \epsilon_1$
<b>Vácuo</b>	-20,465	-9,694	-56,802	10,771	47,108
<b>Aquoso</b>	-13,645	-8,796	-51,432	4,849	42,636

Comparando-se a energia de ativação obtida para o vácuo e em meio aquoso, nota-se um menor valor para o meio aquoso. Isso ocorre devido a taxa de conversão em meio aquoso ser maior quando comparada a taxa de conversão no vácuo. A barreira de energia também mostrou-se maior em meio aquoso.

## 4.5. ORBITAIS MOLECULARES

Os orbitais moleculares de fronteira (FMO) são muito importantes para entender o mecanismo de reação química. Isso é baseado na observação de que os orbitais ocupados se repelem, por isso a carga positiva de uma molécula atrai a carga negativa da outra. Consequentemente, os orbitais ocupados de uma molécula e os orbitais desocupados da outra interagem uns com os outros causando atração. Com isso, a trama da fronteira orbital molecular nos ajuda a ter uma melhor compreensão da natureza do esquema de ligação química.

A Figura 14 mostra uma representação gráfica dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO calculados para cada frame correspondente a um estado de de transição. os cálculos foram realizados ao nível de teoria B3LYP / 6-311 ++ G (d,p) para o complexo pentaaminonitrocobalto(III) na fase gasosa e seus respectivos estados fundamentais estacionários usando o procedimento de cálculo NBO. Dessa forma, a Figura 14 (b) e (c) mostra os orbitais HOMO ( $E = -0,632$  eV) que apresenta simetria não ligante e o LUMO ( $E = -0,219$  eV) com simetria ( $\pi^*$  antiligante), respectivamente, para a molécula do pentaaminonitritocobalto(III).

Já a Figura 15 (b) e (c) mostra os orbitais HOMO ( $E = -0,614$  eV), o qual apresenta simetria não ligante e o LUMO ( $E = -0,262$  eV) com simetria ( $\pi^*$  anti-amaranhamento), respectivamente. Na Figura 15, o frame 53 corresponde ao primeiro estado de transição da molécula do pentaaminonitritocobalto(III). Já a Figura 16 (b) e (c) mostra os orbitais HOMO ( $E = -0,582$  eV) apresenta simetria de  $\sigma$  ligante e o LUMO ( $E = -0,341$  eV) com simetria  $\sigma^*$  antiligante, respectivamente.

A Figura 16 (b) e (c) mostra os orbitais HOMO ( $E = -0,554$  eV) que é um orbital do tipo p não ligante e o LUMO ( $E = -0,237$  eV) com  $\pi^*$  antiligante, respectivamente. A Figura 17 (b) e (c) mostra os orbitais HOMO ( $E = -0,663$  eV) apresenta simetria p não ligante e o LUMO ( $E = -0,386$  eV) com simetria  $\sigma^*$  antiligante, respectivamente.

A GAP de energia para o reagente, para cada estado de transição e para os cada reagente, calculados a partir da diferença de energia LUMO-HOMO são, 0,413 eV, 0,352 eV, 0,241 eV, 0,317 eV e 0,277 eV, respectivamente.

Figura 14. Reagente e seus Orbitais Moleculares

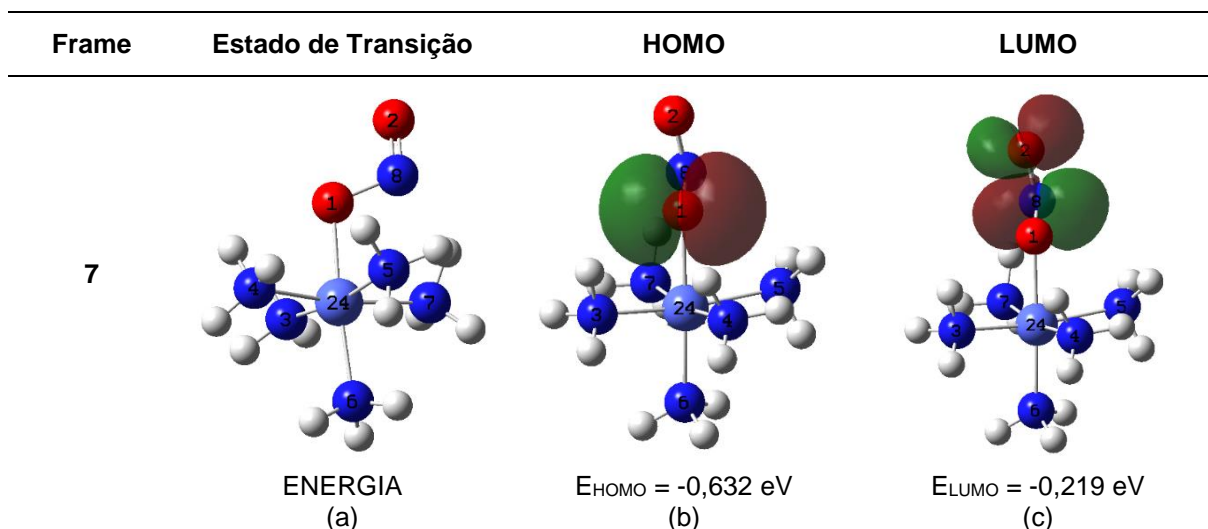


Figura 15. Primeiro Estado de Transição no Vácuo e seus Orbitais Moleculares

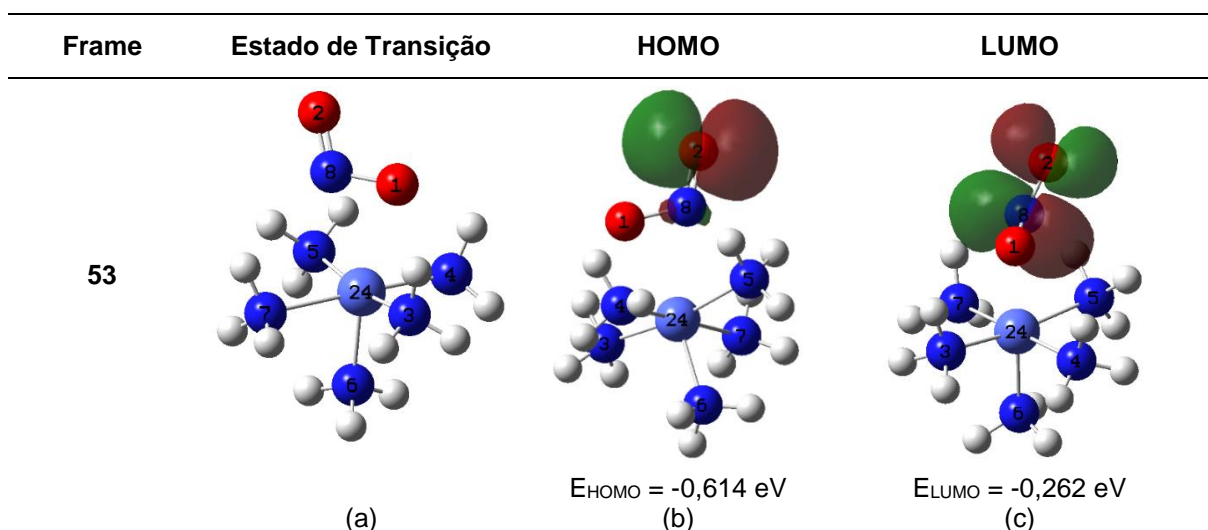


Figura 16. Primeiro Produto Formado e seus Orbitais Moleculares

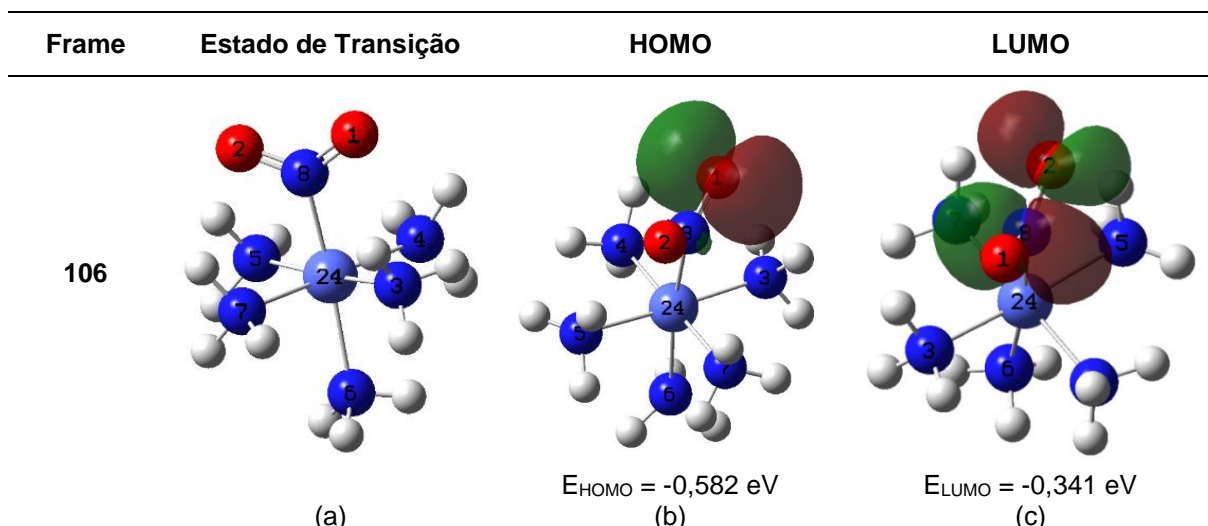


Figura 17. Segundo Estado de Transição no Vácuo e seus e Orbitais Moleculares

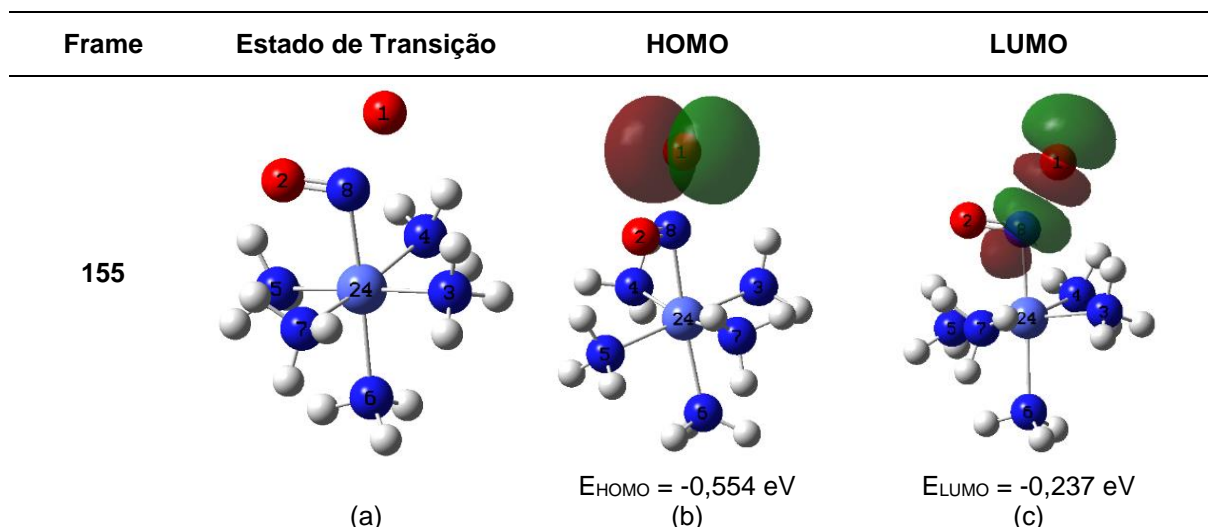
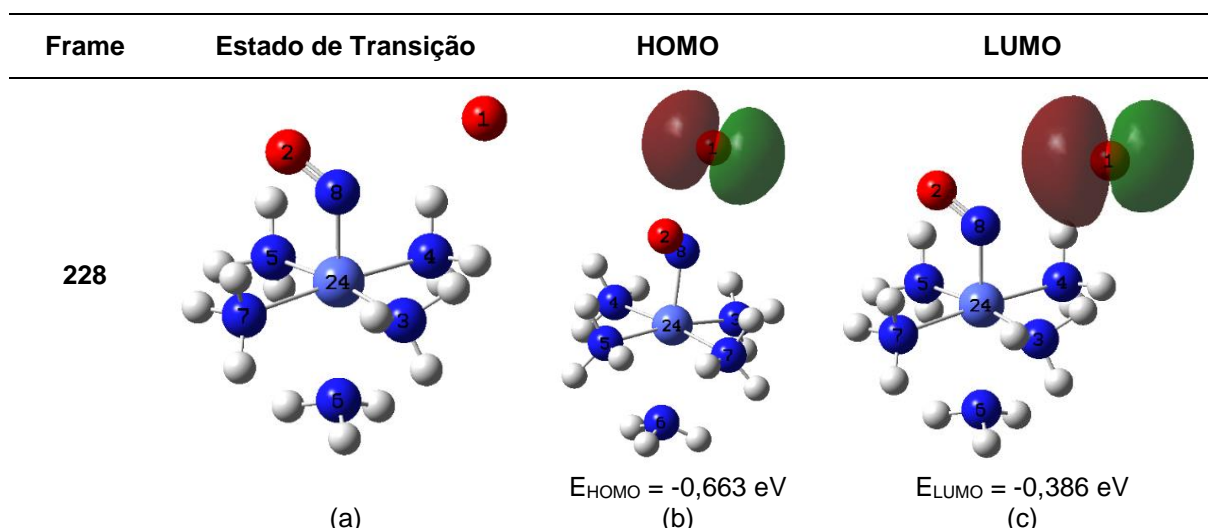


Figura 18. Segundo Produto Formado e seus e Orbitais Moleculares



## CAPÍTULO 5.

### CONCLUSÃO

Durante a análise das Tabelas 4 e 5, juntamente com as Tabelas 8 e 9, observou-se uma boa concordância com os resultados para as distâncias interatômicas e ângulos de ligação encontrados com uso da DMCP e o uso de outros métodos teóricos.

Os resultados da simulação de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello no estudo do pentaaminonitricobalto(III) e pentaaminonitrocobalto(III), mostram que o meio aquoso altera significativamente os parâmetros geométricos desses compostos. Percebemos que na presença da água vários valores médios de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedrais são alterados, em relação aos compostos estudados no vácuo. Diante dessa perspectiva, análise dos resultados sugerem a formação de ligações de hidrogênio, tanto para o pentaaminonitritocobalto(III), quanto para o pentaamminonitrocobalto(III).

Fazendo a Função de Distribuição Radial de Pares, para os átomos do  $O_{(1)}$ ,  $O_{(2)}$  e  $N_{(8)}$ , correspondentes ao pentaaminonitritocobalto(III) e calculando tempo interação entre as moléculas de água na primeira esfera de solvatação, é possível confirmar que esses átomos interagem de maneira significativa com as moléculas de água. O mesmo procedimento foi repetido para os átomos  $O_{(1)}$ ,  $O_{(2)}$  e  $N_{(8)}$ , do pentaamminonitrocobalto(III), observou-se também, essa interações das moléculas de água. Portanto, o perfil energético da coordenação de reação que leva à isomerização do pentaaminonitritocobalto(III) em pentaaminonitrocobalto(III) explica de modo satisfatório os resultados experimentais.

Por meio da Metadinâmica foi possível determinar a energia livre do reagente, dos estados de transição e dos produtos da reação. Com o cálculo dessas energias determinou-se a energia de ativação dos compostos e a barreira de energia. Graças a isso pode-se compreender o motivo pelo qual a reação acontece de maneira espontânea do pentaaminonitritocobalto(III) para o pentaaminonitrocobalto(III). Conclui-se

também que meio aquoso a taxa de interconversão é maior, pois a energia de ativação é menor, quando comparada ao mesmo processo no vácuo.

Graças a essas energias livres conclui-se que o composto pentaaminonitrocobalto(III) apresenta-se de forma estável, uma vez que possui menor energia livre. O composto pentaaminonitritocobalto(III), apresenta-se mais instável, conforme o esperado e mostrado em outros artigos citados na introdução.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALT, S.; KUIPERS, H. J. A. M.; RENKEMA, W. E. Nitrito-nitro linkage isomerisation of the penta-amminecobalt(III) complex in liquid ammonia. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 8, p. 1739, 1983.

BARDUCCI, A.; BONOMI, M.; PARRINELLO, M. Metadynamics. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 5, p. 826–843, 2011.

BLOCH, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. **Zeitschrift für Physik**, v. 52, n. 7–8, p. 555–600, 1929.

BOLDYREVA, E. V. et al. Kinetics of nitro-nitrito linkage isomerization  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{X}_2 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) in the solid state. Computer simulation and experimental results. **Thermochimica Acta**, v. 92, p. 109–111, set. 1985.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

CAMARGO, A. J. **Estudo químico-quântico ab initio e semi-empírico de compostos inorgânicos e orgânicos com possíveis aplicações tecnológicas.** [s.l.] Universidade de São paulo, 2001.

CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory. **Physical Review Letters**, p. 2471–2474, 1985a.

CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 22, p. 2471–2474, 25 nov. 1985b.

CIOFINI, I.; ADAMO, C. Intrinsic and Environmental Effects on the Kinetic and Thermodynamics of Linkage Isomerization in Nitritopentaamminecobalt(III) Complex. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n. 6, p. 1086–1092, fev. 2001.

COTTON, F. A.; EDWARDS, W. T. The Crystal and Molecular Structure of Nitropentamminecobalt ( III ) Bromide. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, v. B.24, p. 474–477, 1968.

CURCHOD, B. F. E.; ROTHLSBERGER, U.; TAVERNELLI, I. Excited State Dynamics with Quantum Trajectories. v. 66, n. 4, p. 174–177, 2012.

DICKSON, B. M. Approaching a parameter-free metadynamics. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 84, n. 3, p. 1–4, 2011.

DOMINIK MARX AND JURG HUTTER. **Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods.** [s.l.] Cambridge University Press, Cambridge, 2009.

ESLAMI, A. Thermoanalytical study of linkage isomerism in coordination compounds. **Thermochimica Acta**, v. 409, n. 2, p. 189–193, 2004.

ESLAMI, A.; HASANI, N. Thermoanalytical study of linkage isomerism in coordination compounds. Part III: A DSC study on the effect of counterion on the solid state isomerization of nitro and nitrito linkage isomers of pentaamminecobalt(III) complexes.



**Thermochimica Acta**, v. 575, p. 114–121, jan. 2014.

GRENTHE, I.; NORDIN, E. Nitrito-nitro linkage isomerization in the solid state. 1. X-ray crystallographic studies of trans-bis(ethylenediamine)(isothiocyanato)nitrito- and trans-bis(ethylenediamine)(isothiocyanato)nitrocobalt(III) perchlorate and iodide. **Inorganic Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 1109–1116, abr. 1979a.

GRENTHE, I.; NORDIN, E. Nitrito-nitro linkage isomerization in the solid state. 2. A comparative study of the structures of nitrito- and nitropentaaminocobalt(III) dichloride. **Inorganic Chemistry**, v. 18, n. 7, p. 1869–1874, jul. 1979b.

HERMAN, R.; ASGHARIAN, A. Theory of energy shifts associated with deviations from Born-Oppenheimer behavior in  $1\Sigma$ -state diatomic molecules. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 19, n. 1–4, p. 305–324, jan. 1966.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **1 March 1985**, v. 31, n. 3, p. 1695–1697, 1985.

HUTTER, J.; LIITHI, H. P.; PARRINELLO, M. Electronic structure optimization in plane-wave-based density functional calculations by direct inversion in the iterative subspace. v. 2, p. 244–248, 1994.

KOHN, W.; BECKE, A.; PARR, R. Density functional theory of electronic structure. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 96, p. 12974–12980, 1996.

LAIO, A.; GERVASIO, F. L. Metadynamics: a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science. **Reports on Progress in Physics**, v. 71, n. 12, p. 126601, 2008.

LAIO, A.; PARRINELLO, M. Escaping Free-Energy Minima. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 99, n. 20, p. 12562–12566, 2002a.

LAIO, A.; PARRINELLO, M. Escaping Free-Energy Minima. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 99, n. 20, p. 12562–12566, 2002b.

MEYER, B. The Pseudopotential Plane Wave Approach. **Computational Nanoscience**, v. 31, p. 71–83, 2006.

MOURA, A. O. et al. Estudos Cinéticos da Aqueção do trans-[Co(en)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>]Cl. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 385–387, 2006.

NOSE, S.; NOSÉ, S.; NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984.

PENLAND, R. B.; LANE, T. J.; QUAGLIANO, J. V. Infrared Absorption Spectra of Inorganic Coördination Complexes. VII. Structural Isomerism of Nitro- and Nitritopentamminocobalt(III) Chlorides 1a,b. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 5, p. 887–889, mar. 1956.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. n. 3, p. 3865–3868, 1996.

STEINER, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 1, p. 48–76, 2002.

SZABO, A.; OSTLUND, N. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced**

**electronic structure theory.** 1<sup>a</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1989.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Proc. Camb. Philos. Soc.**, v. 23, n. 5, p. 542, 1927.

TUCKERMAN, M. E. Ab initio molecular dynamics : basic concepts , current trends and novel applications. **Journal of Physics**, v. 1297, 2002.

TUCKERMAN, M. E.; PARRINELLO, M. Integrating the Car–Parrinello equations. I. Basic integration techniques. **The Journal of Chemical Physics**, v. 101, n. 2, p. 1302, 1994.

VANDERBILT, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review B**, v. 32, n. 12, p. 8412–8415, 1985.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, 1990.