



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

AMANDA BÁRBARA MENDES DE AQUINO

**COMPORTAMENTO SUPER-ARRHENIUS NA DIFUSÃO DO  
CRIPTÔNIO EM METANOL: UMA ANÁLISE VIA DINÂMICA  
MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO**

Anápolis-GO

2016

AMANDA BÁRBARA MENDES DE AQUINO

**COMPORTAMENTO SUPER-ARRHENIUS NA DIFUSÃO DO  
CRIPTÔNIO EM METANOL: UMA ANÁLISE VIA DINÂMICA  
MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO**

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

Área de concentração: Físico-Química Molecular

Orientador: Dr. Valter Henrique Carvalho Silva.

Co-orientador: Dr. Ademir João Camargo.

Anápolis-GO

2016

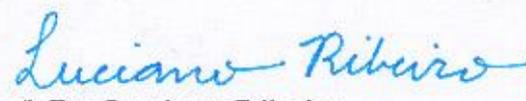
COMPORTAMENTO SUPER-ARRHENIUS NA DIFUSÃO DO CRIPTÔNIO  
EM METANOL: UMA ANÁLISE VIA DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-  
PARRINELLO

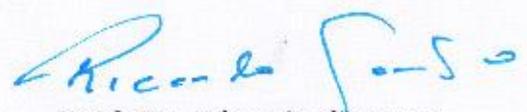
AMANDA BÁRBARA MENDES DE AQUINO

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 Mestra em Ciências Moleculares.

Aprovada em 30/08/2016 por:

  
Prof. Dr. Valtter Henrique Carvalho Silva  
Presidente da Banca - UEG

  
Prof. Dr. Luciano Ribeiro  
Membro Interno - UEG

  
Prof. Dr. Ricardo Gargano  
Membro Externo - UnB

*Dedico este trabalho ao meu  
esposo, meus pais, meu irmão e ao  
meu sobrinho, que eu amo  
incondicionalmente.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por cuidar de mim durante a realização deste trabalho e por se fazer presente em todos os momentos.

Ao Professor Dr. Valter Henrique Carvalho Silva pela orientação, atenção, pelo incentivo e por sempre compartilhar seus conhecimentos de forma tão clara e cuidadosa. Ao Professor Dr. Ademir João Camargo que sempre foi muito paciente e atencioso ao me ensinar, por estar sempre disposto a ajudar e pelas inúmeras contribuições.

A banca examinadora, professor Dr. Luciano Ribeiro e professor Dr. Ricardo Gargano, por aceitarem compartilhar deste momento.

Ao meu esposo Vitor Moreira Costa pela dedicação e amor com que sempre me apoiou. Aos meus pais que não tiveram as mesmas oportunidades que eu, mas que sempre se esforçaram para conduzir meus estudos da melhor forma possível, e me incentivaram a ser sempre a melhor versão de mim. A minha sogra que sempre me apoia e torce pelo meu sucesso.

A Ediléia, assistente administrativa do Programa de Mestrado em Ciências Moleculares que sempre foi muito atenciosa e cuidadosa durante todo esse tempo.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo das propriedades de difusão do criptônio em metanol. Em temperaturas acima da temperatura de fusão, o Kr em metanol apresenta comportamento de acordo com a lei de Arrhenius, no entanto, a baixas temperaturas o metanol adquire um comportamento que não está de acordo com a previsão da lei de Arrhenius, o qual é chamado de super-Arrhenius. Para uma melhor compreensão das propriedades de difusão do criptônio em metanol, utilizamos a dinâmica molecular de Car-Parrinello para fazer simulações na faixa de temperaturas que compreende a transição vítrea e realizar comparação com dados experimentais já existentes. Foram concluídas quatro simulações a temperaturas de 85K, 90K, 95K e 100K utilizando o funcional PBE e pseudopotencial ultrasoft de Vanderbilt. Foram realizados cálculos para o deslocamento quadrático médio, função de distribuição radial de pares, comparação entre o diagrama de Arrhenius para os dados experimentais e para os dados obtidos por meio da dinâmica molecular e aplicação do modelo *d*-Arrhenius para realizar o ajuste dos dados encontrados. Além dos procedimentos já citados também foram feitos cálculos de DFT e Coupled cluster para uma melhor compreensão da interação entre o criptônio e o oxigênio do metanol, do ponto de vista energético. Os resultados encontrados reafirmam o comportamento não-Arrhenius para a difusividade do metanol a baixas temperaturas e indicam que a temperatura de 298K e 100K não acontecem interações espontâneas entre o criptônio e as moléculas de metanol.

**Palavras-chave:** Dinâmica Molecular; Car-Parrinello; Lei de Arrhenius; Super-Arrhenius.

## ABSTRACT

This dissertation presents a study of the diffusion properties of krypton in methanol. At temperatures above the melting temperature, the Kr in methanol exhibits behavior in accordance with the Arrhenius law, however, at low temperatures methanol acquires a behavior which is not in accordance with the prediction of the Arrhenius law, which is called super-Arrhenius. For a better understanding of krypton in methanol diffusion properties and to make a comparison with the experimental results, molecular dynamics Car-Parrinello was used to perform simulations in the glass transition temperature. Four simulations were completed at temperatures of 85K, 90K, 95K and 100K using the PBE functional and Vanderbilt ultrasoft pseudopotential. The calculations were performed for the mean square displacement, radial distribution function, the comparison between the experimental and molecular dynamics results was performed by comparing the Arrhenius diagram experimental data with both molecular dynamics results and fitting obtained by the *d*-Arrhenius approach. In addition to the procedures mentioned above were also made DFT and e Coupled cluster calculations for a better understanding of the interaction between krypton and Oxygen methanol, from the energy point of view. The results reaffirm the non-Arrhenius behavior for the diffusivity of methanol and indicate that not happen spontaneous interactions between krypton and methanol molecules.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do metanol. ....	4
Figura 2 - Diagrama de Arrhenius da difusividade de criptônio em camadas de metanol. ....	6
Figura 4 - Gráfico representando o comportamento linear do modelo de Arrhenius, onde a inclinação da reta fornece a energia de ativação. ....	10
Figura 3 - Trajetória aleatória do Kr em metanol a 100K. ....	8
Figura 5 - Diagrama de Arrhenius para os casos super-Arrhenius, sub-Arrhenius e os casos que obedecem a lei de Arrhenius ....	12
Figura 6 - Diagrama de Arrhenius para a energia de ativação os casos super-Arrhenius, sub-Arrhenius e os casos que obedecem a lei de Arrhenius (linha em vermelho) ....	14
Figura 7 - Energia total do sistema em função da energia cinética de corte .....	32
Figura 8 - Energias cinéticas eletrônica e iônica em função do tempo de simulação para 85K, 90K, 95K e 100K .....	33
Figura 9 - Evolução do sistema metanol-criptônio em uma temperatura de 100K .....	35
Figura 10 - Gráfico do deslocamento quadrático médio pelo tempo .....	37
Figura 11 - Função de distribuição radial de pares do Kr com os O do metanol para as temperaturas simuladas. ....	39
Figura 12- TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 85K ( $2,3 \leq r \leq 3,3 \text{ \AA}$ ). ....	41
Figura 13 - TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 90K ( $2,3 \leq r \leq 4,0 \text{ \AA}$ ). ....	42
Figura 14 - TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 95K ( $2,3 \leq r \leq 3,7 \text{ \AA}$ ). ....	43
Figura 15 - TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 100K ( $2,3 \leq r \leq 4,3 \text{ \AA}$ ). ....	44

Figura 16 - Comparação entre os resultados experimentais e os resultados obtidos por dinâmica molecular de Car-Parrinello.....	45
Figura 17 - Comparação entre as equações de Arrhenius e d-Arrhenius para o sistema Kr-CH <sub>3</sub> OH.....	46
Figura 18 - Kr e CH <sub>3</sub> OH isolados e 4 complexos de CH <sub>3</sub> OH-Kr. ....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros usados nas simulações computacionais .....	31
Tabela 2 - Variação de Energias com correção de ZPE ( $\Delta E$ ), variação de entalpia ( $\Delta H$ ) e variação de energia livre de Gibbs( $\Delta G$ ) para as entidades moleculares e os complexos a 298K e 100K em kcal/mol. ....	48

## LISTA DE ABREVIATURAS

$d$ - Parâmetro de deformação da função exponencial

DMCP- Dinâmica molecular de Car-Parrinello

$T_g$ - Transição Vítrea

VFT- Vogel-Tammann-Fulcher

DFT - Teoria do funcional de densidade

DM - Dinâmica molecular

LUMO – (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) orbital molecular de mais baixa energia não ocupado por elétrons

HOMO – (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) orbital molecular ocupado de mais alta energia

PBE - Funcional de troca e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof

FDRP- Função de distribuição radial de pares

ZPE - Energia de ponto zero

# SUMÁRIO

Introdução.....	1
Capítulo 2- Metanol.....	4
Capítulo 3 – Teoria de Difusão .....	7
3.1 Movimento Aleatório.....	7
3.2 A lei de Arrhenius.....	9
3.3 Deformação da Lei de Arrhenius.....	11
Capítulo 4- Dinâmica Molecular.....	15
4.1 Teoria do funcional de densidade.....	15
4.2 Dinâmica Molecular.....	21
4.3 Dinâmica molecular de Car-Parrinello.....	23
4.3.1 Lagrangiana de Car-Parrinello.....	24
Capítulo 5 - Procedimento Computacional.....	30
Capítulo 6 - Resultados e Discussão .....	35
6.1 Deslocamento Quadrático Médio.....	36
6.2 Função de Distribuição Radial de Pares.....	37
6.3 Tempo Médio de Residência.....	40
6.3.1 TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 85K .	40
6.3.2 TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 90K .	41
6.3.3 TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 95K .	42
6.3.4 TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 100K	43
6.4 Comportamento Super-Arrhenius.....	44
6.5 Energia de Interação.....	47

Capítulo 7 - Conclusão.....	49
Referências .....	50
Apêndice A.....	55
A.1 Otimização da função de onda.....	55
A.2 Período de equilibração .....	56
A.3 Simulação de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello .....	64
Apêndice B .....	72

# INTRODUÇÃO

O metanol é um material de grande utilização na atualidade. Entre as formas de utilizações mais comuns estão o uso como reagente e como combustível. O termo “material vítreo” é comumente associado a materiais transparentes tais quais os vidros de silicato presentes nas janelas e garrafas(SMITH; MATTHIESEN; KAY, 2014), mas, a definição de vidro vai muito além desses exemplos.

Do ponto de vista tecnológico, os vidros são utilizados na sílica amorfa e empregada na construção de fibras ópticas, na estabilização de proteínas, e até na encapsulação de resíduos nucleares (SMITH; MATTHIESEN; KAY, 2010a). Apesar de possuírem várias aplicações os fenômenos presentes na formação desses materiais ainda não são completamente entendidos.

Os materiais vítreos, também chamados de amorfos, em seu estado sólido possuem características estruturais semelhantes às que apresentavam no estado líquido e, quando em estado sólido, não apresentam organização de longo alcance como os materiais cristalinos. (DEBENEDETTI; STILLINGER, 2001).

Uma característica importante dos materiais amorfos é a transição vítrea, que ocorre quando há uma diminuição rápida na temperatura. Nesse caso, o líquido não cristaliza no seu ponto de solidificação e continua sendo resfriado. Com o resfriamento ocorre uma grande diminuição da sua fluidez até o material atingir uma rigidez mecânica(MATTHIESEN; SMITH; KAY, 2009), devido a essa característica estes líquidos são chamados de super-resfriados.

Em temperaturas altas quando comparadas com a temperatura de fusão, o Kr em metanol adquire um comportamento de difusão como o descrito pela lei de

Arrhenius (ARRHENIUS, 1889), no entanto, apresentam uma curva convexa em baixas temperaturas, ou seja, comportamento não-Arrhenius.

A difusão do Kr em compostos de metanol e etanol super-resfriados não se comporta de acordo com a lei de Arrhenius e dessa forma torna-se necessário utilizar uma abordagem alternativa, como a proposta de Aquilanti e colaboradores (AQUILANTI, VINCENZO *et al.*, 2010) inspirada na mecânica não extensiva de Tsallis, que reescreve a equação de Arrhenius baseada em uma deformação da exponencial de Euler. Dessa nova formulação surge um novo parâmetro de não extensividade ( $d$ ), que está relacionado com o caso super-Arrhenius.

Com o objetivo de obter uma melhor compreensão acerca do comportamento super-Arrhenius para o Kr em metanol, neste trabalho foi realizado um estudo mecanístico por meio da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (CAR; PARRINELLO, 1985) sobre a difusividade do criptônio em metanol em uma faixa de temperaturas que contempla a transição vítrea do metanol. Foi feita uma comparação dos resultados obtidos com dados experimentais disponíveis na literatura que apresentam o comportamento super-Arrhenius (MATTHIESEN; SMITH; KAY, 2009, 2011; SMITH; KAY, 2012).

A dinâmica molecular foi escolhida devido a sua importância no estudo de sistemas moleculares de muitas partículas. Em especial, a Dinâmica de Car-Parrinello (CPMD, do inglês Car-Parrinello Molecular Dynamic) é um método que realiza simulações *ab initio* e é capaz de calcular propriedades eletrônicas de sistemas polieletrônicos e desordenados na superfície de Born-Oppenheimer com um baixo custo computacional (MARX; HUTTER, 2009).

Este trabalho segue a seguinte estrutura: no capítulo 2 serão apresentadas características acerca do metanol e sobre os trabalhos experimentais utilizados neste trabalho para fim de comparação. No capítulo 3 será exposta a teoria de difusão. No capítulo 4 aborda-se métodos de Dinâmica Molecular, a teoria do

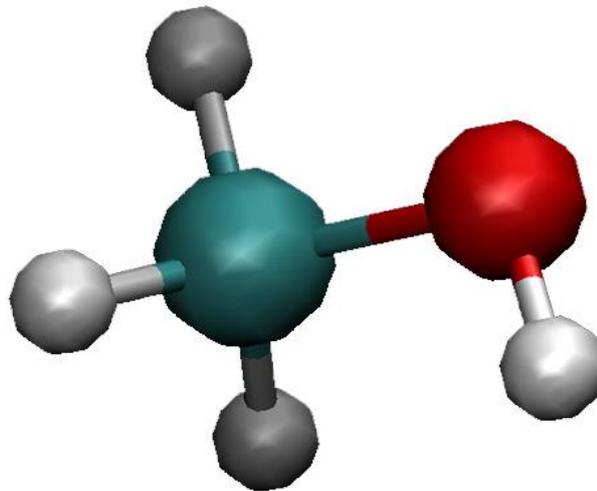
funcional da densidade e bem como o formalismo físico-matemático da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. No capítulo 5 será descrito o procedimento computacional empregado para a realização das simulações. No capítulo 6 são apresentados os resultados obtidos a partir das simulações de dinâmica molecular DFT e Coupled cluster. No Capítulo 7 serão apresentadas as conclusões. Os inputs utilizados para uma das temperaturas serão apresentados como apêndice A e as energias com correção de ZPE e correções de entalpia (H) e de Gibbs (G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas para os métodos M062X e CCSD .

## CAPÍTULO 2- METANOL

O metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), representado na Figura 1, é muito utilizado pela indústria petroquímica na fabricação de solventes, anticongelantes e também como combustíveis. Boa parte do metanol produzido é transformado em formaldeído, que é matéria prima para diversos produtos químicos.

Inicialmente o metanol era obtido exclusivamente pela destilação seca da madeira, mas atualmente pode ser produzido através da cana de açúcar ou de fontes fósseis, como o carvão mineral e o gás natural por exemplo(DIJK; SOLBAKKEN; ROVNER, 1983).

Figura 1 - Fórmula estrutural do metanol.



O metanol pode exibir comportamento amorfo próximo a transição vítrea. Conhecer a temperatura de transição vítrea ( $T_g=103\text{K}$ ) é de extrema importância uma vez que várias propriedades se alteram bruscamente nesta fase. Quando em estado sólido, o material caracteriza-se pela ausência de formação cristalina, ou seja, ausência e ordenamento molecular de longa distância e pela transição vítrea.

A transição vítrea acontece quando o material vítreo é resfriado a temperaturas abaixo de seu ponto de solidificação, com uma taxa de resfriamento suficientemente alta, de modo a evitar-se o surgimento da fase cristalina até o

momento em o material se solidifique, por isso esses materiais também são chamados de super-resfriados (ANGELL, 2002). Como não se solidificou, o volume do líquido super-resfriado começa a se reduzir com a queda contínua da temperatura.

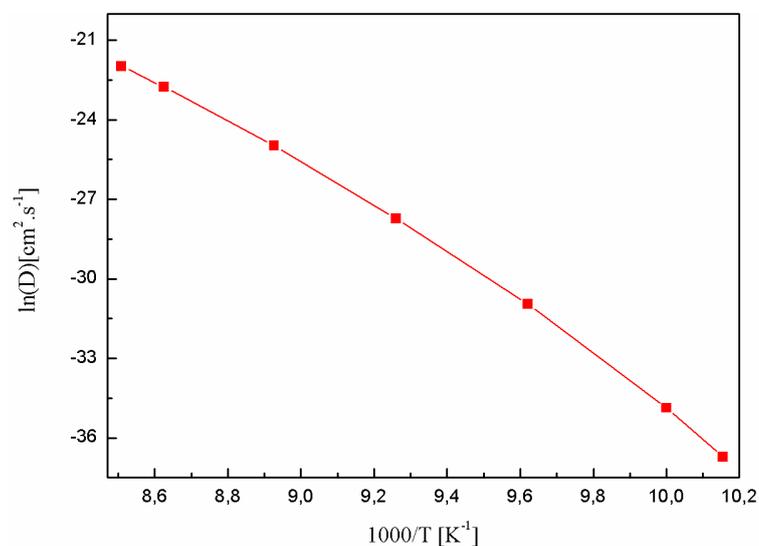
Ao contrário de líquidos que passam por cristalização ou algum outro tipo de fase de transição termodinâmica, os líquidos super-resfriados não exibem quaisquer alterações descontínuas nas propriedades dinâmicas, sejam elas o ponto de fusão ou temperatura de transição vítrea. Pelo contrário, eles exibem uma dependência das propriedades de transporte (por exemplo, viscosidade, taxa de difusão, a taxa de rotação molecular) com a diminuição da temperatura.

Os trabalhos de Matthiesen (MATTHIESEN; SMITH; KAY, 2011), Smith e Kay (SMITH; KAY, 2012), tratam do comportamento dos líquidos super-resfriados, metanol e etanol nas faixas de temperatura próximos a  $T_g$  e servirão de base para comparação com este trabalho. Os artigos citados investigam as propriedades dos líquidos super-resfriados e sua dependência com a temperatura através de uma técnica de permeação de gases inertes (SMITH; MATTHIESEN; KAY, 2010b). Nos trabalhos experimentais acima citados foram estudados metanol e etanol em diferentes quantidades e foi feita a análise das propriedades de difusão do criptônio (Kr) em metanol e etanol puros, e em misturas de metanol e etanol.

Inicialmente foram colocadas camadas do material amorfo sobre o Kr, o material estava inicialmente a uma temperatura de 20K, que está bem abaixo da sua  $T_g$ , então o sistema foi aquecido a uma taxa de 0,1K/s até atingir a faixa de temperaturas da transição vítrea. Quando o material amorfo se transforma em líquido super-resfriado o gás pode começar a difundir-se através do material amorfo, uma vez que a difusividade do Kr está diretamente e quantitativamente ligada ao ambiente molecular do sistema super-resfriado. Os resultados medidos

nestes trabalhos estão apresentados na Figura 2, considerando somente o metanol, onde o líquido super-resfriado apresentou um comportamento super-Arrhenius para a difusividade.

Figura 2 - Diagrama de Arrhenius da difusividade de criptônio em camadas de metanol.



Adaptado de (MATTHIESEN; SMITH; KAY, 2011)

Neste trabalho, será feita a comparação dos resultados experimentais com os obtidos por meio de modelagem molecular. Os conceitos de difusividade, e sua dependência com a temperatura serão abordados no próximo capítulo.

## CAPÍTULO 3 – TEORIA DE DIFUSÃO

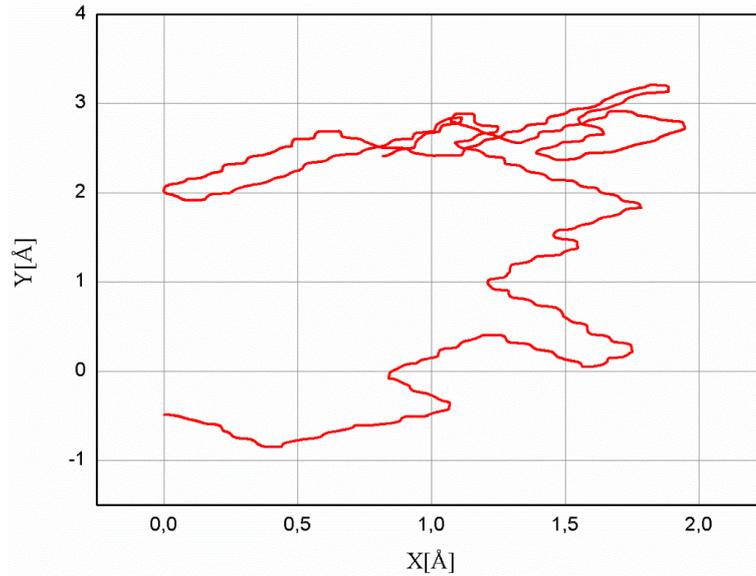
### 3.1 Movimento Aleatório

No ano de 1827 o botânico escocês Robert Brown observou, com o auxílio de um microscópio, o movimento aleatório (*random walk*) de partículas de pólen dissolvidas em água (BROWN, 1828). Inicialmente Brown associou os movimentos a vitalidade dos grãos de pólen, mas, posteriormente em outras observações constatou que estes movimentos também ocorriam com partículas inorgânicas.

No caso observado por Brown, o grão de pólen se movimentava devido as colisões com as moléculas de água. As sucessivas colisões fazem com que ele assumisse esse movimento errático. Embora Brown pudesse observar este tipo de movimento ele não conseguiu descrevê-lo matematicamente.

Em um artigo publicado em 1905 intitulado “The Theory of Brownian Movement” (EINSTEIN, 1910) Einstein conseguiu explicar este fenômeno, que em homenagem a Brown, foi chamado de Movimento Browniano. A Figura 3 representa a trajetória de uma partícula em movimento browniano. Observa-se a grande irregularidade da trajetória.

Figura 3 - Trajetória aleatória do Kr em metanol a 100K.



O deslocamento quadrático médio MSD (do inglês “*mean square displacement*”) é a medida do quadrado da distância média de uma molécula que se movimenta no interior de um sistema em função do tempo. O MSD pode ser calculado por meio da equação:

$$\langle r^2 \rangle = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (3.1)$$

A distância que foi percorrida pela partícula em um intervalo de tempo ( $t$ ) é dada pelo termo  $\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$ . No caso de sistemas sólidos, o deslocamento quadrático médio tende a um valor finito, enquanto que, para sistemas líquidos, o deslocamento cresce linearmente com o tempo. A partir do gráfico  $\langle r^2 \rangle$  vs  $t$  pode ser encontrado o coeficiente de difusão  $D$ . O valor do coeficiente de difusão pode ser encontrado por meio da relação de Einstein:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (3.2)$$

### 3.2 A lei de Arrhenius

Baseado em idéias propostas por Van't Hoff (1852-1911), que indicavam a correlação entre a constante de equilíbrio, entalpia de reação e a temperatura, o físico-químico sueco Svante August Arrhenius (1859- 1927) formulou uma equação que relaciona a taxa de reação com a temperatura. Atualmente, parâmetros como Coeficiente de difusão e viscosidade normalmente são calculados com equações do tipo Arrhenius. A Equação 3.3 descreve a dependência do coeficiente de difusão com o inverso da temperatura segundo a formulação de Arrhenius

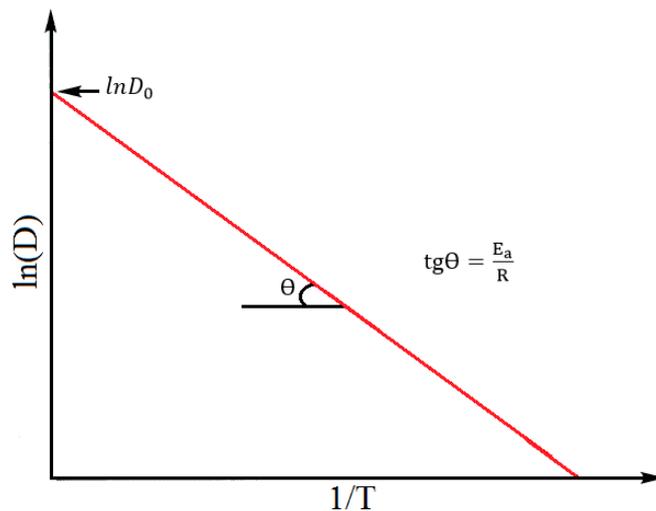
$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3.3)$$

onde  $D_0$  é um fator pré-exponencial independente,  $E_a$  é a energia de Ativação para a difusão,  $R$  é a constante dos Gases perfeitos e  $T$  a temperatura em K. A lei de Arrhenius demonstra que aumento do coeficiente de difusão é exponencialmente proporcional com o aumento da temperatura. Na forma logarítmica a Equação 3.3 pode ser reescrita como:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT}, \quad (3.4)$$

de forma que a tangente da reta gerada fornecerá a Energia de ativação, como indica a Figura 4. E extrapolando o gráfico até  $1/T = 0$  ( $T \rightarrow \infty$ ) obtém-se a intersecção igual  $\ln D_0$ .

Figura 4 - Gráfico representando o comportamento linear do modelo de Arrhenius, onde a inclinação da reta fornece a energia de ativação.



Este modelo é muito utilizado para descrever o comportamento de vários materiais, no entanto, em alguns casos ocorrem desvios na lei de Arrhenius. Os comportamentos não Arrhenius são de dois tipos (ver Figura 5):

- Super-Arrhenius - relacionado a fenômenos de transporte clássico de partículas
- Sub-Arrhenius - relacionado ao tunelamento quântico através barreiras de potencial

Neste trabalho são abordados apenas os casos super-Arrhenius, ou seja, casos em onde o comportamento cinético de algumas propriedades, como por exemplo, a viscosidade e a difusão, tem forte dependência com a temperatura (SMITH; KAY, 2012).

Um material vítreo pode ser classificado “frágil” (*fragile*) ou “forte” (*strong*). Os materiais fortes possuem um comportamento de acordo com a lei de Arrhenius em todas as temperaturas, no entanto, os líquidos frágeis vão perdendo essa característica à medida que se aproximam da transição vítrea.

Como a lei de Arrhenius não é apropriada para os ajustes de gráficos que apresentam curvaturas, algumas equações tem surgido para tentar garantir um

melhor ajuste. Uma equação muito utilizada para ajustar gráficos com curvaturas do tipo super-Arrhenius é a equação empírica de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)(CHAMBERLIN, 1993):

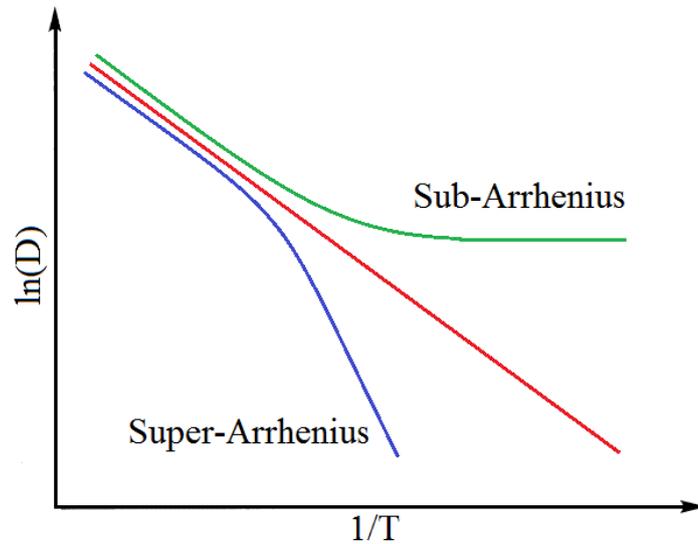
$$D = D_0 e^{\frac{-B}{(T-T_0)}} \quad (3.5)$$

onde D é a difusividade,  $D_0$  e B são constantes independentes da temperatura,  $T_0$  é o ponto onde o tempo de relaxação diverge para o infinito. Contudo, este modelo possui uma descontinuidade para  $T = T_0$ .

### **3.3 Deformação da Lei de Arrhenius**

Com o avanço dos estudos dos processos de transporte de partículas e sua dependência da temperatura observa-se que, para muitos materiais, o diagrama de Arrhenius adquire uma forma curva, que contrapõe a previsão da lei de Arrhenius. Fazendo-se necessário o estudo dos desvios a lei de Arrhenius, com a finalidade de encontrar novas descrições para o comportamento dessas partículas (NISHIYAMA *et al.*, 2009).

Figura 5 - Diagrama de Arrhenius para os casos super-Arrhenius, sub-Arrhenius e os casos que obedecem a lei de Arrhenius



Para descrever o comportamento não-Arrhenius, sejam eles super-Arrhenius ou sub-Arrhenius, Aquilanti e colaboradores (AQUILANTI, VINCENZO *et al.*, 2010);(DE FAZIO *et al.*, 2011) propõem uma descrição alternativa inspirada na distribuição de Tsallis denominada como deformação de Arrhenius.

O modelo foi proposto de acordo a deformação da exponencial segundo Euler:

$$\exp(x) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{x}{n}\right)^n. \quad (3.6)$$

A deformação de Arrhenius utiliza um parâmetro  $d$  que é correspondente a  $1/n$  na definição exponencial de Euler:

$$\exp_d(x) \equiv (1 + dx)^{\frac{1}{d}}, \quad (3.7)$$

a partir desse modelo, a lei de Arrhenius deformada pode ser escrita como

$$D_d(T) = D_0 \exp_d \left[ -\frac{E_0}{RT} \right] = D_0 \left[ 1 - d \frac{E_0}{RT} \right]^{\frac{1}{d}}, \quad (3.8)$$

no limite  $d \rightarrow 0$  e  $E_0 \rightarrow E_a$  a lei de Arrhenius é recuperada, ou seja para casos que não existem desvios na linearidade do diagrama de Arrhenius a  $d$ -exponencial retorna a própria lei de Arrhenius.  $D_0$ ,  $E_0$  e  $d$  são parâmetros fenomenológicos. Tomando o logaritmo do coeficiente de difusão  $D_d$  obtém-se:

$$\ln D_d(T) = \ln D_0 + \frac{1}{d} \ln \left[ 1 - d \frac{E_0}{RT} \right], \quad (3.9)$$

assim, a energia de ativação pode ser escrita utilizando a atual definição da IUPAC (SILVA *et al.*, 2013):

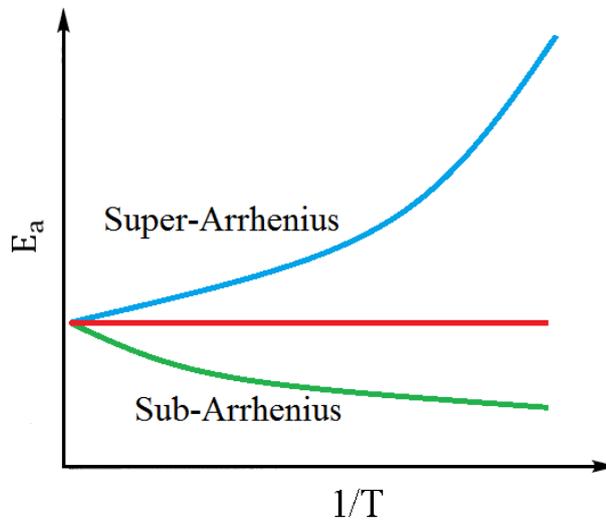
$$E_a(T) = \frac{d \ln D_d(T)}{d \left( \frac{1}{RT} \right)} = \frac{E_0}{\left( 1 - d \frac{E_0}{RT} \right)}, \quad (3.10)$$

rearranjando tem-se

$$\frac{1}{E_a} \equiv \frac{1}{E_0} - \frac{d}{RT} \quad (3.11)$$

essa relação fornece uma relação linear entre o inverso da temperatura e o inverso da energia de ativação (AQUILANTI, V. *et al.*, 2012). O comportamento da Equação 3.11 é apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama de Arrhenius para a energia de ativação os casos super-Arrhenius, sub-Arrhenius e os casos que obedecem a lei de Arrhenius (linha em vermelho)



Assim, para os casos super-Arrhenius há um aumento aparente da energia de ativação para baixas temperaturas, e nos sub-Arrhenius há uma diminuição. Devido a sua flexibilidade, a  $d$ -exponencial tem sido aplicada com sucesso para uma variedade de problemas (AQUILANTI, VINCENZO *et al.*, 2010; COUTINHO *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2013).

# CAPÍTULO 4- DINÂMICA MOLECULAR

## 4.1 Teoria do funcional de densidade

Em 1925 o físico Austríaco Erwin Schrödinger propôs a famosa equação que carrega seu nome. A Equação de Schrödinger pode ser escrita é dada por:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (4.1)$$

onde  $H$  é o operador hamiltoniano,  $\Psi$  é a função de onda e  $E$  é a energia total do sistema. No entanto, para a maioria dos casos a equação é muito difícil de ser resolvida. Devido a esse problema várias aproximações foram propostas para resolver esta equação.

Em 1964 Walter Kohn e seu aluno Pierre Hohenberg publicaram um artigo no qual apresentaram uma reformulação que não utiliza funções de onda, mas baseia-se na densidade eletrônica. A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) é um dos métodos mais utilizados de cálculo de estrutura eletrônica de átomos e moléculas da atualidade. Na DFT a energia total do sistema e suas interações é tratada como um funcional único da densidade eletrônica. Este método permite o cálculo de todas as propriedades do sistema através da densidade eletrônica.

A vantagem desse método é que a função de onda para  $N$  elétrons, que é uma função de  $3N$  no espaço cartesiano e  $N$  de spin, ou seja  $4N$  coordenadas é substituída pela densidade eletrônica, que é em função das três coordenadas de espaço, ou seja  $\rho(\mathbf{r}) = f(x, y, z)$ .

O número de elétrons  $N$  pode ser encontrado a partir da integração do funcional  $\rho(\mathbf{r})$  sobre o espaço, como descrito na equação (4.2)

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad (4.2)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer considera o fato de os núcleos serem muito mais pesados que os elétrons, de forma que o movimento dos elétrons é muito mais rápido que o movimento dos núcleos. Assim, os núcleos são considerados como fixos, e o termo de energia cinética dos núcleos pode ser negligenciado, e assume-se uma constante no lugar do termo de energia potencial de repulsão nuclear. utilizando essa aproximação a equação 4.1 também pode ser escrita como

$$\left[ \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_i \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi = E\Psi, \quad (4.3)$$

com

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_{i\alpha}|}. \quad (4.4)$$

Na equação 4.3, o primeiro termo descreve a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é o potencial externo gerado pelos núcleos, e o terceiro termo é o potencial eletrostático elétron-elétron.

A fundamental teórica da DFT é dada pelos teoremas de Hohenberg e Kohn. Em seu primeiro teorema, enunciaram que “O potencial externo pode ser determinado de forma única, exceto por uma constante irrelevante, pela densidade eletrônica de partículas do estado fundamental”, ou seja, a partir da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  se determina o potencial externo  $v(\mathbf{r}_i)$  e o número de elétrons  $N$ . O potencial externo e o número de elétrons definem o hamiltoniano e por consequência a função de onda e através da função de onda são determinados todos os observáveis do sistema.

Para demonstrar o primeiro teorema considera-se dois sistemas no estado fundamental e não degenerados ( $\Psi$  e  $\Psi'$ ) com a mesma densidade e dois

potenciais externos que diferem por mais que uma constante,  $v(\mathbf{r})$  e  $v'(\mathbf{r})$ , que portanto, levam a hamiltonianos diferentes  $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$ , tem-se que

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle. \quad (4.5)$$

O último termo pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E_0' + \int \rho(\mathbf{r}) |v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})| d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

assim,

$$E_0 < E_0' + \int \rho(\mathbf{r}) |v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})| d\mathbf{r}, \quad (4.7)$$

ou seja,

$$E_0' < E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) |v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})| d\mathbf{r}, \quad (4.8)$$

somando as equações 4.7 e 4.8 encontramos:

$$E_0 + E_0' < E_0 + E_0'. \quad (4.9)$$

Existe uma contradição nesta desigualdade. Assim, prova-se que para potenciais externos distintos produzem densidades diferentes para o estado fundamental.

Como  $\rho(\mathbf{r})$  determina  $v(\mathbf{r})$  e  $N$ , que determinam  $\hat{H}$ , que conseqüentemente determina  $E_0$ , então  $E_0$  é um funcional da densidade eletrônica:

$$E_0 = E_v[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.10)$$

Em seu segundo teorema, Hohenberg e Kohn fornecem uma aproximação que provém do princípio variacional para encontrar a densidade. Para isso, utiliza-se a densidade tentativa  $\rho'(\mathbf{r})$ , onde

$$\rho'(\mathbf{r}) \geq 0 \quad e \quad \int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (4.11)$$

A energia será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja:

$$E[\rho'(\mathbf{r})] \geq E_0, \quad (4.12)$$

onde  $E_0$  é a energia do estado fundamental e  $E[\rho'(\mathbf{r})]$  é a energia do estado fundamental obtida através do funcional da densidade eletrônica. Reescrevendo este funcional de energia tem-se,

$$E[\rho'(\mathbf{r})] = T[\rho'(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho'(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho'(\mathbf{r})], \quad (4.13)$$

ou seja,

$$E[\rho'(\mathbf{r})] = T[\rho'(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho'(\mathbf{r})]. \quad (4.14)$$

A combinação da energia cinética  $T[\rho'(\mathbf{r})]$  com as interações elétron-elétron é conhecida como funcional de Hohenberg e Kohn:

$$\hat{F}_{HK} = T[\rho'(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho'(\mathbf{r})], \quad (4.15)$$

como  $T[\rho'(\mathbf{r})]$  e  $V_{ee}[\rho'(\mathbf{r})]$  dependem apenas da densidade,  $\hat{F}_{HK}$  é um funcional universal. Reescrevendo  $E[\rho'(\mathbf{r})]$ :

$$E[\rho'(\mathbf{r})] = \hat{F}_{HK} + \int v(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.16)$$

Associando a Equação 4.16 com a 4.12 obtém-se:

$$E[\rho'(\mathbf{r})] = \hat{F}_{HK} + \int v(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r})d\mathbf{r} \geq E_0, \quad (4.17)$$

de forma que,

$$E[\rho'(\mathbf{r})] > E_0, \text{ se } \rho'(\mathbf{r}) \neq \rho(\mathbf{r})$$

e

$$E[\rho'(\mathbf{r})] = E_0, \text{ se } \rho'(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}).$$

Para encontrar a densidade e a energia total de um sistema no estado fundamental, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) consideraram que este sistema é não interagente, ou seja, não existem interações elétron-elétron mas cuja densidade é igual a densidade do sistema original. O sistema proposto pode ser descrito pelo Hamiltoniano  $\hat{H}_{NI}$ :

$$\hat{H}_{NI}\psi_i = \left[ \sum_i^N -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_i^N V_{NI} \right] \psi_i = \varepsilon\psi_i, \quad (4.18)$$

neste sistema, a energia cinética e a densidade podem ser calculadas como:

$$T_{NI}\rho(\mathbf{r}) = \left\langle \psi_i \left| \sum_i^N \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \right| \psi_i \right\rangle = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle, \quad (4.19)$$

e

$$\rho_{NI}(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i|^2. \quad (4.20)$$

Como Kohn e Sham consideraram um sistema fictício não interagente, o potencial externo  $v_{NI}(\mathbf{r})$  faz com que a densidade eletrônica no estado

fundamental  $\rho_{NI}(\mathbf{r})$  do sistema, seja igual à densidade eletrônica do estado fundamental da molécula em estudo, ou seja

$$\rho_{NI}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}), \quad (4.21)$$

neste caso  $\rho(\mathbf{r})$  é a densidade real do gás de elétrons.

No intuito de calcular a componente  $T_{NI}$  da energia cinética, Kohn e Sham reescreveram  $\hat{F}_{HK}$ :

$$\begin{aligned} \hat{F}_{HK}[\rho] &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + T_{NI}[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] \\ &\quad - T_{NI}[\rho(\mathbf{r})] - U[\rho(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (4.22)$$

com

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_{NI}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - U[\rho(\mathbf{r})], \quad (4.23)$$

onde,  $E_{XC}[\rho]$  é a energia de troca e correlação (*Exchange-correlation*) que não é facilmente calculada por não ter uma forma analítica,  $T[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia cinética de interação,  $T_{NI}[\rho(\mathbf{r})]$  é a energia cinética não interagente,  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  é o potencial de repulsão de coloumb e  $U[\rho(\mathbf{r})]$  é a interação clássica de Coloumb.

A forma da energia de troca e correlação ainda não é conhecida, e este fato faz com que se aumente a dificuldade de resolver as equações de Kohn-Sham, assim o funcional é aproximado através de informações empíricas do sistema. A idéia de Kohn-Sham é que se variar  $\rho(r)$  de forma suficientemente lenta, a energia de troca e correlação pode ser escrita em função da energia de troca e correlação por elétron para um gás de elétrons uniforme de densidade  $\rho(\mathbf{r})$ .

A energia total é dada por

$$E_{KS}[\rho] = T_{NI}[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho] + V_{NI}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.24)$$

Para Kohn e Sham o sistema não interagente geraria um potencial externo, em que em algum dos seus entes, seria produzida uma densidade eletrônica exatamente igual a densidade eletrônica do sistema real.

## **4.2 Dinâmica Molecular**

A modelagem molecular é uma área da química que tem crescido muito nos últimos anos. Esse crescimento é atribuído ao desenvolvimento de novos métodos que fazem cálculos com maior exatidão e eficiência, além de apresentarem um custo computacional relativamente baixo.

O crescimento destes métodos possibilita a observação de propriedades que seriam muito difíceis de serem observadas experimentalmente, além de permitirem a comparação entre as simulações e resultados experimentais.

A dinâmica molecular (DM) é uma ferramenta computacional muito importante no estudo de sistemas atômico-moleculares. Por meio dela são determinados os movimentos de partículas de qualquer sistema, em que se conheçam as equações que regem o movimento e o seu potencial de interação. Do ponto de vista computacional é uma opção muito complexa e trabalhosa, mas em contrapartida proporciona uma descrição completa do sistema.

A dinâmica molecular tem uma vasta aplicabilidade na simulação de movimentos de sistemas de partículas, ela pode ser eficiente para sistemas grandes como uma galáxia e até mesmo sistemas tão pequenos quanto um átomo desde que sejam conhecidas a interação das forças entre moléculas ou partículas e as equações de movimento que regem sua dinâmica.

O início das simulações computacionais ocorreu no ano de 1953, quando Metropolis publicou o artigo “Equation of State Calculations by Fast Computing Machines”(METROPOLIS, 1953). Em 1957 Alder e Wainwright publicaram o artigo “Phase Transition for a Hard Sphere System”(ALDER; WAINWRIGHT,

1957) que caracteriza a primeira simulação de dinâmica molecular, que foi feita para esferas rígidas com velocidade constantes e colisões perfeitamente elásticas.

Inicialmente foram propostos modelos clássicos, cuja metodologia é fundamentada na Mecânica Clássica e fornece informações sobre o comportamento dinâmico, dependente do tempo, dos átomos que compõem o sistema. A dinâmica molecular clássica utiliza as equações de movimento clássicas de Hamilton:

$$\dot{\mathbf{p}}_I = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (4.25)$$

e

$$\dot{\mathbf{R}}_I = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}_I}, \quad (4.26)$$

onde  $\mathbf{p}_I$  é o momento do I-ésimo átomo e  $\mathbf{R}_I$  é a posição do I-ésimo átomo do sistema. Por definição, o Hamiltoniano clássico é a soma das energias cinética e potencial

$$H = T + V, \quad (4.27)$$

onde o termo  $T$  representa a energia cinética do sistema e o termo  $V$  a energia potencial. Essa equação pode ser escrita como

$$H(\mathbf{p}_I, \mathbf{R}_I) = \sum_{I=1}^N \frac{\mathbf{p}_I^2}{2m_I} + V(\mathbf{R}_I). \quad (4.28)$$

O movimento também pode ser escrito pela mecânica Lagrangiana, onde:

$$L = T - V, \quad (4.29)$$

onde  $L$  é a Lagrangiana clássica que representa a diferença entre a energia cinética e a energia potencial do sistema. Segundo o Princípio de Hamilton em um sistema descrito pela Lagrangiana  $L(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}, t)$ , o movimento do instante  $t_0$  ao instante  $t$  acontece de forma que a ação de

$$A = \int_{t_0}^t L(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}, t) dt, \quad (4.30)$$

é mínima para a trajetória real, quando os pontos inicial e final da trajetória são fixos no espaço de configuração. Este princípio é chamado de princípio de mínima ação, a partir dele encontra-se a Equação de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial L}{\partial q} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}} \right). \quad (4.31)$$

A partir dessas formulações é possível calcular as forças que atuam em um átomo, através do conhecimento do potencial de interação entre as partículas,

$$\mathbf{F}_I = m_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = -\nabla V(\mathbf{R}_I). \quad (4.32)$$

### 4.3 Dinâmica molecular de Car-Parrinello

No ano de 1985 foi apresentado por Roberto Car e Michelle Parrinello a Dinâmica molecular de Car-Parrinello (DMCP), que trata os núcleos classicamente e aos elétrons fornece um tratamento quântico. Um novo método que é capaz de obter os seguintes resultados (CAR; PARRINELLO, 1985):

- i. Calcular propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas grandes e/ou desordenados em nível de cálculo de estrutura eletrônica no estado-da-arte; e

ii. Realizar simulações de dinâmica molecular *ab initio* onde a mecânica clássica descreve o movimento iônico e a aproximação de Born-Oppenheimer separa as coordenadas nuclear e eletrônica.

A combinação da dinâmica molecular clássica com cálculos de estrutura eletrônica resulta em um método que hoje é conhecido como *ab initio* (KRESSE; HAFNER, 1993). Os cálculos utilizam quantidades bem estabelecidas, como: constantes fundamentais e números atômicos dos núcleos (GUND *et al.*, 1980). O alto nível de confiabilidade alcançado é uma das principais vantagens de se utilizar esse método.

A dinâmica molecular de Car-Parrinello (CPMD) tem sido aplicada com sucesso notável para uma variedade de problemas em matéria condensada e físico química, ciência dos materiais, geociências, química e bioquímica.

A conexão entre o tratamento clássico dado aos núcleos e o tratamento *ab initio* para os elétrons é dada pela Lagrangiana estendida de Car-Parrinello, que será discutida no próximo tópico.

### 4.3.1 Lagrangiana de Car-Parrinello

A CPMD aborda a variável clássica  $\{R_I\}$  para os núcleos e a variável quântica ( $\psi_i$ ) para os elétrons de forma unificada, de modo a não minimizar explicitamente o funcional de energia. Define uma dinâmica newtoniana clássica fictícia dada por uma Lagrangiana estendida (LE) que oscila ao redor do mínimo de energia e possui uma parte nuclear e uma eletrônica, além das restrições quânticas necessárias. A Lagrangiana estendida pode ser representada por

$$L_{cp} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] \quad (4.33)$$

$$+ \sum_{i,j=1}^m \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}).$$

O primeiro termo da Lagrangiana estendida de Car-Parrinello descreve a energia cinética fictícia dos elétrons:

$$T_e = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) \rangle. \quad (4.34)$$

Para que os orbitais eletrônicos e a dinâmica newtoniana fossem associados foi introduzido um parâmetro inercial que é chamado de parâmetro de massa fictícia ( $\mu$ ), ou parâmetro de adiabaticidade (TANGNEY, 2006). O parâmetro de massa fictícia, que é responsável pelo controle de trocas de energia entre os subsistemas iônico e eletrônico durante a simulação, tem como unidade energia x tempo<sup>2</sup> (hartree x a.u.<sup>2</sup>). A integral do produto escalar das funções de onda é representada por  $\langle \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) \rangle$ , assim

$$\langle \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) | \dot{\psi}_i(\mathbf{r}) \rangle = \int \dot{\psi}_i^*(r) \cdot \dot{\psi}_i(r) dr^* dr. \quad (4.35)$$

O segundo termo da Lagrangiana de Car-Parrinello é totalmente clássico, e representa a energia cinética do subsistema iônico:

$$T_I = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2, \quad (4.36)$$

onde  $M_I$  representa a massa atômica real e  $\dot{\mathbf{R}}_I$  a velocidade dos núcleos.

No terceiro termo da Lagrangiana encontra-se o funcional de Kohn-Sham (discutido no tópico sobre DFT), que substitui a energia potencial da Lagrangiana

clássica. Como o funcional de Kohn-Sham é proveniente de conceitos da DFT, os elétrons devem estar na superfície de Born-Oppenheimer para qualquer movimento iônico.

O último termo da Lagrangiana de Car-Parrinello garante, através dos multiplicadores de Lagrange ( $\Lambda_{ij}$ ), que as restrições de ortonormalidade sejam satisfeitas

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (4.37)$$

Os multiplicadores de Lagrange asseguram que as funções de onda permaneçam ortonormais durante a simulação, uma vez que eles agem como forças que atuam sobre elas.

No método de Car-Parrinello as equações de movimento são obtidas pelas equações de Euler-Lagrange. Elas podem ser encontradas para as posições do núcleo ( $R_I$ ) e orbitais ( $\psi_i$ )

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial \mathbf{R}_I} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} \right), \quad (4.38)$$

e

$$\frac{\partial L_{CP}}{\partial \psi_i^*} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\psi}_i^*} \right). \quad (4.39)$$

Substituindo a Lagrangiana de Car-Parrinello nas equações de Euler-Lagrange encontra-se as equações de movimento, dadas por:

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = \frac{\partial E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]}{\partial \psi_i^*(t)}, \quad (4.40)$$

e

$$\mu\ddot{\psi}_i(t) = \frac{\partial E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}]}{\partial R_I} + \sum_j \Lambda_{ij}\psi_j. \quad (4.41)$$

Com a integração das equações de movimento é possível encontrar informações sobre as posições e velocidades dos átomos estudados, (AGUIAR; CAMARGO; OLIVEIRA, 2009) uma vez que elas contém as acelerações dos dois subsistemas.

Se as condições forem holonômicas, ou seja, se as condições de vínculos ao movimento do sistema dependem das coordenadas espaciais das partículas e/ou possivelmente do tempo, deve haver uma quantidade de energia conservada. A Energia conservada é dada por

$$E_{cons} = \frac{\mu}{2} \sum_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_i \dot{\mathbf{R}}_I^2 + E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}], \quad (4.42)$$

e a energia física, que corresponde a energia clássica do sistema, é escrita como:

$$E_{fis} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_i \dot{\mathbf{R}}_I^2 + E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}], \quad (4.43)$$

a  $E_{fis}$  é encontrada quando diminuimos a energia cinética eletrônica da energia conservada.

Um detalhe muito relevante na CPMD é a manutenção da adiabaticidade durante a simulação. Devido a grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons, os elétrons se movimentam com uma velocidade muito maior, de forma que tem uma quantidade de tempo satisfatória para se ajustar ao movimento dos núcleos.

Para que a separação adiabática seja garantida, é necessário que a diferença entre a frequência eletrônica e a frequência nuclear seja grande (CAR;

PARRINELLO, 1985). Para observar se não houveram trocas de energia entre os subsistemas iônico e eletrônico, pode ser gerado um gráfico com as energias cinéticas dos subsistemas em função do tempo.

Através do gráfico, é possível observar se as energias cinéticas se mantiveram separadas, e se é necessário ou não, que se faça intervenções para ajuste de parâmetros. Caso a separação adiabática não seja alcançada, os orbitais eletrônicos se “aquecerão”, de forma que a função de onda seja levada para um estado excitado, não se comportando como o sistema físico real esperado estado fundamental.

Para pequenos desvios no estado fundamental, o espectro de frequência pode ser escrito como:

$$\omega_{ij} = \left[ \frac{2(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{\mu} \right]^{1/2}, \quad (4.44)$$

onde  $\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_j$  são os autovalores dos orbitais ocupados e desocupados, e  $\mu$  é o parâmetro de massa fictícia dos elétrons (PASTORE; SMARGIASSI; BUDA, 1991). A menor frequência eletrônica é

$$\omega_{min} \propto \left[ \frac{E_{gap}}{\mu} \right]^{1/2}, \quad (4.45)$$

com

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}, \quad (4.46)$$

onde  $\omega_{min}$  é a frequência mínima e  $E_{gap}$  é a diferença entre o orbital molecular de mais baixa energia não ocupado por elétrons (LUMO – do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular ocupado de mais alta

energia (HOMO – do inglês Highest Occupied Molecular Orbital). A frequência máxima é

$$\omega_{m\acute{a}x} \propto \left[ \frac{E_{cut}}{\mu} \right]^{1/2}, \quad (4.47)$$

onde  $E_{cut}$  é a energia de corte. A variação  $\omega_{min} - \omega_{m\acute{a}x}$  deve ser grande o suficiente para assegurar a separação adiabática dos subsistemas. Para um melhor controle dessa separação o parâmetro de adiabaticidade ( $\mu$ ) pode ser ajustado para garantir que não haja trocas de energia entre os subsistemas. Porém, o parâmetro de massa fictícia é diretamente proporcional ao valor do passo de integração ( $\Delta t$ ), uma vez que ( $\Delta t_{m\acute{a}x}$ ) é proporcional a  $\mu$ :

$$\Delta t_{m\acute{a}x} = \frac{1}{\omega_{m\acute{a}x}} \propto \left[ \frac{\mu}{E_{cut}} \right]^{1/2}, \quad (4.48)$$

de forma que podem ser feitos ajustes entre a frequência e intervalo de tempo, no entanto, esses ajustes devem ser feitos de forma cuidadosa, uma vez que uma grande diminuição no passo de integração pode aumentar o custo computacional e um grande aumento no passo de integração pode trazer resultados errôneos.

# CAPÍTULO 5 - PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

## 5.1 Dinâmica molecular

Para compreender o comportamento para a difusividade do Kr a baixas temperaturas, foram feitas quatro simulações a baixas temperaturas (85 K, 90 K, 95K e 100 K), as quais o sistema mantém o comportamento super-Arrhenius. Para o controle das temperaturas foi empregado o termostato de Nosé-Hoover (NOSÉ, 1984a; NOSÉ, 1984b; HOOVER, 1985).

Em cada simulação foram construídas 50 moléculas de CH<sub>3</sub>OH e um átomo de Kr, de forma que ao todo, cada sistema fosse composto de 301 átomos em uma caixa cúbica de 20 Angstroms, que foram pré-otimizadas.

Após as pré-otimizações foi feita minimização da função de onda para que elas se mantenham na superfície de Born-Oppenheimer. Esta minimização foi feita no CPMD com o algoritmo ODIIS, e as trajetórias visualizadas pelo software Visual Molecular Dynamics (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996).

Foi escolhido o funcional de troca e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE). Para tratar os orbitais do caroço seria necessário um grande número de ondas planas, esse fator aumentaria muito o custo computacional, como alternativa utilizamos os pseudopotenciais que substituem os elétrons do caroço (YIN; COHEN, 1982) para isso, foram escolhidos os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt(VANDERBILT, 1990).

Para a simulação foram escolhidos parâmetros como massa fictícia, a quantidade de ondas planas, que é dada pela energia de corte, a energia de corte para a densidade de cargas (Ecutrho) e o tamanho do passo.

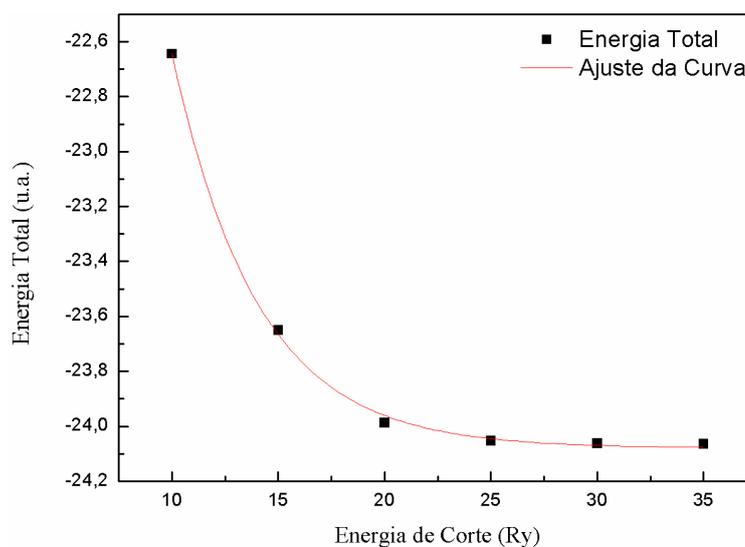
Os parâmetros escolhidos para as simulações são mostrados na Tabela 1, dentre estes parâmetros estão a massa fictícia, o tempo do passo, a quantidade de ondas planas, a qual é dada pela energia de corte.

Tabela 1- Parâmetros usados nas simulações computacionais

<b>Parâmetros</b>	<b>Simulações</b>
<b>Temperatura (K)</b>	85, 90, 95 e 100
<b>Dimensões da caixa (<math>\text{\AA}^3</math>)</b>	20
<b>Tamanho do passo de tempo (u.a.)</b>	5
<b>Funcional</b>	PBE
<b>Massa Fictícia <math>\mu</math> (u.a.)</b>	400
<b>Energia de Corte da Função de Onda (Ry)</b>	25
<b>Energia de Corte para a expansão da densidade de cargas (Ry)</b>	200

Para escolher o valor máximo da energia cinética das ondas planas (*cutoff*), foram feitos testes nos quais a função de onda foi minimizada para vários valores de forma que os diferentes valores encontrados para o *cutoff* foram relacionados com a energia do sistema. A Figura 7 mostra que para uma energia de corte de 25 Ry a energia total já tende a estabilizar-se e esse foi o valor utilizado em todas as simulações.

Figura 7 - Energia total do sistema em função da energia cinética de corte



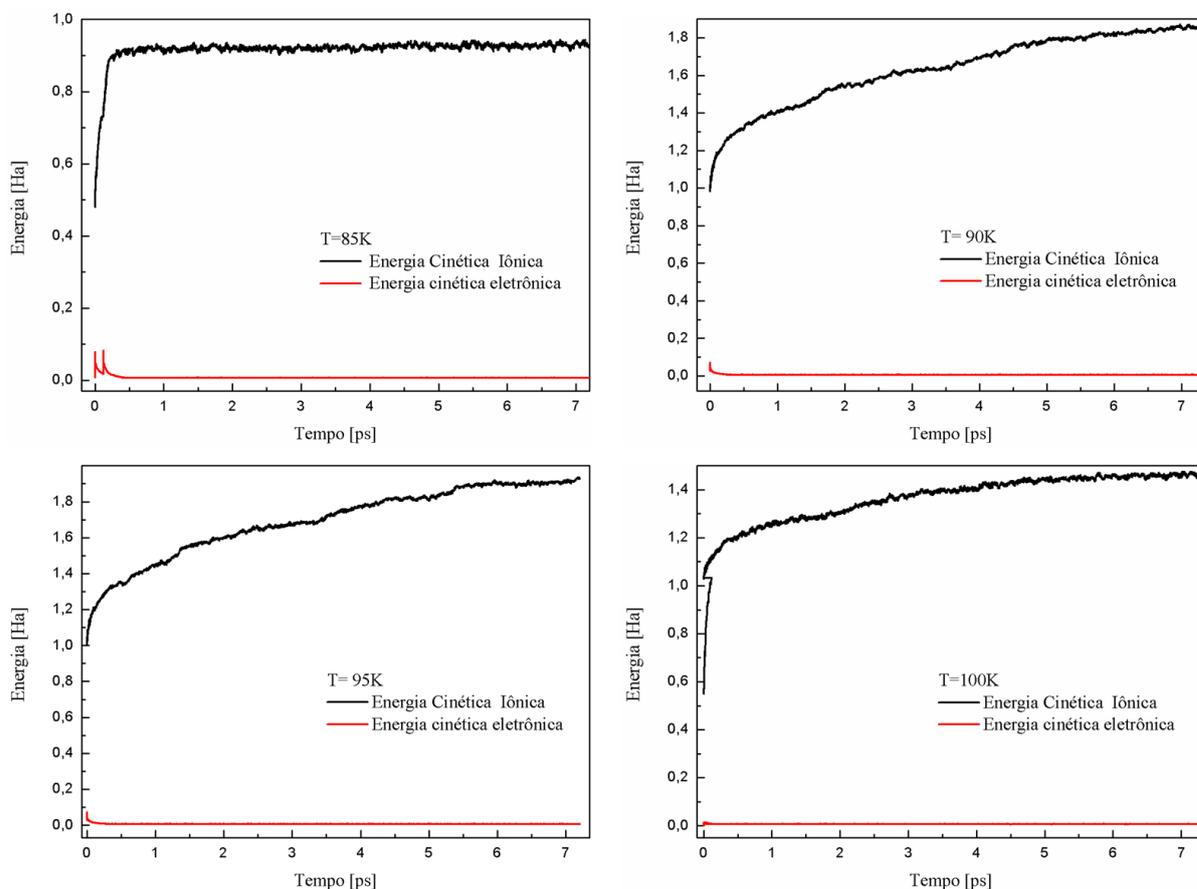
A energia de corte para a expansão da densidade de cargas foi escolhida de acordo com o pseudopotencial ultrasoft de Vanderbilt, para este pseudopotencial a orientação é que seja empregado um valor de 8 a 12 vezes maior que o *cutoff*. A partir dessa orientação, o valor escolhido foi de 200Ry.

Após a escolha dos parâmetros, com o intuito de calcular o coeficiente de difusividade, a primeira simulação foi realizada a uma temperatura de 100K, com um total de 12,1ps. Foi observado que não seria necessário esse número de passos no cálculo, uma vez que com 7,26 ps já era possível encontrar o coeficiente de difusão do sistema. Com base nessa observação as outras dinâmicas foram feitas com 7,26 ps. O passo de integração foi de aproximadamente 0,121fs (5 a.u) e as velocidades e posições dos átomos foram obtidas a cada 5 passos de integração.

Como já foi mencionado, é muito importante que se controle a adiabaticidade do sistema para que a dinâmica adquira resultados proveitosos. Evitando que não ocorram trocas de energias entre os sistemas iônico e eletrônico para que os elétrons permaneçam na superfície de Born–Oppenheimer, que é a superfície de menor energia que pode ser ocupada (estado fundamental), durante

a simulação. A Figura 8 mostra a separação adiabática das energias para quatro temperaturas.

Figura 8 - Energias cinéticas eletrônica e iônica em função do tempo de simulação para 85K, 90K, 95K e 100K



A Figura 8 mostra que durante a simulação a separação adiabática foi alcançada, comprovando que os elétrons se mantiveram no estado fundamental.

## 5.2 Estrutura eletrônica

Nas Tabelas do Apêndice B (enumeradas de B1 a B9) o termo  $E_0$  leva em consideração a correção de ZPE. Assim,  $E_0 = E_e + ZPE$ , onde  $E_e$  é a energia eletrônica. A ZPE (energia do ponto zero) que é encontrada a partir da resolução da equação de Schrödinger nuclear com o potencial harmônico. Com a resolução consegue-se determinar as energias dos estados vibracionais de um oscilador harmônico, de um determinado sistema, como segue:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad (5.1)$$

onde  $h$  e  $\nu$  são a constante de Planck e a frequência respectivamente. O espectro de energias vibracionais consiste em um número infinito de níveis discretos. Quando o número quântico vibracional  $n$  for igual a zero (estado fundamental), tem-se:

$$E = \frac{1}{2} h\nu = \text{ZPE}. \quad (5.2)$$

Este valor finito da energia do estado fundamental, recebe o nome de energia do ponto zero, um fenômeno essencialmente quântico e que está relacionado ao Princípio da Incerteza. Uma vez que este princípio não permite a determinação simultânea da posição e do momento com incerteza zero.

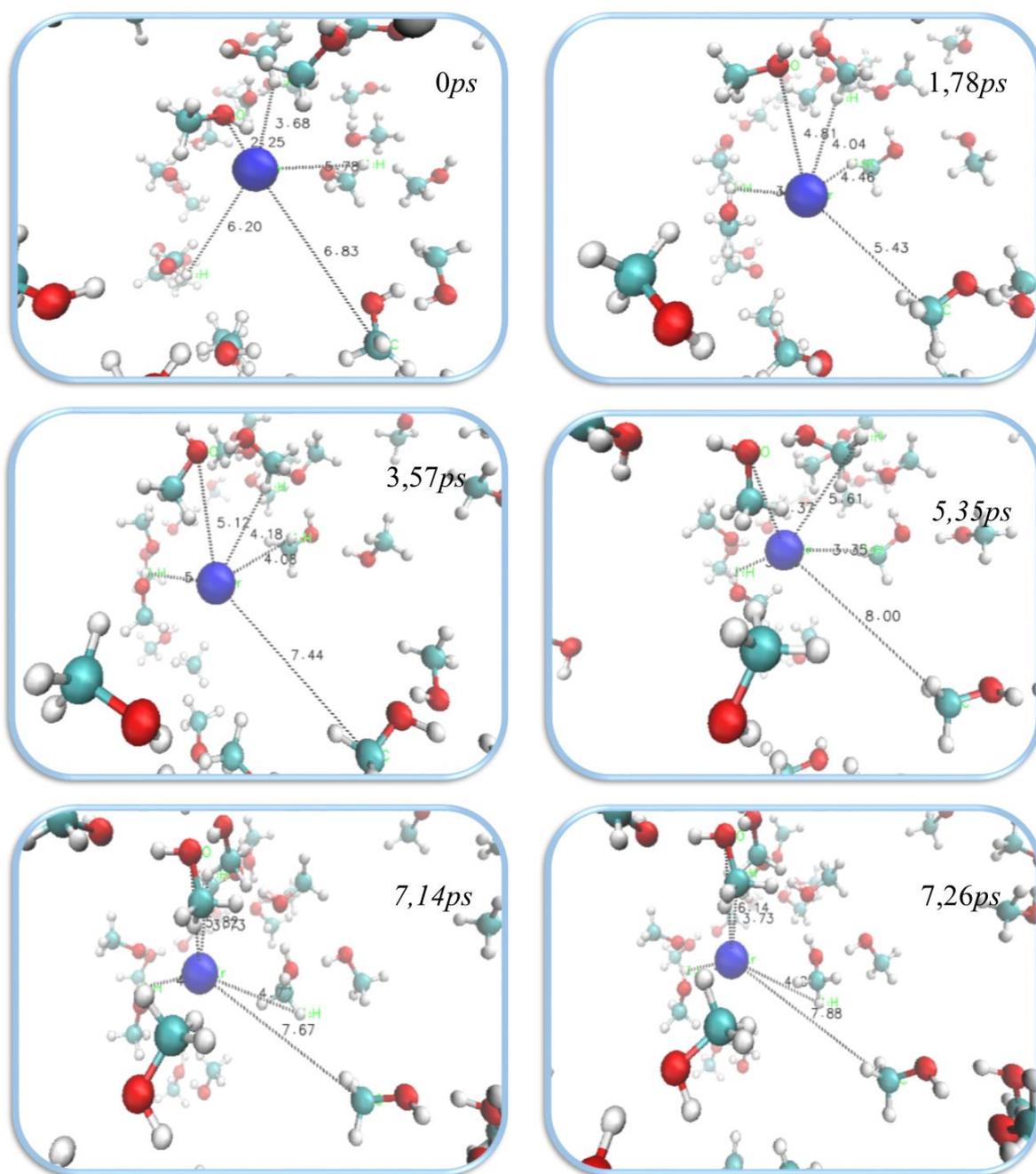
$H$  é a entalpia, que é dada por  $H = E_0 + \text{CorrH}$ , e  $G$  a energia livre de Gibbs, onde  $G = E_0 + \text{CorrG}$ . Os termos  $\text{CorrH}$  e  $\text{CorrG}$  são as correções térmicas para a temperatura estudada para a entalpia e energia livre de Gibbs, respectivamente. Ambas já incluem a correção ZPE.

Também se fez necessária uma análise nas propriedades do complexo, como a variação da energia interna, da entalpia e da energia livre de Gibbs.

## CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo foi realizada a análise dos resultados obtidos a partir das simulações computacionais, que foram descritas no capítulo anterior, assim como uma análise da evolução temporal do sistema, bem como interações e energias.

Figura 9 - Evolução do sistema metanol-criptônio em uma temperatura de 100K.



A Figura 9 ilustra a difusão do átomo de Kr em metanol a uma temperatura de 100 K. Apesar do Kr se movimentar entre as moléculas de metanol não são observadas interações entre o átomo e as moléculas uma vez que as distâncias entre as entidades moleculares são significativamente grandes para qualificar interações moleculares.

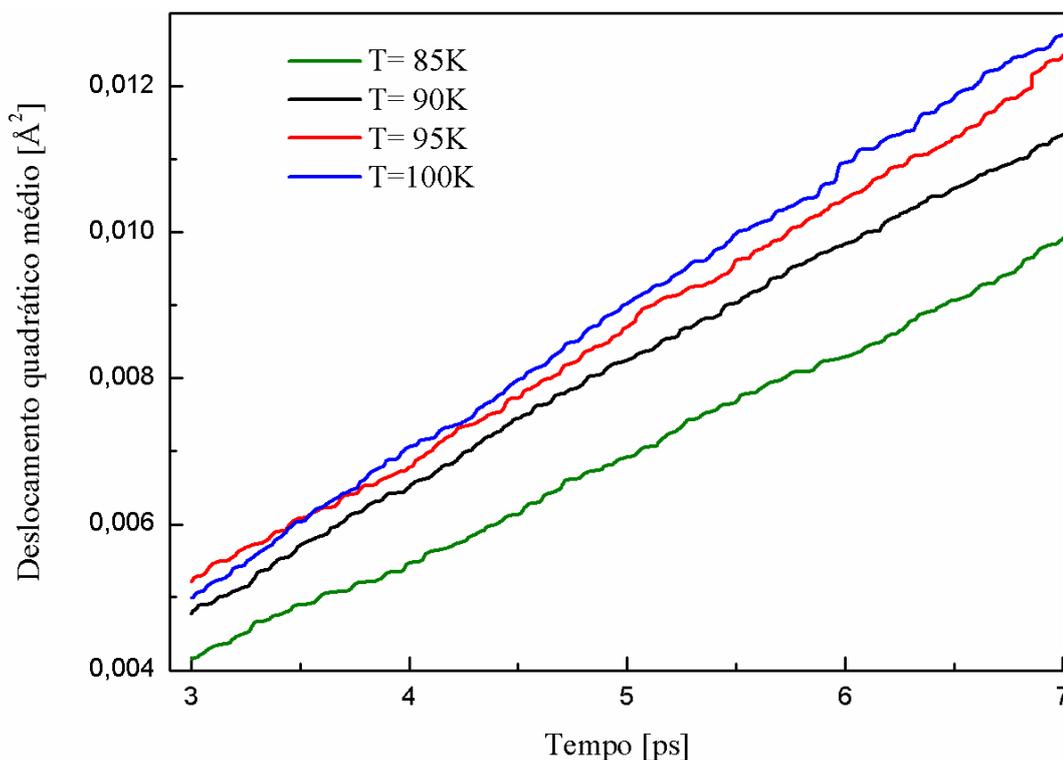
De acordo com Albert Einstein para processos onde ocorrem o movimento browniano o deslocamento quadrático médio deve aumentar linearmente com o tempo, fato que caracteriza o movimento browniano como um processo difusivo normal. Desvios deste comportamento indicam a presença de difusão anômala.

## 6.1 Deslocamento Quadrático Médio

O deslocamento quadrático médio apresenta uma dependência com a temperatura consequentemente impactando no coeficiente de difusão. A Figura 10 demonstra que para as temperaturas de 85K, 90K, 95K e 100K o deslocamento quadrático médio (Eq. 3.1) apresenta uma relação de linearidade com o tempo, estando assim, de acordo com a formulação de Einstein.

Nos primeiros 3 *ps* segundos da simulação não é possível perceber uma diferença significativa entre os desvios quadráticos médios, uma vez que está ocorrendo o processo de equilibração, entretanto, após este período as curvas começam a divergir. Para maiores temperaturas, depois 3ps o começa a ser maior levando a uma maior difusividade do Kr.

Figura 10 - Gráfico do deslocamento quadrático médio pelo tempo.



## 6.2 Função de Distribuição Radial de Pares

Como os líquidos possuem essencialmente arranjos desordenados, na fase líquida, a descrição do sistema deve ser realizada em termos probabilísticos. Para essa descrição utiliza-se a função de distribuição radial de pares (FDRP), que possibilita a obtenção de informações importantes a respeito do arranjo estrutural do sistema, tais quais a existência de interações intermoleculares.

A FDRP,  $g_{ij}(\mathbf{r})$ , é uma medida da correlação entre partículas em sistemas de muitos corpos, ou seja, a probabilidade de se localizar uma partícula a certa distância radial de outra partícula no sistema (LÓPEZ *et al.*, 2009). A FDRP apresenta a disposição média relativa das partículas  $j$  de uma molécula em torno da partícula  $i$  pertencente a outra molécula, ou seja,  $g_{ij}(\mathbf{r})$  representa a

probabilidade de encontrar uma partícula  $j$  a uma distância  $r$  da molécula  $i$ . A função é dada por

$$g_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{N_{ij}(r, r + \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_j}, \quad (6.1)$$

onde, a distância entre as partículas  $i$  e  $j$  está entre  $r$  e  $r + \Delta r$ , o número médio de partículas  $j$  encontradas numa casca esférica de raio interno  $r$  e raio externo  $r + \Delta r$  é dado por  $N_{ij}(r, r + \Delta r)$ , o termo  $4\pi r^2 \Delta r$  é o volume da casca esférica e  $\rho_j$  representa a densidade numérica média de  $j$  na caixa de simulação.

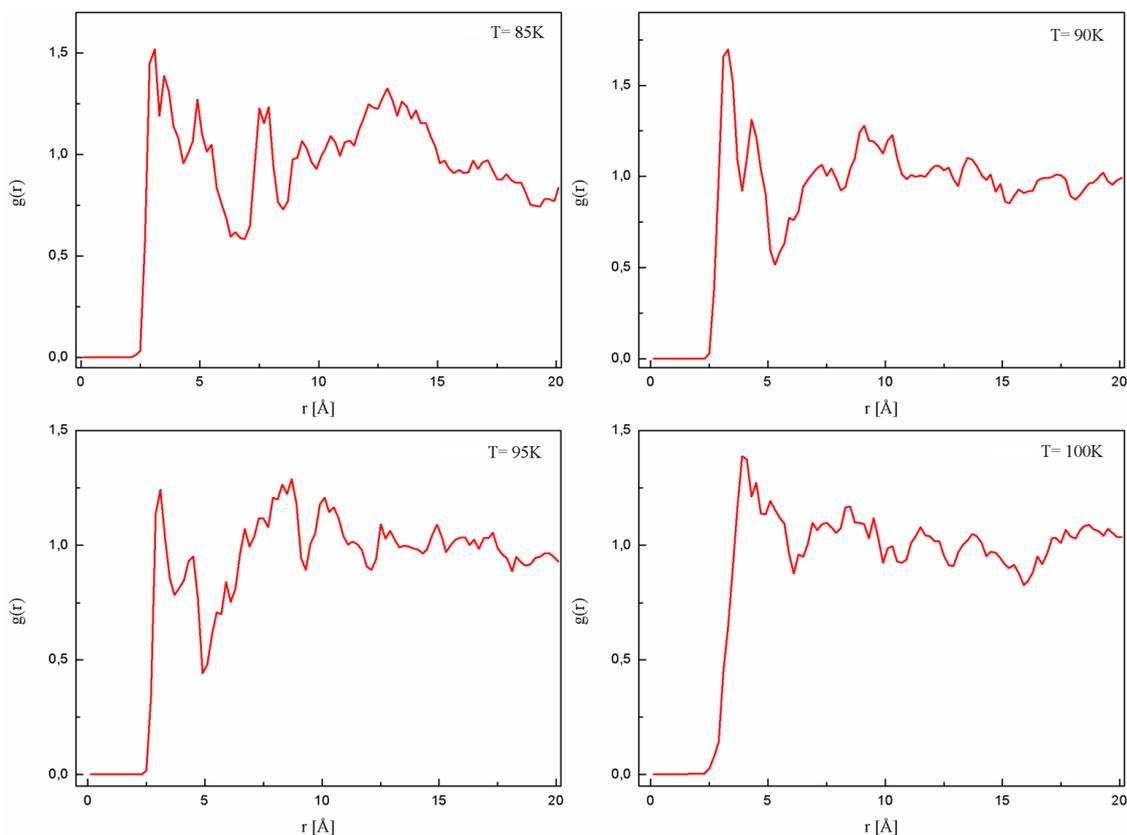
A função  $g_{ij}(\mathbf{r})$  é a razão entre a probabilidade de se encontrar um átomo da espécie a uma certa distância radial do átomo para um sistema de mesma densidade e distribuição aleatória, que seria a distribuição de um gás ideal.

Para o sistema de estudo foram analisadas as interações entre o Kr e os hidrogênios das moléculas de metanol, uma vez que durante os testes foi observado que as menores distâncias ocorriam para este átomo.

A Figura 11 representa a distribuição radial de pares para sistema Kr-CH<sub>3</sub>OH para as temperaturas de 90 K, 95 K e 100 K. É importante observar, que o Kr é um gás nobre e por isso em todos os casos estudados a probabilidade de se encontrar partículas é maior a distâncias acima de 3,00Å.

Baseado em trabalhos onde são observados processos de solvatação essa distância é mais significativa, sugerindo que não estão havendo interações apreciáveis do ponto de vista energético. Para cálculos feitos com oxigênios de uma molécula de Ácido L-Ascórbico e Hidrogênios de moléculas de água formaram-se picos a distâncias próximas a 2,00 Å (BARROSO, 2012). Na FDRP da curcumina em metanol, para os Oxigênios e Hidrogênios o primeiro pico é formado em uma distância menor que 2,00 Å (SANTIN *et al.*, 2016).

Figura 11 - Função de distribuição radial de pares do Kr com os H do metanol para as temperaturas simuladas.



A FDRP é zero para distâncias abaixo de  $2\text{Å}$  para todas as temperaturas, devido às fortes forças repulsivas que existem a distâncias próximas ao diâmetro atômico. Na temperatura 85K o primeiro pico ocorre a distância de  $3,07\text{Å}$  e está situado entre  $2,20\text{-}3,25\text{Å}$ , com um valor de 1,50. Para a temperatura de 90K o primeiro pico ocorre a uma distância de  $3,25\text{Å}$  situada entre  $2,40\text{-}3,89\text{Å}$ , nesse pico a  $g(\mathbf{r})$  é aproximadamente 1,69. Na temperatura de 95K a distância do primeiro pico é de  $3,09\text{Å}$  situada entre  $2,37\text{-}3,76\text{Å}$ , para esse pico o valor da  $g(\mathbf{r})$  é aproximadamente 1,23. Quando sistema está a 100K o primeiro pico se situa entre  $2,25\text{-}4,31\text{Å}$  e ocorre a distância de  $3,96\text{Å}$ , o valor da  $g(\mathbf{r})$  é de 1,37.

Não foi possível observar nenhum padrão de dependência dos picos com as variações de temperatura. Após os picos relatados, a  $g(\mathbf{r})$  aproxima-se de 1, que

indica que não ocorrem interações, caracterizando um movimento meramente aleatório.

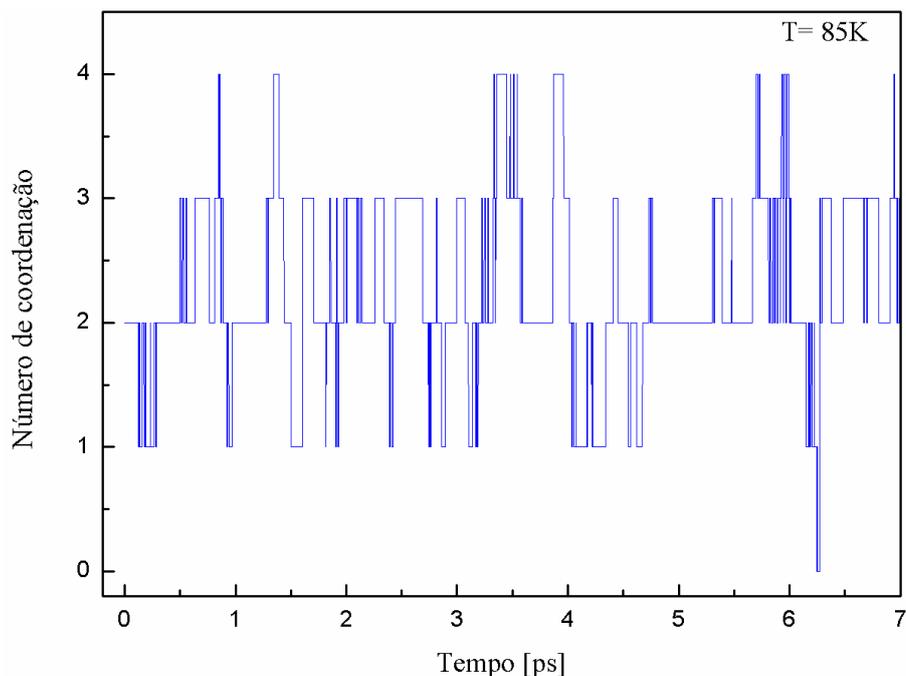
### **6.3 Tempo Médio de Residência**

O Tempo Médio de Residência (TMR) é o tempo médio que uma partícula ocupa uma determinada região do espaço, quando essa região é monitorada. O TMR começa quando o átomo ingressa na região onde ocorre o primeiro pico (encontrado por meio da FDRP) e se finaliza quando a partícula sai dessa região.

#### **6.3.1 TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 85K**

Na região em que ocorre o primeiro pico na FDRP ( $2,3 \leq r \leq 3,3 \text{ \AA}$ ) para a temperatura de 85K, número de coordenação fornece uma média de 2,3 moléculas nessa região (2,3 átomos/frame), mas é possível observar na Figura 12 que em alguns momentos temos até 4 moléculas. Ao todo 8 átomos de hidrogênio interagiram com o Kr, o tempo médio de residência (TMR) de todos os átomos de H na região é de  $0,135ps$ .

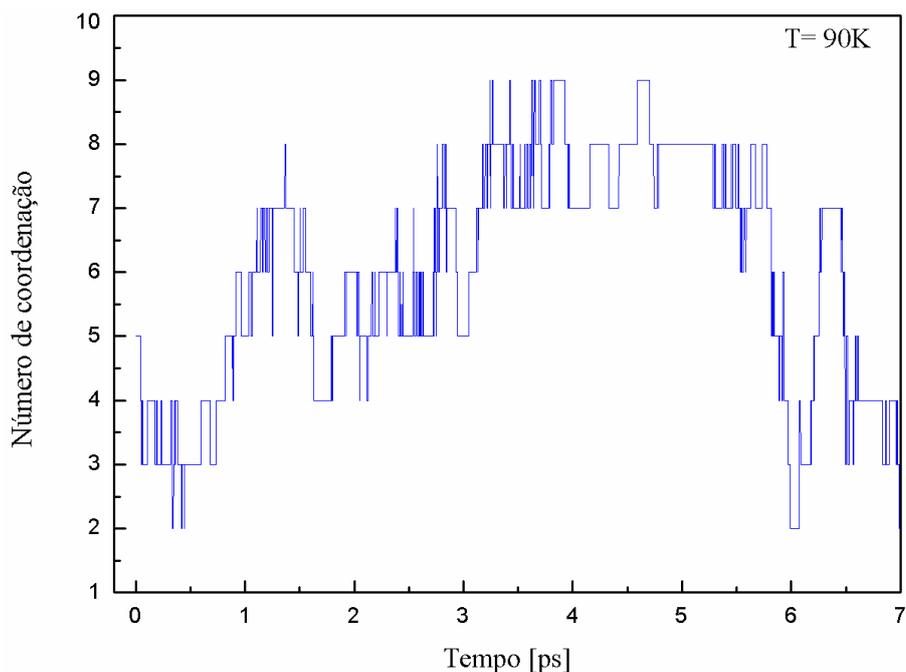
Figura 12- TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 85K ( $2,3 \leq r \leq 3,3 \text{ \AA}$ ).



### 6.3.2 TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 90K

Conforme a Figura 13, Na região do primeiro pico ( $2,3 \leq r \leq 4,0 \text{ \AA}$ ) é possível observar que em alguns momentos existem até 9 átomos de hidrogênio entre essas distancias de Kr. O número de coordenação nos dá uma média de 5,8 moléculas nessa região (5,3 átomos/frame). Ao todo 15 átomos de hidrogênio interagiram com o Kr, o tempo médio de residência (TMR) de todos os átomos de H na região é de  $0,744ps$ .

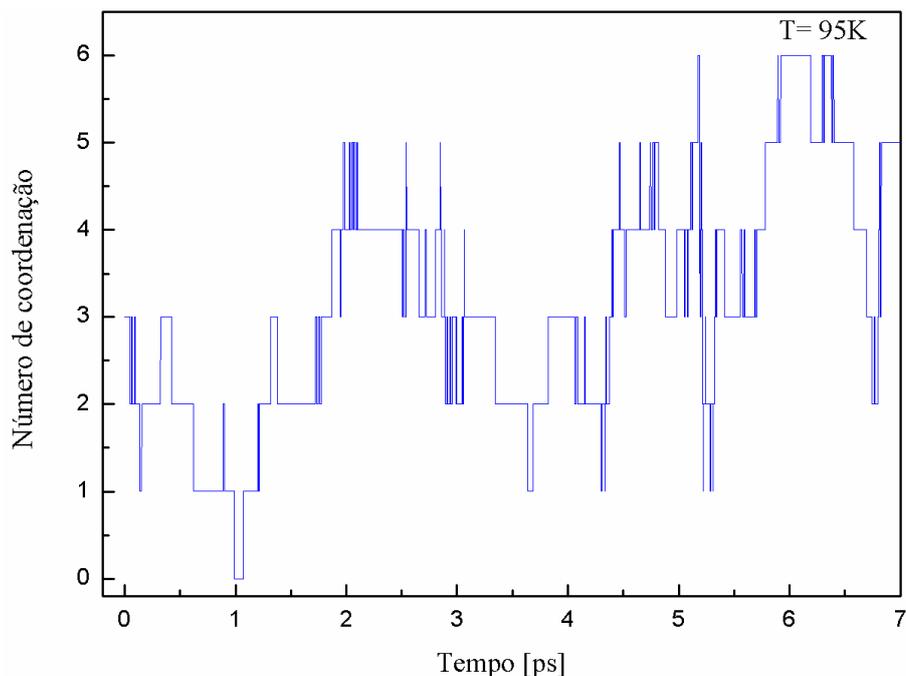
Figura 13 - TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 90K ( $2,3 \leq r \leq 4,0 \text{ \AA}$ ).



### 6.3.3 TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 95K

Para a temperatura e 95K (Figura 14), é possível observar que em alguns momentos existem até 6 átomos de hidrogênio na região do primeiro pico ( $2,3 \leq r \leq 3,7 \text{ \AA}$ ). O número de coordenação nos dá uma média de 3,2 moléculas nessa região (3,2 átomos/frame). Ao todo 13 átomos de hidrogênio interagiram com o Kr, o tempo médio de residência (TMR) de todos os átomos de H na região é de 0,412ps.

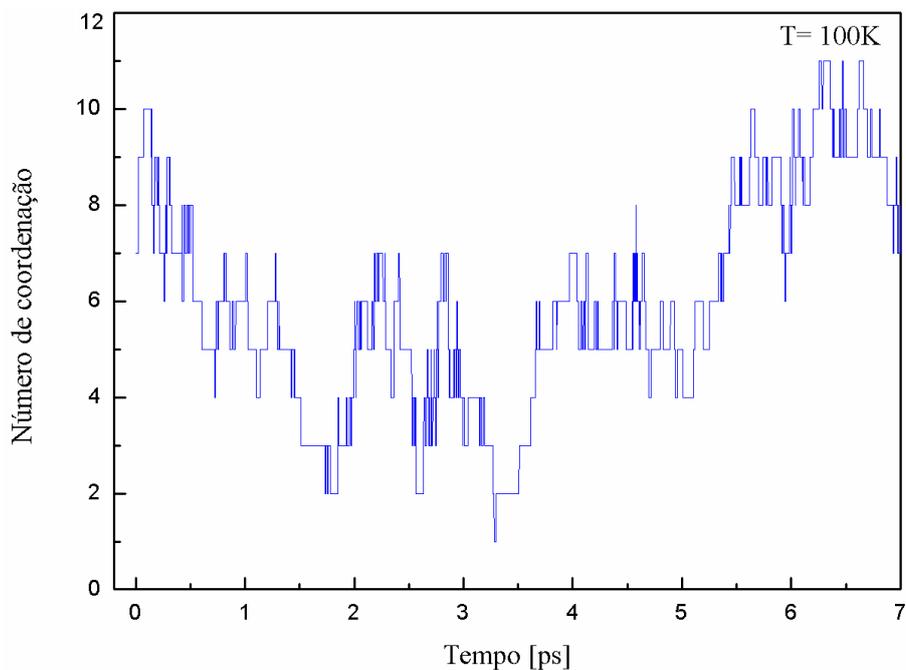
Figura 14 - TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 95K ( $2,3 \leq r \leq 3,7 \text{ \AA}$ ).



### 6.3.4 TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 100K

Para a temperatura de 100K, 26 átomos de hidrogênio interagiram com o Kr, o tempo médio de residência (TMR) de todos os átomos de H na região é de  $0,376ps$ . É possível observar na Figura 15 que em alguns momentos existem até 11 átomos de hidrogênio na região do primeiro pico ( $2,3 \leq r \leq 4,3 \text{ \AA}$ ). O número de coordenação nos dá uma média de 5,9 moléculas nessa região (5,9 átomos/frame).

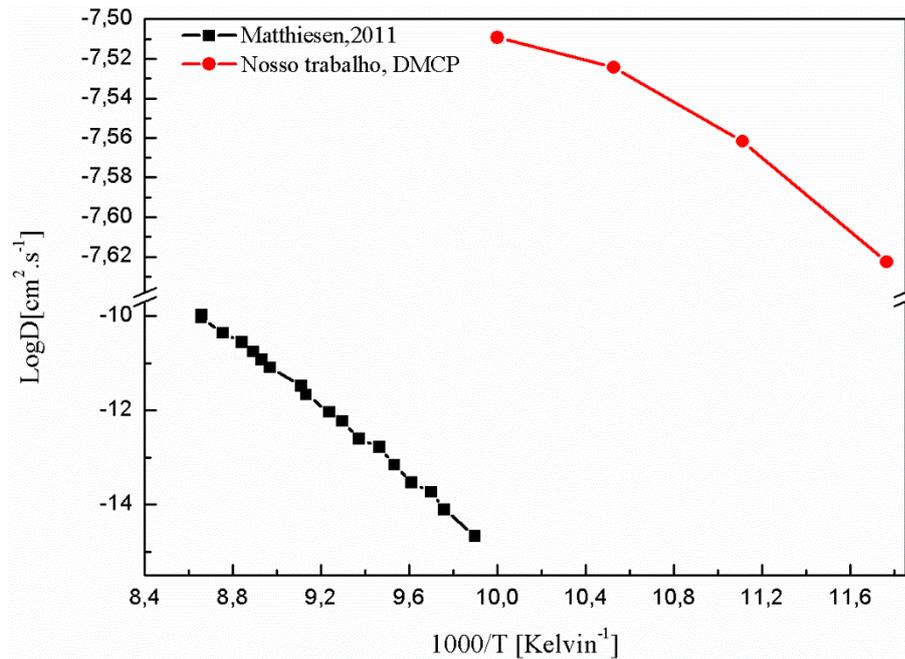
Figura 15 - TMR para o Kr com todos os hidrogênios do metanol a 100K ( $2,3 \leq r \leq 4,3 \text{ \AA}$ ).



## 6.4 Comportamento Super-Arrhenius

No trabalho experimental utilizado para comparação de resultados (MATTHIESEN; SMITH; KAY, 2011; SMITH; KAY, 2012), o Kr em metanol, quando super-resfriado, adquiriu um comportamento para o coeficiente de Difusão que não está em conformidade com a Lei de Arrhenius. Os resultados obtidos a partir da dinâmica molecular de Car-Parrinello também apresentaram este comportamento, conforme pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 - Comparação entre os resultados experimentais e os resultados obtidos por dinâmica molecular de Car-Parrinello.



Adaptado de (MATTHIESEN; SMITH; KAY, 2011)

A Figura 16 mostra uma comparação entre os dados experimentais e os obtidos por dinâmica molecular de Car-Parrinello a 85K, 90K, 95K e 100 K por meio da Equação 3.3. Ocorreu uma grande diferença na ordem de grandeza dos resultados, no entanto, é possível perceber que em ambos os casos o sistema metanol-criptônio apresentou um desvio do tipo super-Arrhenius.

Um fator que pode ter levado a essa diferença de resultados pode ter sido a simplicidade do sistema estudado por dinâmica molecular em relação ao sistema utilizado experimentalmente, uma vez que a dinâmica foi feita para 50 moléculas de metanol e 1 átomo de Kr, enquanto o experimento foi realizado para quantidades bem superiores de metanol.

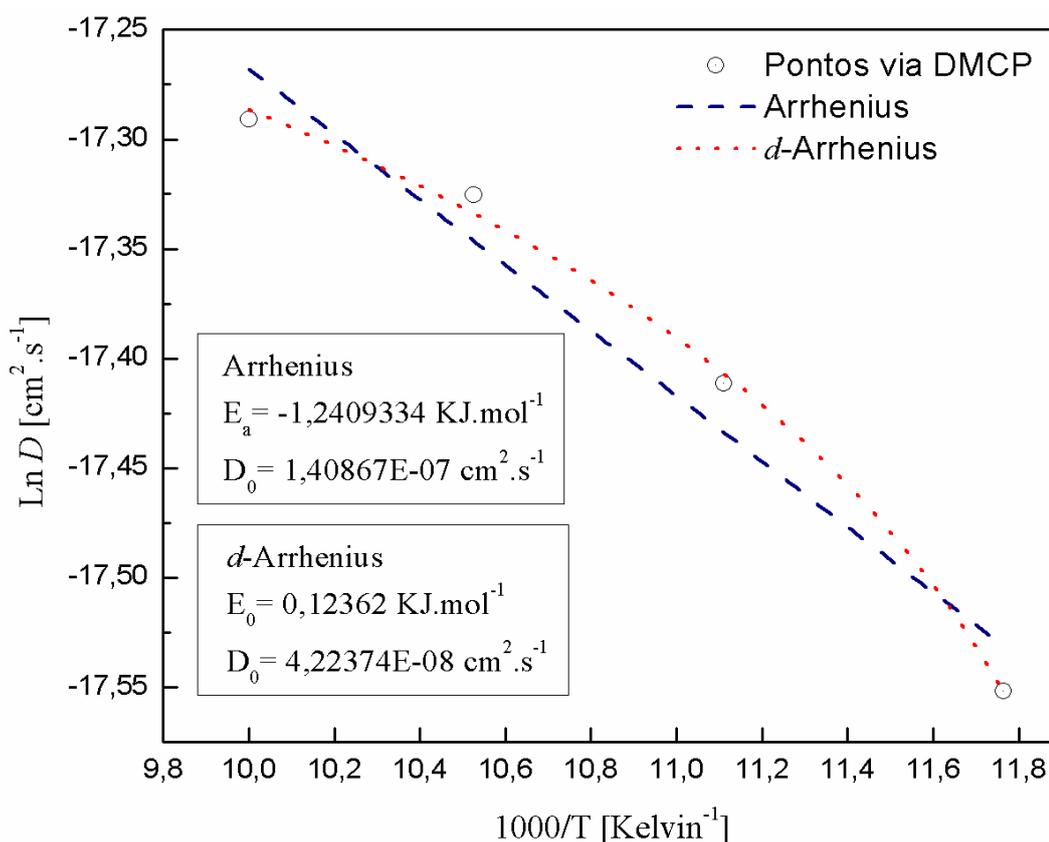
Apesar da dinâmica molecular de Car-Parrinello ser um método que possui uma boa acurácia em relação a métodos de DM em que não são levados em conta a parte eletrônica do sistema, ela pode divergir do sistema experimental, uma vez

que o sistema experimental muito mais complexo que o sistema estudado por DMCP.

Na tentativa de descrever de forma mais eficiente o comportamento super-Arrhenius observado no sistema em estudo, o modelo de *d*-Arrhenius foi ajustado aos dados encontrados com a finalidade de sugerir um ajuste mais apropriado para descrever este fenômeno.

A Figura 17 mostra uma comparação entre a equação de Arrhenius e a *d*-Arrhenius ambas utilizando o diagrama de Arrhenius, para os valores encontrados por DMCP. Pode-se observar que os dados de dinâmica molecular possuem comportamento super-Arrhenius, divergindo da proposta linear da equação de Arrhenius habitual, enquanto o modelo *d*-Arrhenius apresenta um melhor ajuste aos dados encontrados.

Figura 17 - Comparação entre as equações de Arrhenius e *d*-Arrhenius para o sistema Kr-CH<sub>3</sub>OH.



## 6.5 Energia de Interação

Para corroborar com o fato de que o processo de interação entre o Kr e metanol são desprezíveis do ponto de vista energético foram feitos cálculos de DFT e Coupled cluster a partir do pacote computacional Gaussian 09 nas temperaturas de 298K e 100K a 1 atm.

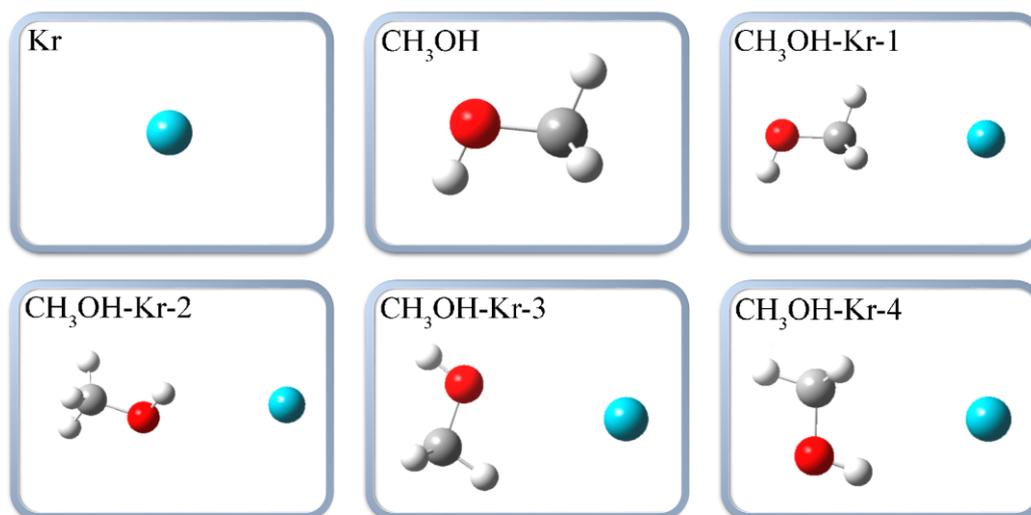
Os cálculos de energia foram feitos inicialmente para o Kr e CH<sub>3</sub>OH isolados. Depois foram realizados cálculos para 4 complexos compreendendo 1 Kr e 1 CH<sub>3</sub>OH com várias conformações que podem ser encontradas a partir dos *frames* das dinâmicas, conforme a Figura 18. Os dados das energias e correções estão no Apêndice B.

Para encontrar as energias de interação foi usada a equação:

$$E_{int} = E_{cpX} - (E_{Kr} + E_{CH_3OH}), \quad (6.1)$$

onde  $E_{int}$  é a energia de interação,  $E_{cpX}$  é a energia do complexo (X=1,2,3 e 4),  $E_{Kr}$  é a energia do Kr isolado e  $E_{CH_3OH}$  é a energia do metanol isolado.

Figura 18 - Kr e CH<sub>3</sub>OH isolados e 4 complexos de CH<sub>3</sub>OH-Kr.



A Tabela 2 demonstra que a variação da energia livre de Gibbs é positiva para todos os complexos de criptônio e metanol estudados tanto para o método

M062X quanto para o CCSD em todos os níveis testados. Esse resultado indica que para a temperatura de 298K e 100K não ocorrem interações espontâneas entre o átomo de Kr e a molécula de CH<sub>3</sub>OH uma vez que as interações não são energeticamente favoráveis.

Tabela 2 - Variação de Energias com correção de ZPE ( $\Delta E$ ), variação de entalpia ( $\Delta H$ ) e variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para as entidades moleculares e os complexos a 298K e 100K em kcal/mol.

Método	Base	Prop	CH3OH-Kr-1		CH3OH-Kr-2		CH3OH-Kr-3		CH3OH-Kr-4	
			100K	298K	100K	298K	100K	298K	100K	298K
M062X	6-31G	$\Delta E$	-1,57	-1,54	-2,69	-2,45	-1,82	-1,71	-2,68	-2,44
		$\Delta H$	-1,40	-1,22	-2,74	-2,07	-1,67	-1,33	-2,72	-2,07
		$\Delta G$	0,49	4,48	-0,67	3,66	0,19	4,31	-0,65	3,68
	6-311G	$\Delta E$	-0,34	-0,24	-0,50	-0,27	-0,58	-0,64	-0,51	-0,27
		$\Delta H$	-0,48	0,05	-0,38	0,09	-0,63	-0,93	-0,40	0,09
		$\Delta G$	1,26	3,96	1,27	3,94	1,27	4,78	1,24	5,31
	cc-pVDZ	$\Delta E$	-0,62	-0,41	-0,79	-0,75	-0,69	-0,69	-0,79	-0,75
		$\Delta H$	-0,87	-0,14	-0,65	-0,46	-0,55	-0,40	-0,65	-0,46
		$\Delta G$	0,97	4,27	1,07	4,41	1,14	3,84	1,07	4,41
	cc-pVTZ	$\Delta E$	-0,41	0,00	-0,78	-0,26	-0,68	-0,35	-0,78	-0,26
		$\Delta H$	-0,63	0,30	-0,98	0,04	-0,83	-0,06	-0,98	0,04
		$\Delta G$	1,05	4,78	0,86	5,15	0,74	3,67	0,86	5,14
CCSD	6-31G	$\Delta E$	-0,29	-0,29	-1,01	-1,01	-0,61	-0,61	-1,02	-1,02
		$\Delta H$	-0,16	0,02	-0,63	-0,53	-0,28	-0,15	-0,64	-0,53
		$\Delta G$	1,34	4,20	1,09	4,47	1,42	4,73	1,09	4,45
	6-311G	$\Delta E$	-0,02	-0,02	-0,12	-0,12	-0,15	-0,15	-0,12	-0,12
		$\Delta H$	0,08	0,27	-0,21	-0,41	-0,24	-0,44	-0,21	-0,41
		$\Delta G$	0,74	1,91	1,20	4,12	1,08	3,84	1,19	4,10
	cc-pVDZ	$\Delta E$	-0,21	-0,21	-0,40	-0,40	-0,25	-0,25	-0,40	-0,40
		$\Delta H$	-0,10	0,09	-0,26	-0,08	-0,14	0,05	-0,26	-0,08
		$\Delta G$	1,15	3,50	1,07	3,60	1,07	3,36	1,06	3,56
	cc-pVTZ	$\Delta E$	-0,24	-0,24	-0,42	-0,42	-0,40	-0,40	-0,43	-0,43
		$\Delta H$	-0,12	0,06	-0,28	-0,11	-0,28	-0,10	-0,30	-0,12
		$\Delta G$	1,25	3,86	1,14	3,86	0,99	3,40	1,02	3,53

Assim, nesse caso, a difusão se dá pelos choques mecânicos entre as moléculas e não por interações entre elas.

## CAPÍTULO 7 - CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se um estudo da difusão do criptônio em metanol a baixas temperaturas por meio de cálculos de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. O Kr em metanol a baixas temperaturas apresentou um comportamento não-Arrhenius, que está de acordo com dados experimentais utilizados a fim de comparação. No entanto os resultados obtidos pela DMCP apresentaram ordens de grandeza diferentes.

O deslocamento quadrático médio das partículas estudadas a baixas temperaturas demonstrou uma relação de linearidade com o tempo, de acordo com a equação de Einstein. As funções de distribuição radial de pares para o Kr e os hidrogênios do metanol demonstraram que a probabilidade de se encontrar partículas é maior a distâncias acima de 3Å nas quatro temperaturas estudadas (85K, 90K, 95K e 100K), essa maior distância poder ser explicada por se tratar de interação com um gás nobre.

Para uma melhor descrição do comportamento super-Arrhenius apresentado pelo sistema em estudo, utilizamos o modelo de *d*-Arrhenius para fazer o ajuste dos dados encontrados, uma vez que, a lei de Arrhenius não se mostra eficiente na descrição desses casos onde ocorrem curvaturas no diagrama de Arrhenius. O modelo *d*-Arrhenius que foi aplicado apresentou resultado satisfatório no ajuste da curva.

Por meio de cálculos de energias via DFT e Coupled Cluster nas temperaturas de 298K e 100K, foi possível observar que não ocorrem interações espontâneas entre o criptônio e o metanol nesta faixa de temperaturas, uma vez que não são energeticamente favoráveis. Estas constatações mostram que a difusão do criptônio em metanol nestas temperaturas se deve a fatores físicos que possibilitam o transporte de massa, e não interações de natureza química.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, Antônio S. N.; CAMARGO, Ademir J.; OLIVEIRA, Solemar S. Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. **Revista Processos Químicos**. Goiânia, v.03, n.05 p. 59-72 , Jan/Jun2009.

ALDER, B; WAINWRIGHT, T. Phase Transition for a Hard Sphere Sy **Journal of Chemical Physics** v. 27, p. 1208–1211 , 1957.

ANGELL, C A. Liquid Fragility and the Glass Transition in Water and Aqueous Solutions. **Chemical Reviews** v. 102, p. 2627–2650 , 2002.

AQUILANTI, V. *et al.* Exact activation energies and phenomenological description of quantum tunneling for model potential energy surfaces. The F+H<sub>2</sub> reaction at low temperature. **Chemical Physics** v. 398, p. 186–191 , 2012.

AQUILANTI, Vincenzo *et al.* Temperature dependence of chemical and biophysical rate processes: Phenomenological approach to deviations from Arrhenius law. **Chemical Physics Letters** v. 498, p. 209–213 , 2010.

ARRHENIUS. **s.z.Chem.** v. 226, p. 4 , 1889.

BARROSO, Elisana Dias. **Estudo do efeito da solvatação aquosa sobre os parâmetros geométricos do ácido l-ascórbico usando a dinâmica molecular de Car-Parrinello**. Anápolis, 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, 2012

BROWN, Robert. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. **The Philosophical Magazine and Journal of Science**. n. 21, p. 358–371, 1828.

CAR, Roberto; PARRINELLO, Michelle. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. **Physical Review Letters** v. 55, p. 2471–2474 , 1985.

CHAMBERLIN, R.V. Non-Arrhenius response of glass-forming liquids. **Physical Review B** v. 48, n. 21, p. 638–645 , 1993.

COUTINHO, Nayara D. *et al.* Description of the effect of temperature on food systems using the deformed Arrhenius rate law: deviations from linearity in logarithmic plots vs. inverse temperature. **Rendiconti Lincei** v. 26, n. 2, p. 141–149 , 2015.

DE FAZIO, Dario *et al.* Exploring the accuracy level of new potential energy surfaces for the F + HD reactions: from exact quantum rate constants to the state-to-state reaction dynamics. **Physical chemistry chemical physics** v. 13, n. 18, p. 8571–82 , maio 2011.

DE SOUZA, Vanessa K.; WALES, David J. Energy landscapes for diffusion: Analysis of cage-breaking processes. **Journal of Chemical Physics** v. 129, n. 16, p. 1–13 , 2008.

DEBENEDETTI, Pablo G; STILLINGER, Frank H. Supercooled liquids and the glass transition. **Nature**. v. 410, n. March, p. 259–267 , 2001.

DIJK, Christiaan P. VAN; SOLBAKKEN, Aage; ROVNER, Jerry M. *Methanol from coal and natural gas* .**U.S. Patent**.1983

EINSTEIN, A. The Theory of Brownian Movement. **Ann physic** , 1910.

GUND, Peter *et al.* Three-Dimensional Molecular Modeling and Drug Design. **Science** v. 208, n. 12, p. 1425–1431 , 1980.

HOOVER, William G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Physical Review A** v. 31, n. 3, p. 1695–1697 , 1985.

HUMPHREY, W; DALKE, A; SCHULTEN, K. VMD: visual molecular dynamics. **Journal of Molecular Graphics** v. 14, p. 33–38 , 1996.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review** v. 140, n. 1951, p. 1133–1138 , 1965.

KRESSE, G; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for a liquid metals. **Physical review B** v. 47, n. 1, p. 558– 561 , 1993.

LÓPEZ, Sinhué *et al.* Structure and electronic properties of iron oxide clusters: A first-principles study. **Physical Review B** v. 80, n. 8, p. 1–10 , 2009.

MARX, D. e HUTTER, J. **Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory And Advanced Methods**. Cambridge University Press, Cambridge, 2009. ISBN 978-0-511-53333 – 4.

MATTHIESEN, Jesper; SMITH, R Scott; KAY, Bruce D. Using Rare Gas Permeation to Probe Methanol Diffusion near the Glass Transition Temperature. **Physical Review Letters** v. 103, p. 1–4 , 2009.

MATTHIESEN, Jesper; SMITH, R. Scott; KAY, Bruce D. Mixing it up: Measuring diffusion in supercooled liquid solutions of methanol and ethanol at temperatures near the glass transition. **Journal of Physical Chemistry Letters** v. 2, n. 6, p. 557–561 , 2011.

METROPOLIS, Nicholas. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. **The Journal of Chemical Physics** v. 21, n. 6, p. 1087–1092 , 1953.

NISHIYAMA, Masayoshi *et al.* Temperature dependence of respiration rates of leaves,  $^{18}\text{O}$ -experiments and super-Arrhenius kinetics. **Chemical Physics Letters** v. 482, n. 4-6, p. 325–329 , 2009.

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

NOSÉ, Shūichi. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. **Molecular Physics** v. 52, p. 255–268 , 1984.

PASTORE, G; SMARGIASSI, E; BUDA, F. Theory of ab initio molecular dynamics calculations. **Phys Rev A** v. 44, n. 10, p. 6334 , 1991.

PERRIN, Jean. Mouvement brownien et réalité moléculaire. **Annales de Chimie et de Physique**. v. 18, p. 5 –114 , 1909.

SANTIN, Lauriane Gomes. **Estudo Teórico das Propriedades Geométricas da Curcumina em Metanol Usando Dinâmica Molecular de Car-Parrinello**. Anápolis, 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, 2014.

SILVA, Valter H C *et al.* Uniform description of non-Arrhenius temperature dependence of reaction rates , and a heuristic criterion for quantum tunneling vs classical non-extensive distribution. **Chemical Physics Letters** v. 590, p. 201–207 , 2013.

SMITH, R Scott; MATTHIESEN, Jesper; KAY, Bruce D. Breaking through the glass ceiling: The correlation between the self-diffusivity in and krypton permeation through deeply supercooled liquid nanoscale methanol films. **The Journal of Chemical Physics** v. 132, p. 1–10 , 2010a.

SMITH, R Scott; MATTHIESEN, Jesper; KAY, Bruce D. Desorption Kinetics of Methanol , Ethanol , and Water from Graphene. **The Journal of Physical Chemistry A** v. 118, p. 8242–8250 , 2014.

SMITH, R. Scott; KAY, Bruce D. Breaking Through the Glass Ceiling: Recent Experimental Approaches to Probe the Properties of Supercooled Liquids near the Glass Transition. **The Journal of Physical Chemistry Letters** v. 3, n. 6, p. 725–730 , 15 mar. 2012.

SMITH, R. Scott; MATTHIESEN, Jesper; KAY, Bruce D. Measuring diffusivity in supercooled liquid nanoscale films using inert gas permeation. I. Kinetic model and scaling methods. **The Journal of Chemical Physics** v. 133, n. 17, p. 174504 , 2010b.

TANGNEY, Paul. On the theory underlying the Car-Parrinello method and the role of the fictitious mass parameter. **Journal of Chemical Physics** v. 124, n. 4 , 2006.

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

YIN, M.T.; COHEN, Marvin L. Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Applicatio to Si and Ge. **Physical Review B** v. 26, n. 10 , 1982.

ZHAO, Yan; TRUHLAR, Donald g. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. **accounts of chemical research** v. 41, n. 2, p. 157–167 , 2008.

# APÊNDICE A

Neste apêndice estão disponíveis os inputs utilizados no programa CPMD para a realização das simulações a temperatura de 100K. Para os inputs das outras simulações foi empregado o mesmo roteiro, com os ajustes de temperatura.

## A.1 Otimização da função de onda

```
&INFO
  50 CH3OH molecule plus 1 Kr atom at 100 K

&END

&CPMD

  OPTIMIZE WAVEFUNCTION
  CONVERGENCE ORBITALS
  1.0d-7
  CENTER MOLECULE ON
  PRINT FORCES ON
  MEMORY BIG

  ODIIS
  10
&END

&DFT
  NEWCODE
  FUNCTIONAL PBE
&END

&SYSTEM
  CHARGE
  0
  SYMMETRY
  1
  ANGSTROM
  CELL
  20.00 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0

  CUTOFF
  25.0
```

```
DUAL  
4.0  
&END
```

## A.2 Período de equilibração

```
&INFO  
  Equilibration running: 1000 steps at 100K  
  
&END  
  
&CPMD  
  
  MOLECULAR DYNAMICS CP  
  RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES LATEST  
  
  SUBTRACT COMVEL ROTVEL  
  100  
  
  MEMORY BIG  
  
  TRAJECTORY SAMPLE XYZ  
  5  
  
  STORE  
  100  
  
  MAXSTEP  
  1000  
  
  TIMESTEP  
  3.0  
  
  NOSE IONS MASSIVE  
  100.0 1600.0  
  
  NOSE ELECTRONS  
  0.007 15000.0  
  
  NOSE PARAMETERS  
  3 3 3 6.0D0 15 4  
  
  SPLINE POINTS  
  2000  
  
&END
```

```

&DFT
  NEWCODE
  FUNCTIONAL PBE
&END

&SYSTEM
  CHARGE
  0
  SYMMETRY
  1
  ANGSTROM
  CELL
  20.00 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0

  CUTOFF
  25.0

  DUAL
  4.0
&END

&ATOMS
*O_VDB_PBE.psp FORMATTED
  LMAX=P
  50
    9.5236    3.5795    7.7668
    1.8511    4.2991   -5.0206
   -2.0421   -3.6851    2.6592
   -3.6507   -1.4102   -7.1352
   -2.3508    2.2037    8.7573
   -0.4291    3.6588    9.7810
   -7.7489    7.1976    9.3031
    3.7430   -7.9472   -4.3244
    3.5270    3.7442    7.5094
   -1.5106    0.1567    0.6603
    0.5975   -4.6983    4.4487
    8.4461    9.8090    7.1760
   -4.0368   -7.8462   -8.2825
   -4.6029    4.5998    4.1722
   -1.3866   -8.9953   -1.5580
    5.9413   -0.5149    0.5518
   -7.9355    6.4717    3.7658
    5.9914   -5.7423   -8.7731
   -8.9569    7.6471   -0.3400
    6.0120   -5.7021   -4.0054
   -6.1450   -3.1346    4.2537
    4.4013   -9.8946    3.0416
   -7.9261   -4.1449    3.5867

```

-8.0054	4.6752	-3.5383
8.0990	-4.9520	1.1825
4.8269	7.0089	1.7742
-1.5901	0.0168	5.9795
-6.3282	3.7997	-6.9051
7.6651	-7.9409	8.6701
-1.1754	0.8012	3.6050
5.7590	3.6313	5.8092
4.8628	8.1866	-4.5704
-8.9725	1.9628	0.5300
3.2207	-3.9245	-4.7179
5.1813	2.3654	-8.4510
-5.9359	9.3898	-5.9917
-7.7077	-8.7875	-0.1860
-9.8602	8.0126	-3.2762
-0.4940	-8.7277	-9.1549
0.7068	-0.2180	-7.1203
-5.6690	0.1036	-5.4954
2.9827	2.6555	3.5363
-6.6866	-3.3837	-7.3284
8.2105	9.0650	-5.0625
2.0982	5.7961	-0.7845
-2.7491	-6.2055	6.4556
6.1764	9.1205	-0.7156
2.0979	-3.6400	-8.7191
6.2398	-1.4422	2.4284
8.4756	-1.2332	6.3471

\*C\_VDB\_PBE.psp FORMATTED

LMAX=P

50		
8.3377	3.1085	7.2011
2.9983	5.0593	-4.7878
-1.6678	-2.6298	1.8259
-3.1208	-0.2804	-7.7604
-2.2619	0.8138	8.8498
0.4543	4.5483	9.1676
-8.3047	5.9224	9.1883
3.7417	-9.3374	-4.2002
4.2003	2.9338	8.4249
-2.7010	0.4682	0.0015
0.0235	-3.4263	4.4766
8.3019	8.4495	6.8951
-2.9962	-6.9196	-8.3633
-3.6888	3.5458	4.2121
-2.7771	-8.9228	-1.4615
5.3899	-1.6915	0.0423
-7.4099	5.5121	2.8993
5.8330	-5.1116	-7.5381

-8.8017	8.6412	0.6273
6.0622	-5.2908	-2.6726
-6.1366	-2.4422	5.4656
4.4383	-8.5295	2.7530
-8.8340	-3.0849	3.5712
-9.1985	3.9941	-3.7843
7.1776	-4.1937	0.4585
4.2225	5.7620	1.9415
-2.0352	-1.2930	6.1652
-5.9998	4.8253	-6.0172
6.8925	-6.8027	8.4338
-0.1119	-0.0901	3.7552
6.2798	2.3365	5.7880
4.5499	7.5855	-5.7906
-8.0882	1.2581	1.3484
2.5649	-4.3883	-5.8593
4.0390	2.3295	-7.6498
-7.0132	8.5112	-6.1172
-7.2476	-7.5370	0.2296
-8.6159	7.4233	-3.5053
0.7524	-9.3551	-9.1251
1.9257	0.4575	-7.1995
-6.0469	1.4383	-5.3412
3.9719	3.5516	3.9447
-7.8960	-3.7737	-6.7511
7.6475	8.5352	-6.2247
2.4535	7.1144	-0.4951
-2.1557	-4.9422	6.4472
6.6960	8.1608	-1.5857
2.8675	-2.5223	-8.3923
7.1743	-2.3195	2.9809
7.6891	-0.4494	5.5013

\*H\_VDB\_PBE.psp FORMATTED

LMAX=S

200

8.1699	2.1414	7.6829
8.4249	2.9668	6.1171
7.4893	3.7722	7.4078
9.7097	4.4228	7.3756
2.6229	6.0657	-4.5831
3.6602	5.0867	-5.6619
3.5651	4.6972	-3.9215
2.1304	3.4119	-5.2039
-0.6258	-2.4291	2.0895
-2.2697	-1.7302	2.0029
-1.7312	-2.8991	0.7645
-2.9458	-3.8946	2.4640
-3.7255	-0.1581	-8.6632

-2.0694	-0.4181	-8.0405
-3.2099	0.6171	-7.1363
-3.1531	-1.5553	-6.3414
-3.2972	0.4801	8.9607
-1.6792	0.4943	9.7223
-1.8282	0.3667	7.9471
-1.4695	2.5389	8.6593
-0.1073	5.4833	9.0917
0.7464	4.2147	8.1645
1.3581	4.7123	9.7670
0.0189	2.8279	9.8680
-9.3834	6.0865	9.2587
-7.9824	5.2568	9.9983
-8.0682	5.4539	8.2253
-6.8073	7.1033	9.2471
3.0622	-9.5372	-3.3672
4.7371	-9.7319	-3.9628
3.3673	-9.8325	-5.1044
4.3236	-7.7264	-5.0405
3.7736	1.9383	8.2748
4.0309	3.2519	9.4608
5.2796	2.9019	8.2328
3.8673	4.6239	7.6047
-3.0392	1.3958	0.4714
-3.4632	-0.3089	0.1360
-2.5476	0.6366	-1.0713
-1.1787	-0.6470	0.2826
0.8224	-2.7581	4.1436
-0.2963	-3.1395	5.4857
-0.8308	-3.3436	3.7938
-0.0643	-5.3150	4.7321
7.2700	8.3496	6.5476
8.4501	7.8257	7.7850
8.9872	8.1157	6.1065
9.3329	9.9433	7.4830
-3.0512	-6.3635	-7.4235
-3.1230	-6.2282	-9.2052
-2.0160	-7.4051	-8.4440
-4.0273	-8.3547	-9.0826
-2.8356	3.9011	3.6280
-4.0903	2.6332	3.7550
-3.3632	3.3199	5.2348
-5.3648	4.3341	4.6699
-3.1035	-9.9656	-1.4218
-3.2267	-8.4318	-2.3331
-3.1015	-8.4033	-0.5517
-1.0576	-8.1070	-1.5954
4.4533	-1.3752	-0.4249
5.1762	-2.4229	0.8312

6.0356	-2.1576	-0.7118
6.7613	-0.7428	0.9693
-7.0104	6.0895	2.0612
-8.1786	4.8206	2.5334
-6.6015	4.9345	3.3638
-8.2958	6.0130	4.5131
6.0220	-5.8983	-6.8027
4.8178	-4.7197	-7.4016
6.5529	-4.2967	-7.3951
5.8356	-5.0929	-9.4459
-9.6686	9.2935	0.4910
-7.8819	9.2202	0.4807
-8.8083	8.2321	1.6448
-8.2218	7.0540	-0.2585
6.2202	-6.2133	-2.1072
5.1256	-4.8200	-2.3500
6.8929	-4.5998	-2.4845
5.8752	-4.9288	-4.5365
-5.5269	-3.0605	6.1299
-7.1434	-2.3353	5.8873
-5.6816	-1.4488	5.3707
-6.6663	-2.6312	3.6425
4.4381	-8.4805	1.6607
5.3454	-8.0498	3.1404
3.5600	-8.0009	3.1429
4.4002	-9.9856	3.9852
-8.3458	-2.3151	2.9674
-9.0282	-2.6925	4.5768
-9.7873	-3.3643	3.1063
-8.3105	-4.8408	4.1031
-9.9815	4.7223	-3.5561
-9.3147	3.1170	-3.1362
-9.2861	3.6790	-4.8312
-7.2934	4.0776	-3.7245
7.7873	-3.6225	-0.2468
6.6164	-3.5031	1.0996
6.4698	-4.8222	-0.0954
7.6113	-5.4673	1.8113
5.0463	5.0466	1.8699
3.4861	5.5512	1.1566
3.7385	5.6656	2.9209
4.1448	7.6650	1.8293
-1.1194	-1.8819	6.2647
-2.6136	-1.6582	5.3079
-2.6388	-1.3991	7.0748
-2.3565	0.5671	5.8878
-6.8351	4.8551	-5.3123
-5.9118	5.7955	-6.5210
-5.0698	4.6191	-5.4737

-5.6264	3.7374	-7.5394
5.8604	-7.1423	8.5557
7.0316	-6.4126	7.4182
7.1024	-6.0039	9.1554
8.5748	-7.6918	8.5744
0.6256	0.4606	4.3452
0.3286	-0.3737	2.7916
-0.4071	-0.9985	4.2943
-1.8439	0.3627	3.0955
5.4010	1.6891	5.7235
6.8406	2.1019	6.7009
6.9251	2.1649	4.9180
6.4910	4.2311	5.8651
3.7992	6.8313	-5.5397
5.4203	7.0979	-6.2462
4.1254	8.3001	-6.5062
5.5155	8.8527	-4.7408
-8.4338	1.4632	2.3652
-7.0544	1.6068	1.2361
-8.1235	0.1780	1.1610
-8.7091	1.8129	-0.3682
2.4813	-3.5088	-6.5035
1.5628	-4.7722	-5.6327
3.1376	-5.1676	-6.3768
3.3157	-4.6592	-4.1264
4.1606	3.1706	-6.9619
3.9649	1.3968	-7.0775
3.1205	2.4645	-8.2337
5.1186	1.6480	-9.0676
-7.8579	9.0494	-5.6789
-6.8500	7.5764	-5.5673
-7.2339	8.2753	-7.1654
-5.1754	8.9616	-6.3617
-6.5035	-7.7609	0.9989
-8.0483	-6.9252	0.6624
-6.7730	-6.9792	-0.5868
-8.3599	-8.6413	-0.8583
-8.7894	6.3532	-3.3628
-7.8576	7.7690	-2.7922
-8.2553	7.6027	-4.5254
-9.7569	8.9481	-3.3897
1.4731	-8.5330	-9.1401
0.9124	-9.9977	-9.9994
0.8942	-9.9491	-8.2141
-1.1547	-9.4074	-9.1431
1.6623	1.4567	-7.5567
2.6145	-0.0151	-7.9102
2.4185	0.5364	-6.2228
0.8880	-1.0960	-6.8122

-7.0711	1.4786	-5.7219
-5.4130	2.1171	-5.9245
-6.0347	1.7523	-4.2904
-4.7804	0.0210	-5.1757
4.5795	3.7148	3.0505
4.5998	3.1380	4.7431
3.5507	4.5072	4.2801
2.4279	2.4838	4.2856
-8.6393	-3.6109	-7.5364
-8.1506	-3.1653	-5.8748
-7.8941	-4.8319	-6.4632
-6.0080	-3.5088	-6.6784
6.5696	8.6546	-6.0857
7.8844	7.4717	-6.3508
7.9631	9.0806	-7.1223
9.1517	8.9820	-5.1394
1.5447	7.5579	-0.0792
2.7527	7.6683	-1.3932
3.2604	7.1717	0.2456
2.8618	5.3697	-1.1503
-1.0940	-5.1372	6.6210
-2.5445	-4.2978	7.2451
-2.2811	-4.4332	5.4838
-3.6776	-6.0843	6.3074
7.7594	8.4047	-1.6589
6.2390	8.2152	-2.5812
6.5805	7.1427	-1.1945
5.2493	8.9466	-0.6217
3.7442	-2.9327	-7.8841
2.3386	-1.8401	-7.7157
3.1873	-1.9665	-9.2821
1.3211	-3.3296	-9.1651
8.1135	-2.0705	2.4794
6.9222	-3.3687	2.7850
7.2877	-2.1750	4.0622
5.4038	-1.6233	2.8370
7.9846	0.5787	5.7275
6.6178	-0.5742	5.7001
7.8833	-0.6612	4.4428
8.2515	-2.1398	6.1842

\*Kr\_VDB\_PBE.psp FORMATTED

LMAX=P

1

0.0003	-0.4914	-0.8754
--------	---------	---------

### A.3 Simulação de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

```
&INFO
CPMD SIMULATION FOR 50_CH3OH_1Kr FOR A TRAJECTORY OF 60000 STEP AT
100K
&END

&CPMD

MOLECULAR DYNAMICS CP
RESTART WAVEFUNCTION COORDINATES VELOCITIES NOSEP NOSEE LATEST
SUBTRACT COMVEL ROTVEL
100

MEMORY BIG

TRAJECTORY SAMPLE XYZ
5

STORE
100

MAXSTEP
60000

TIMESTEP
5.0

NOSE IONS MASSIVE
100.0 1600.0

NOSE ELECTRONS
0.007 15000.0

NOSE PARAMETERS
3 3 3 6.0D0 15 4

&END

&DFT
NEWCODE
FUNCTIONAL PBE
&END
```

```
&SYSTEM
CHARGE
  0
SYMMETRY
  1
ANGSTROM
CELL
20.00 1.0 1.0  0.0  0.0  0.0
```

```
CUTOFF
25.0
```

```
DUAL
4.0
&END
```

```
&ATOMS
*O_VDB_PBE.psp FORMATTED
  LMAX=P
  50
  9.5236    3.5795    7.7668
  1.8511    4.2991   -5.0206
 -2.0421   -3.6851    2.6592
 -3.6507   -1.4102   -7.1352
 -2.3508    2.2037    8.7573
 -0.4291    3.6588    9.7810
 -7.7489    7.1976    9.3031
  3.7430   -7.9472   -4.3244
  3.5270    3.7442    7.5094
 -1.5106    0.1567    0.6603
  0.5975   -4.6983    4.4487
  8.4461    9.8090    7.1760
 -4.0368   -7.8462   -8.2825
 -4.6029    4.5998    4.1722
 -1.3866   -8.9953   -1.5580
  5.9413   -0.5149    0.5518
 -7.9355    6.4717    3.7658
  5.9914   -5.7423   -8.7731
 -8.9569    7.6471   -0.3400
  6.0120   -5.7021   -4.0054
 -6.1450   -3.1346    4.2537
  4.4013   -9.8946    3.0416
 -7.9261   -4.1449    3.5867
 -8.0054    4.6752   -3.5383
  8.0990   -4.9520    1.1825
  4.8269    7.0089    1.7742
 -1.5901    0.0168    5.9795
 -6.3282    3.7997   -6.9051
  7.6651   -7.9409    8.6701
```

-1.1754	0.8012	3.6050
5.7590	3.6313	5.8092
4.8628	8.1866	-4.5704
-8.9725	1.9628	0.5300
3.2207	-3.9245	-4.7179
5.1813	2.3654	-8.4510
-5.9359	9.3898	-5.9917
-7.7077	-8.7875	-0.1860
-9.8602	8.0126	-3.2762
-0.4940	-8.7277	-9.1549
0.7068	-0.2180	-7.1203
-5.6690	0.1036	-5.4954
2.9827	2.6555	3.5363
-6.6866	-3.3837	-7.3284
8.2105	9.0650	-5.0625
2.0982	5.7961	-0.7845
-2.7491	-6.2055	6.4556
6.1764	9.1205	-0.7156
2.0979	-3.6400	-8.7191
6.2398	-1.4422	2.4284
8.4756	-1.2332	6.3471

\*C\_VDB\_PBE.psp FORMATTED

LMAX=P

50		
8.3377	3.1085	7.2011
2.9983	5.0593	-4.7878
-1.6678	-2.6298	1.8259
-3.1208	-0.2804	-7.7604
-2.2619	0.8138	8.8498
0.4543	4.5483	9.1676
-8.3047	5.9224	9.1883
3.7417	-9.3374	-4.2002
4.2003	2.9338	8.4249
-2.7010	0.4682	0.0015
0.0235	-3.4263	4.4766
8.3019	8.4495	6.8951
-2.9962	-6.9196	-8.3633
-3.6888	3.5458	4.2121
-2.7771	-8.9228	-1.4615
5.3899	-1.6915	0.0423
-7.4099	5.5121	2.8993
5.8330	-5.1116	-7.5381
-8.8017	8.6412	0.6273
6.0622	-5.2908	-2.6726
-6.1366	-2.4422	5.4656
4.4383	-8.5295	2.7530
-8.8340	-3.0849	3.5712
-9.1985	3.9941	-3.7843

7.1776	-4.1937	0.4585
4.2225	5.7620	1.9415
-2.0352	-1.2930	6.1652
-5.9998	4.8253	-6.0172
6.8925	-6.8027	8.4338
-0.1119	-0.0901	3.7552
6.2798	2.3365	5.7880
4.5499	7.5855	-5.7906
-8.0882	1.2581	1.3484
2.5649	-4.3883	-5.8593
4.0390	2.3295	-7.6498
-7.0132	8.5112	-6.1172
-7.2476	-7.5370	0.2296
-8.6159	7.4233	-3.5053
0.7524	-9.3551	-9.1251
1.9257	0.4575	-7.1995
-6.0469	1.4383	-5.3412
3.9719	3.5516	3.9447
-7.8960	-3.7737	-6.7511
7.6475	8.5352	-6.2247
2.4535	7.1144	-0.4951
-2.1557	-4.9422	6.4472
6.6960	8.1608	-1.5857
2.8675	-2.5223	-8.3923
7.1743	-2.3195	2.9809
7.6891	-0.4494	5.5013

\*H\_VDB\_PBE.psp FORMATTED

LMAX=S

200

8.1699	2.1414	7.6829
8.4249	2.9668	6.1171
7.4893	3.7722	7.4078
9.7097	4.4228	7.3756
2.6229	6.0657	-4.5831
3.6602	5.0867	-5.6619
3.5651	4.6972	-3.9215
2.1304	3.4119	-5.2039
-0.6258	-2.4291	2.0895
-2.2697	-1.7302	2.0029
-1.7312	-2.8991	0.7645
-2.9458	-3.8946	2.4640
-3.7255	-0.1581	-8.6632
-2.0694	-0.4181	-8.0405
-3.2099	0.6171	-7.1363
-3.1531	-1.5553	-6.3414
-3.2972	0.4801	8.9607
-1.6792	0.4943	9.7223
-1.8282	0.3667	7.9471

-1.4695	2.5389	8.6593
-0.1073	5.4833	9.0917
0.7464	4.2147	8.1645
1.3581	4.7123	9.7670
0.0189	2.8279	9.8680
-9.3834	6.0865	9.2587
-7.9824	5.2568	9.9983
-8.0682	5.4539	8.2253
-6.8073	7.1033	9.2471
3.0622	-9.5372	-3.3672
4.7371	-9.7319	-3.9628
3.3673	-9.8325	-5.1044
4.3236	-7.7264	-5.0405
3.7736	1.9383	8.2748
4.0309	3.2519	9.4608
5.2796	2.9019	8.2328
3.8673	4.6239	7.6047
-3.0392	1.3958	0.4714
-3.4632	-0.3089	0.1360
-2.5476	0.6366	-1.0713
-1.1787	-0.6470	0.2826
0.8224	-2.7581	4.1436
-0.2963	-3.1395	5.4857
-0.8308	-3.3436	3.7938
-0.0643	-5.3150	4.7321
7.2700	8.3496	6.5476
8.4501	7.8257	7.7850
8.9872	8.1157	6.1065
9.3329	9.9433	7.4830
-3.0512	-6.3635	-7.4235
-3.1230	-6.2282	-9.2052
-2.0160	-7.4051	-8.4440
-4.0273	-8.3547	-9.0826
-2.8356	3.9011	3.6280
-4.0903	2.6332	3.7550
-3.3632	3.3199	5.2348
-5.3648	4.3341	4.6699
-3.1035	-9.9656	-1.4218
-3.2267	-8.4318	-2.3331
-3.1015	-8.4033	-0.5517
-1.0576	-8.1070	-1.5954
4.4533	-1.3752	-0.4249
5.1762	-2.4229	0.8312
6.0356	-2.1576	-0.7118
6.7613	-0.7428	0.9693
-7.0104	6.0895	2.0612
-8.1786	4.8206	2.5334
-6.6015	4.9345	3.3638
-8.2958	6.0130	4.5131

6.0220	-5.8983	-6.8027
4.8178	-4.7197	-7.4016
6.5529	-4.2967	-7.3951
5.8356	-5.0929	-9.4459
-9.6686	9.2935	0.4910
-7.8819	9.2202	0.4807
-8.8083	8.2321	1.6448
-8.2218	7.0540	-0.2585
6.2202	-6.2133	-2.1072
5.1256	-4.8200	-2.3500
6.8929	-4.5998	-2.4845
5.8752	-4.9288	-4.5365
-5.5269	-3.0605	6.1299
-7.1434	-2.3353	5.8873
-5.6816	-1.4488	5.3707
-6.6663	-2.6312	3.6425
4.4381	-8.4805	1.6607
5.3454	-8.0498	3.1404
3.5600	-8.0009	3.1429
4.4002	-9.9856	3.9852
-8.3458	-2.3151	2.9674
-9.0282	-2.6925	4.5768
-9.7873	-3.3643	3.1063
-8.3105	-4.8408	4.1031
-9.9815	4.7223	-3.5561
-9.3147	3.1170	-3.1362
-9.2861	3.6790	-4.8312
-7.2934	4.0776	-3.7245
7.7873	-3.6225	-0.2468
6.6164	-3.5031	1.0996
6.4698	-4.8222	-0.0954
7.6113	-5.4673	1.8113
5.0463	5.0466	1.8699
3.4861	5.5512	1.1566
3.7385	5.6656	2.9209
4.1448	7.6650	1.8293
-1.1194	-1.8819	6.2647
-2.6136	-1.6582	5.3079
-2.6388	-1.3991	7.0748
-2.3565	0.5671	5.8878
-6.8351	4.8551	-5.3123
-5.9118	5.7955	-6.5210
-5.0698	4.6191	-5.4737
-5.6264	3.7374	-7.5394
5.8604	-7.1423	8.5557
7.0316	-6.4126	7.4182
7.1024	-6.0039	9.1554
8.5748	-7.6918	8.5744
0.6256	0.4606	4.3452

0.3286	-0.3737	2.7916
-0.4071	-0.9985	4.2943
-1.8439	0.3627	3.0955
5.4010	1.6891	5.7235
6.8406	2.1019	6.7009
6.9251	2.1649	4.9180
6.4910	4.2311	5.8651
3.7992	6.8313	-5.5397
5.4203	7.0979	-6.2462
4.1254	8.3001	-6.5062
5.5155	8.8527	-4.7408
-8.4338	1.4632	2.3652
-7.0544	1.6068	1.2361
-8.1235	0.1780	1.1610
-8.7091	1.8129	-0.3682
2.4813	-3.5088	-6.5035
1.5628	-4.7722	-5.6327
3.1376	-5.1676	-6.3768
3.3157	-4.6592	-4.1264
4.1606	3.1706	-6.9619
3.9649	1.3968	-7.0775
3.1205	2.4645	-8.2337
5.1186	1.6480	-9.0676
-7.8579	9.0494	-5.6789
-6.8500	7.5764	-5.5673
-7.2339	8.2753	-7.1654
-5.1754	8.9616	-6.3617
-6.5035	-7.7609	0.9989
-8.0483	-6.9252	0.6624
-6.7730	-6.9792	-0.5868
-8.3599	-8.6413	-0.8583
-8.7894	6.3532	-3.3628
-7.8576	7.7690	-2.7922
-8.2553	7.6027	-4.5254
-9.7569	8.9481	-3.3897
1.4731	-8.5330	-9.1401
0.9124	-9.9977	-9.9994
0.8942	-9.9491	-8.2141
-1.1547	-9.4074	-9.1431
1.6623	1.4567	-7.5567
2.6145	-0.0151	-7.9102
2.4185	0.5364	-6.2228
0.8880	-1.0960	-6.8122
-7.0711	1.4786	-5.7219
-5.4130	2.1171	-5.9245
-6.0347	1.7523	-4.2904
-4.7804	0.0210	-5.1757
4.5795	3.7148	3.0505
4.5998	3.1380	4.7431

3.5507	4.5072	4.2801
2.4279	2.4838	4.2856
-8.6393	-3.6109	-7.5364
-8.1506	-3.1653	-5.8748
-7.8941	-4.8319	-6.4632
-6.0080	-3.5088	-6.6784
6.5696	8.6546	-6.0857
7.8844	7.4717	-6.3508
7.9631	9.0806	-7.1223
9.1517	8.9820	-5.1394
1.5447	7.5579	-0.0792
2.7527	7.6683	-1.3932
3.2604	7.1717	0.2456
2.8618	5.3697	-1.1503
-1.0940	-5.1372	6.6210
-2.5445	-4.2978	7.2451
-2.2811	-4.4332	5.4838
-3.6776	-6.0843	6.3074
7.7594	8.4047	-1.6589
6.2390	8.2152	-2.5812
6.5805	7.1427	-1.1945
5.2493	8.9466	-0.6217
3.7442	-2.9327	-7.8841
2.3386	-1.8401	-7.7157
3.1873	-1.9665	-9.2821
1.3211	-3.3296	-9.1651
8.1135	-2.0705	2.4794
6.9222	-3.3687	2.7850
7.2877	-2.1750	4.0622
5.4038	-1.6233	2.8370
7.9846	0.5787	5.7275
6.6178	-0.5742	5.7001
7.8833	-0.6612	4.4428
8.2515	-2.1398	6.1842

\*Kr\_VDB\_PBE.psp FORMATTED

LMAX=P

1

0.0003	-0.4914	-0.8754
--------	---------	---------

&END

## APÊNDICE B

Neste apêndice estão as energias com correções para os sistemas estudados por meio do software Gaussian09.

**Tabela B1-** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível M062X/6-311G a 298K.

	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>CorrH</b>	<b>CorrG</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH	-115,604785	0,055982	0,028988	-115,548803	-115,575797
Kr	-2753,785504	0,00236	-0,016262	-2753,783144	-2753,801766
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2869,390678	0,058815	0,019424	-2869,331863	-2869,371254
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2869,390716	0,058913	0,019424	-2869,331803	-2869,371292
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2869,391306	0,05787	0,021361	-2869,333436	-2869,369945
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2869,390713	0,058914	0,021615	-2869,331799	-2869,369098

Tabela B2- Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível M062X/6-311G a 100K.

	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>CorrH</b>	<b>CorrG</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH	-115,604729	0,053072	0,045626	-115,551657	-115,559103
Kr	-2753,785504	0,000792	-0,00459	-2753,784712	-2753,790094
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2869,390771	0,053634	0,043583	-2869,337137	-2869,347188
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2869,391028	0,054051	0,043851	-2869,336977	-2869,347177
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2869,391153	0,053782	0,043983	-2869,337371	-2869,34717
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2869,391044	0,054044	0,043819	-2869,337	-2869,347225

**Tabela B3-** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível M062X/6-31G a 298K.

	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>CorrH</b>	<b>CorrG</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH	-115,567463	0,056122	0,029106	-115,511341	-115,538357
Kr	-2751,109969	0,00236	-0,016262	-2751,107609	-2751,126231
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2866,679893	0,059006	0,022444	-2866,620887	-2866,657449
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2866,681334	0,059083	0,022573	-2866,622251	-2866,658761
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2866,680151	0,059082	0,022432	-2866,621069	-2866,657719
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2866,681326	0,059083	0,022598	-2866,622243	-2866,658728

**Tabela B4-** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível M062X/6-31G a 100K.

	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>CorrH</b>	<b>CorrG</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH	-115,172891	0,052252	0,044785	-115,120639	-115,128106
Kr	-2749,214765	0,000792	-0,00459	-2749,213973	-2749,219355
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2864,388114	0,053247	0,042793	-2864,334867	-2864,345321
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2864,38927	0,053647	0,043553	-2864,335623	-2864,345717
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2864,388627	0,053568	0,043433	-2864,335059	-2864,345194
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2864,389274	0,053645	0,043546	-2864,335629	-2864,345728

**Tabela B5** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível M062X/cc-pVTZ a 298K.

	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>CorrH</b>	<b>CorrG</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH	-115,662299	0,056103	0,029071	-115,606196	-115,633228
Kr	-2753,86622	0,00236	-0,016262	-2753,86386	-2753,882482
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2869,52852	0,058937	0,020421	-2869,469583	-2869,508099
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2869,528934	0,058937	0,021425	-2869,469997	-2869,507509
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2869,52908	0,058929	0,019215	-2869,470151	-2869,509865
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2869,528935	0,058937	0,021423	-2869,469998	-2869,507512

**Tabela B6** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível M062X/cc-pVTZ a 100K.

	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>CorrH</b>	<b>CorrG</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH	-115,662266	0,053142	0,045699	-115,609124	-115,616567
Kr	-2753,866007	0,000792	-0,00459	-2753,865215	-2753,870597
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2869,528931	0,053592	0,043434	-2869,475339	-2869,485497
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2869,529515	0,053621	0,043717	-2869,475894	-2869,485798
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2869,529349	0,05368	0,043367	-2869,475669	-2869,485982
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2869,529516	0,05362	0,043715	-2869,475896	-2869,485801

**Tabela B7-** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível M062X/cc-pVDZ a 298K.

	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>CorrH</b>	<b>CorrG</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH	-115,616321	0,055864	0,028908	-115,560457	-115,587413
Kr	-2753,798269	0,00236	-0,016262	-2753,795909	-2753,814531
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2869,415238	0,05865	0,020101	-2869,356588	-2869,395137
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2869,415786	0,058692	0,020863	-2869,357094	-2869,394923
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2869,415695	0,058692	0,019878	-2869,357003	-2869,395817
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2869,415786	0,058692	0,020865	-2869,357094	-2869,394921

**Tabela B8-** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível M062X/cc-pVDZ a 100K.

	$E_0$	CorrH	CorrG	H	G
CH <sub>3</sub> OH	-115,61616	0,053053	0,045616	-115,563107	-115,570544
Kr	-2753,798269	0,000792	-0,00459	-2753,797477	-2753,802859
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2869,415414	0,053444	0,043562	-2869,36197	-2869,371852
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2869,415688	0,054065	0,04399	-2869,361623	-2869,371698
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2869,415522	0,054067	0,04394	-2869,361455	-2869,371582
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2869,415686	0,054066	0,043994	-2869,36162	-2869,371692

**Tabela B9-** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível CCSD/6-31G a 298K.

	$E_0$	CorrH	CorrG	H	G
CH <sub>3</sub> OH	-115,172891	0,055231	0,02818	-115,11766	-115,144711
Kr	-2749,214765	0,00236	-0,016262	-2749,212405	-2749,231027
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2864,388114	0,058087	0,019076	-2864,330027	-2864,369038
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2864,38927	0,058358	0,020655	-2864,330912	-2864,368615
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2864,388627	0,058318	0,020432	-2864,330309	-2864,368195
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2864,389274	0,058358	0,020635	-2864,330916	-2864,368639

Tabela **B10**- Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível CCSD/6-31G a 100K.

	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>CorrH</b>	<b>CorrG</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH	-115,172891	0,052252	0,044785	-115,120639	-115,128106
Kr	-2749,214765	0,000792	-0,00459	-2749,213973	-2749,219355
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2864,388114	0,053247	0,042793	-2864,334867	-2864,345321
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2864,38927	0,053647	0,043553	-2864,335623	-2864,345717
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2864,388627	0,053568	0,043433	-2864,335059	-2864,345194
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2864,389274	0,053645	0,043546	-2864,335629	-2864,345728

**Tabela B11-** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível CCSD/cc-pVTZ a 298K.

	$E_0$	CorrH	CorrG	H	G
CH <sub>3</sub> OH	-115,484027	0,056289	0,02923	-115,427738	-115,454797
Kr	-2752,295879	0,00236	-0,016262	-2752,293519	-2752,312141
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2867,780287	0,059124	0,019496	-2867,721163	-2867,760791
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2867,780568	0,059139	0,019781	-2867,721429	-2867,760787
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2867,780549	0,059129	0,019022	-2867,72142	-2867,761527
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2867,780595	0,05914	0,019281	-2867,721455	-2867,761314

**Tabela B12-** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível CCSD/cc-pVTZ a 100K.

	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>CorrH</b>	<b>CorrG</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH	-115,484027	0,053285	0,045833	-115,430742	-115,438194
Kr	-2752,295879	0,000792	-0,00459	-2752,295087	-2752,300469
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2867,780287	0,054261	0,043616	-2867,726026	-2867,736671
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2867,780568	0,054288	0,043726	-2867,72628	-2867,736842
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2867,780549	0,054267	0,043461	-2867,726282	-2867,737088
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2867,780595	0,054283	0,043557	-2867,726312	-2867,737038

**Tabela B13-** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível CCSD/cc-pVDZ a 298K.

	$E_0$	CorrH	CorrG	H	G
CH <sub>3</sub> OH	-115,361068	0,05609	0,029122	-115,304978	-115,331946
Kr	-2752,114547	0,00236	-0,016262	-2752,112187	-2752,130809
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2867,475943	0,058922	0,018762	-2867,417021	-2867,457181
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2867,476255	0,058963	0,019243	-2867,417292	-2867,457012
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2867,476021	0,058933	0,018622	-2867,417088	-2867,457399
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2867,476255	0,058963	0,019181	-2867,417292	-2867,457074

**Tabela B14-** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível CCSD/cc-pVDZ a 100K.

	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>CorrH</b>	<b>CorrG</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH	-115,361068	0,05313	0,045683	-115,307938	-115,315385
Kr	-2752,114547	0,000792	-0,00459	-2752,113755	-2752,119137
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2867,475943	0,054094	0,04325	-2867,421849	-2867,432693
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2867,476255	0,054153	0,043446	-2867,422102	-2867,432809
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2867,476021	0,054107	0,043212	-2867,421914	-2867,432809
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2867,476255	0,054155	0,043426	-2867,4221	-2867,432829

**Tabela B15-** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível CCSD/6-311G a 298K.

	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>CorrH</b>	<b>CorrG</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH	-115,221485	0,054869	0,027865	-115,166616	-115,19362
Kr	-2752,009416	0,00236	-0,016262	-2752,007056	-2752,025678
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2867,230934	0,0577	0,014677	-2867,173234	-2867,216257
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2867,231094	0,056772	0,01836	-2867,174322	-2867,212734
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2867,231135	0,056759	0,017951	-2867,174376	-2867,213184
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2867,231095	0,056772	0,018333	-2867,174323	-2867,212762

**Tabela B16-** Energias com correção de ZPE, correções de entalpia (CorrH), correção da energia livre de Gibbs (CorrG), entalpia (H) e energia livre de Gibbs(G) para as entidades moleculares e os complexos em unidades atômicas com o nível CCSD/6-311G a 100 K.

	<b>E<sub>0</sub></b>	<b>CorrH</b>	<b>CorrG</b>	<b>H</b>	<b>G</b>
CH <sub>3</sub> OH	-115,221485	0,051906	0,044446	-115,169579	-115,177039
Kr	-2752,009416	0,000792	-0,00459	-2752,008624	-2752,014006
CH <sub>3</sub> OH-Kr-1	-2867,230934	0,052858	0,041061	-2867,178076	-2867,189873
CH <sub>3</sub> OH-Kr-2	-2867,231094	0,052561	0,041962	-2867,178533	-2867,189132
CH <sub>3</sub> OH-Kr-3	-2.867353152	0,052545	0,041814	-2867,17859	-2867,189321
CH <sub>3</sub> OH-Kr-4	-2867,231095	0,052561	0,041953	-2867,178534	-2867,189142