



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
COORDENAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS DA MOLÉCULA DE CFCl_3
NO VÁCUO E EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO DINÂMICA MOLECULAR
DE CAR-PARRINELLO**

MARY HELLEN DA COSTA MONTEIRO

Anápolis-GO
2012

MARY HELLEN DA COSTA MONTEIRO

ESTUDO DAS PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS DA MOLÉCULA DE CFCI_3
NO VÁCUO E EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO DINÂMICA MOLECULAR DE
CAR-PARRINELLO

Dissertação de mestrado apresentada à Banca Examinadora, do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares, da Universidade Estadual de Goiás, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira

Anápolis-GO
2012

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais; Hélio de Jesus Monteiro e Maria José da Costa Monteiro, aos meus irmãos: Hélio Júnior, Eliane Monteiro e Hélia Salvina e às pequeninas Emanuelle e Hevelyn.

Às minhas amigas Ceíça, Edna Morais, Lílian dos Reis, Mara Salles e Viviane Teodoro.

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos ao pai celeste.

Aos meus pais pelo amor e dedicação.

À Elda Gontijo pela confiança e apoio.

Às minhas irmãs Eliane Monteiro e Hélia Salvina pelo apoio. Ao meu cunhado Alexandre Arrais. À professora Eliane Martins pelo incentivo na pós-graduação.

À amiga Elisana Dias Barroso pelo companheirismo.

À Elda Gontijo pela confiança e apoio À professora Marta que me fez apaixonar pelos números em suas olimpíadas.

Ao meu orientador Solemar Silva Oliveira e ao professor Ademir João Camargo pelos ensinamentos.

Aos amigos Antônio Sérgio Nakao, Eduardo, Elke Dias, Leandro Porfírio, Tarcísio Souza Carvalho e Vítor Perícolli.

Aos meus coordenadores Luciano Sena, Marisa Espíndola, Núbia, Rogério Cardoso e Tânia. Aos colegas de trabalho da Unievangélica, do Colégio Militar de Anápolis e do Consórcio setentrional de Ensino à Distância do curso de Física da UFG, UEG e PUC de Goiás.

Aos colegas da graduação em Física na UFG. Às minhas amigas Andreza Gomide e Paula Monteiro que foram grandes companheiras nos momentos conclusivos. Ao meu médico e amigo Geraldo Espíndola.

Ao meu primeiro professor de Física, Marco Aurélio Duque Estrada Vieira, ainda na época do colégio de Aplicação, pelo incentivo inicial na minha escolha profissional. Ao professor Luciano Ribeiro que muito colaborou na qualificação. Meus agradecimentos à Ediléia Mávia Rezende Silva pela paciência

Um agradecimento especial à professora Célia Maria Alves Dantas da UFG que aceitou o convite para participar da banca de defesa.

*Do pouco que sei, só sei
que a vida é maravilhosa
ou agonia e na maioria
das vezes esta escolha é
minha.*

Lista de Abreviaturas

CFC's - *Compostos que contêm em suas estruturas o cloro, o flúor e o carbono*

DMC - *Dinâmica Molecular desenvolvida por Car-Parrinello*

QTEA - *Química Teórica e Estrutural de Anápolis*

VMD - *Visual Molecular Dynamics*

UA - *Unidades Atômicas*

SD - *Steepest Descent*

Lista de Figuras

- Figura 1:** Estrutura tridimensional da molécula de CFCl_3
- Figura 2:** Estrutura tridimensional do CFCl_3 modificada para ilustrar índices associados a cada átomo da molécula de CFCl_3
- Figura 3:** Molécula de CFCl_3 no vácuo otimizada no programa VMD
- Figura 4:** Gráfico da Energia Cinética Eletrônica e Iônica X Número de Passos em dinâmica do CFCl_3 no vácuo.
- Figura 5:** Energia total do sistema que contém CFCl_3 no vácuo.
- Figura 6:** Temperatura da molécula de CFCl_3 em meio aquoso.
- Figura 7:** Imagem da molécula de CFCl_3 em água gerada no VMD (Visual Molecular Dynamics).
- Figura 8:** Gráfico da Energia Cinética Eletrônica e Iônica X Número de Passos em dinâmica do CFCl_3 no vácuo.
- Figura 9:** Menores distâncias médias entre os átomos de hidrogênio.
- Figura 10:** Temperatura do CFCl_3 em água.
- Figura 11:** Energia total do sistema hidratado.
- Figura 12:** Variação dos ângulos formados entre o Flúor, o Cloro e o Carbono durante a simulação em água.
- Figura 13:** Função distribuição radial de pares do carbono com todos os oxigênios e do carbono com todos os hidrogênios. Anexo; número de Hidratação.
- 14:** Função distribuição radial de pares do Cloro (índice 3) com todos os hidrogênios e com todos os oxigênios do meio aquoso.
- Figura 15:** Função distribuição radial de pares do cloro (índice 4) com todos os átomos de oxigênio e todos os átomos de hidrogênio.
- Figura 16:** Função distribuição radial de pares do cloro (índice 5) com todos os oxigênios.
- 17:** Gráfico do coeficiente de difusão do CFCl_3 durante a simulação em água.

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades Estruturais da molécula de Freon-11 (CFCl_3) no vácuo obtidos por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, a 300 K.

Tabela 2: Distância média de ligação e ângulo médio para a molécula de CFCl_3 no vácuo.

Tabela 3: Distâncias médias de ligação e ângulos médios para a molécula de CFCl_3 em meio aquoso.

Tabela 4 - Propriedades Estruturais da molécula do freon-11 (CFCl_3) no vácuo obtidos por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, a 300 K.

Tabela 5: Tabela comparativa das médias das medidas de ligação e dos ângulos médios para a molécula de CFCl_3 no vácuo e em água com desvio percentual.

Sumário

Dedicatória.....	iv
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	ix
Sumário.....	x
Resumo.....	xi
Abstract.....	xii
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 Objetivos do Trabalho.....	1
1.2 A Molécula de CFCl_3	3
Capítulo 2.....	7
A Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.....	7
2.1 Introdução.....	7
2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer.....	9
2.3 Teoria do Funcional da Densidade.....	11
2.4 Algoritmos de Integração.....	13
2.5 Algoritmos de Minimização.....	14
2.6 O Método de Car-Parrinello.....	15
2.7 Controlando a Adiabaticidade do Sistema.....	16
2.8 As Equações de Car-Parrinello.....	17
2.8 Controlando a Temperatura do Sistema.....	19
Capítulo 3 - Metodologia.....	23
3.1 Molécula do Gás CFCl_3 no Vácuo.....	23
3.2 Molécula de CFCl_3 em Água.....	24
Capítulo 4 - Resultados e Discussão.....	26
4.1 Molécula de CFCl_3 no Vácuo.....	26
4.1.2 Controle da Adiabaticidade.....	27
4.2.1 Parâmetros para a Dinâmica Molecular de CFCl_3 em Água.....	30
4.2.2 Adiabaticidade do Sistema Aquoso.....	30
4.2.3 Distâncias Médias de Ligação e Ângulos Médios para a Molécula de CFCl_3 no Vácuo.....	31
4.3 Distribuição Radial de Pares.....	36
4.3.1 Gráficos da Distribuição Radial de Pares.....	38
Capítulo 5 – Conclusão.....	43
Referências Bibliográficas.....	44
Apêndice A.....	48
Reações de Depleção do Ozônio.....	48
Apêndice B- Equação de Schrödinger.....	50

Resumo

O Freon-11 (CFCl_3) apresenta muitas aplicações nas indústrias, principalmente no setor de refrigeração. Neste trabalho, foi realizado um estudo sobre a molécula do CFCl_3 em que foram avaliados alguns parâmetros estruturais como ângulos e distâncias de ligações entre os átomos. Foi estudado o comportamento deste composto em meio aquoso, a fim de verificar se ocorre a formação de uma estrutura de hidratação. Para a realização deste estudo, a molécula do CFCl_3 foi, inicialmente, simulada no vácuo utilizando-se o Modelo de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, onde foram obtidos os parâmetros estruturais. Posteriormente, a molécula foi disposta em uma caixa contendo 54 moléculas de água, onde este novo sistema foi avaliado por simulação utilizando-se o mesmo algoritmo. A minimização de ambos os sistemas foi realizada com o auxílio dos algoritmos *Steepest Descent* e *Damp*. A simulação por dinâmica molecular foi realizada com o auxílio do algoritmo *Verlet*. As funções de onda foram expandidas através do conjunto de base de ondas planas, empregando-se os pseudopotenciais de *Vanderbilt*. A temperatura dos sistemas moleculares em estudo foi mantida constante a um valor de 300 K através da utilização do termostato de Nosé-Hoover. Nas análises, observou-se que a molécula do CFCl_3 não interage de forma efetiva perante as moléculas de água, que são bastante polares. Este resultado foi obtido observando-se que as moléculas de água, praticamente, não distorcem a estrutura do CFCl_3 , uma vez que não são formadas estas interações. O método de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello não apenas descreve bem sistemas interagentes, como também descreve sistemas em que as espécies químicas não interagem de modo efetivo.

PALAVRAS-CHAVE: Dinâmica Molecular, Solvatação, Triclorofluorcarbono

Abstract

The Freon-11 (CFCl_3) has many applications in industry, especially in the refrigeration sector. In this work, a study was conducted on the molecule CFCl_3 which evaluated some structural parameters such as angles and distances of bonds between atoms. We studied the behavior of this compound in aqueous medium in order to check whether there is the formation of a structure of hydration. For this study, the molecule CFCl_3 was initially simulated in vacuum using the Molecular Dynamics Model of Car-Parrinello, where they obtained the structural parameters. Subsequently, the molecule was arranged in a box containing 54 water molecules, where this new system was evaluated by simulation using the same algorithm. The minimization of both systems was performed with the aid of steepest descent algorithms and Damp. A molecular dynamics simulation was performed with the aid of the Verlet algorithm. The wave functions were expanded through the base set of plane waves, using the pseudopotentials Vanderbilt. The temperature of the molecular system under study was kept constant at a value of 300 K using the Nose-Hoover thermostat. In the analyzes, it was observed that the molecule CFCl_3 not interact effectively with water molecules, which are polar. This result was obtained by observing that water molecules, practically, not distort the structure of trichlorofluorcarbono, since these interactions are not formed. The method of Molecular Dynamics Car-Parrinello not only describes interacting systems as well as systems in which also describes the chemical species do not interact effectively.

KEYWORDS: Molecular Dynamics, Solvation, Trichlorofluorcarbono

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Objetivos do Trabalho

As simulações computacionais se traduzem em métodos capazes de fazer conexões entre a teoria e situações hipotéticas. Tanto é viável a realização de simulações de sistemas de ocorrências naturais, quanto há a possibilidade de simular sistemas hipotéticos, o que torna as simulações interessantes e de grandes aplicações. É possível prever o comportamento de sistemas de partículas sem interferir diretamente na natureza, podendo até utilizar estes resultados em contribuições positivas ao meio ambiente e às suas populações.

Um dos objetivos deste trabalho é estudar e verificar a eficácia do método de simulação por dinâmica molecular proposto por Robert Car e Michelle Parrinello [1]. Os valores obtidos neste estudo serão comparados a outros já registrados em métodos diferentes. Este estudo se efetivará na simulação do CFCl_3 em dinâmica molecular no vácuo e em meio aquoso com a finalidade de estudar as propriedades geométricas da molécula do freon-11, (CFCl_3). Utilizaremos o método de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello para a obtenção destas propriedades [1].

O CFC-11 pode causar algumas complicações à saúde do ser humano se for inalado ou absorvido pelo organismo em doses inadequadas [2]. Assim, é de grande relevância entender como esta molécula se comporta em meio aquoso, pois a água está presente na composição do ar, na composição dos solos e, em grande quantidade, no organismo dos seres vivos.

Exposições ao CFC-11 podem ocorrer através da ingestão, inalação e exposição cutânea. Devido ao seu alto coeficiente de partição^a, o CFC-11 apresenta rápida absorção após ingestão tanto em animais como em seres humanos. A maioria das informações sobre os efeitos tóxicos do CFCl_3 advêm dos relatos de inalação acidental ou intencional desta substância em produtos de aerossóis [3]. Dentre os efeitos tóxicos do CFCl_3 estão os distúrbios

^a Define-se o coeficiente de partição de uma determinada espécie química como sendo a razão entre as concentrações estabelecidas nas condições de equilíbrio de uma substância química ao ser dissolvida em sistema que possui uma fase orgânica e uma fase aquosa.

cardíacos e pulmonares incluindo-se também as alterações na frequência respiratória. Foram encontrados registros de casos de morte súbita, geralmente com parada cardíaca, em casos de utilização totalmente indiscriminada do composto. Também há registros de casos de asfixias causadas em inalações de grandes quantidades em ambientes fechados [3]

Em uma ocorrência letal em ser humano [3] encontrou-se CFCl_3 no cérebro, coração, pulmão, fígado, sangue, rim e baço. Reações adversas também foram verificadas em caso de uso sem moderação em propelentes de inaladores de doses utilizados no tratamento de broncoconstrição devido à asma e bronquite crônicas⁴. Há um registro de 0,15mg/L como o nível contaminante máximo admitido para o triclorofluormetano em água potável [5].

Considerando a significativa participação na constituição do ser humano, dos animais e dos alimentos, além do seu próprio ciclo, atribui-se à água a grande responsabilidade pelo transporte de muitas substâncias. Assim, investigaremos o comportamento do CFCl_3 em meio aquoso, observando a sua difusão e a interação em meio aquoso.

Analisaremos a formação de camadas de solvatação da molécula de CFCl_3 . A solvatação é o processo interativo entre o soluto e o solvente. No caso em que o solvente é a água, este processo é denominado de hidratação. Também calcularemos o número de hidratação do CFCl_3 .

As possibilidades de formação das camadas de solvatação podem até contestar a total responsabilidade do CFCl_3 na destruição da camada de ozônio, uma vez que esta molécula 'envolta por água teria algumas ações externas dificultadas.

As diversas aplicações do Freon-11 fazem com que esta substância, embora com muitas restrições, ainda seja utilizada [6]. Os principais substitutos dos CFC's, os hidrocarbonetos, também colaboram para o aumento do aquecimento global. Assim, conhecer o modo como o CFCl_3 se espalha pelo meio ambiente é a melhor maneira de estabelecer e rever normas para o seu manuseio e consumo.

Durante as simulações, as estruturas moleculares são geradas com distorções que são causadas pelas interações de atração e repulsão entre os átomos da molécula e também da ação de outros átomos vizinhos. Será realizada uma análise geométrica destas distorções a partir da obtenção dos

ângulos e das distâncias de ligações médias ao final das simulações da molécula de CFCl_3 no vácuo e em meio aquoso, investigando suas possíveis interações com a água.

1.2 A Molécula de CFCl_3

O CFCl_3 apresenta uma estrutura tridimensional:

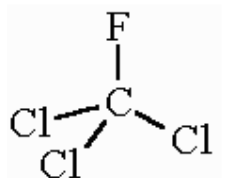


Figura 1: Estrutura tridimensional da molécula de CFCl_3 .

Este composto orgânico é conhecido por triclorofluormetano, tetraclorometano ou Freon-11. Possui uma baixa temperatura de ebulição $23,8^{\circ}\text{C}$ [7]. A densidade do Freon-11 é $1,49 \text{ g/cm}^3$ (à 20°C) e a massa molecular é de $137,38 \text{ g/mol}$ [8].

Os clorofluorcarbonos ou clorofluorcarbonetos (CFC's), compostos de carbono, cloro e flúor, são derivados dos hidrocarbonetos saturados. Tais substâncias foram amplamente aplicadas como aerossóis e gases para refrigeração, assim como propelentes de sprays, chips de computadores, em aparelhos de refrigeração, agentes expansores para a formação de espumas, além de servirem como solventes na limpeza de componentes eletrônicos. Os aerossóis são comumente utilizados em produtos farmacêuticos [9].

Os dois principais tipos de CFC's são o triclorofluorcarbono (CFCl_3) ou CFC-11 e diclorodifluormetano (CF_2Cl_2) ou CFC-12. A vida útil do CFCl_3 é de aproximadamente 50 anos. Os freons são obtidos, principalmente, através da halogenação do metano. Os CFC's são muito conhecidos devido as possíveis associações com a destruição do ozônio. As condições físicas e as reações de destruição da camada de ozônio não se estabeleceram como focos de nosso estudo, mas foi inserido um apêndice (Apêndice A) em que estas reações são apresentadas.

Em decorrência de discussões ambientais, os CFC's vêm sofrendo restrições em suas utilizações, pois a camada de ozônio, que protege a Terra dos raios ultravioletas está, segundo a maioria dos cientistas, sendo destruída pela ação do cloro. Os hidroclorofluorcarbonetos (HCFC's) e os hidrofluorcarbonetos (HFC's) têm sido apontados como os substitutos dos CFC's, pois estes compostos possuem hidrogênio em suas composições, o que permite que reajam com os radicais hidroxilas e sejam decompostos ainda na troposfera. Embora estes substitutos apresentem baixa reatividade, sejam ótimos isolantes e possuam baixa inflamabilidade, algumas moléculas de HCFC's ainda resistem e acabam chegando à estratosfera [11].

Os hidroclorofluorcarbonetos são considerados substitutos transitórios, pois uma expressiva emissão deste composto ocasionaria a depleção da camada de ozônio em níveis altíssimos. Já os hidrofluorcarbonetos, que não apresentam o cloro em sua composição, não são considerados depletors da camada de ozônio e são utilizados atualmente como refrigerantes, agentes expansores e extintores de incêndio, embora não consigam substituir os CFC's de modo pleno [11].

O CFCl_3 possui aspecto incolor na fase líquida e é aproximadamente inodoro. Entra em ebulição em temperatura ambiente à pressão normal. Desenvolvido pelo cientista Thomas Midgley, na década de 1930, o CFCl_3 se encaixava nas exigências de um bom produto de refrigeração: não- inflamável e com estabilidade química [11].

A ampla aplicação dos CFC's e, de modo relevante, o CFCl_3 , fomentou a mudança do padrão de vida das pessoas. Significava o abandono de produtos à base de amônia que anteriormente eram utilizados.

A molécula de CFCl_3 está diretamente envolvida em uma discussão mundial em que é apontada como a principal destruidora da camada de ozônio, situada na estratosfera. Para entender o efeito dos CFC's sobre a camada de ozônio e nos humanos a seguinte informação é pertinente: grande parte do ozônio da atmosfera está na estratosfera. O ozônio, O_3 , é uma forma alotrópica do elemento oxigênio. Ele é produzido a partir de uma reação fotoquímica com o oxigênio molecular e oxigênio atômico na absorção da radiação ultravioleta proveniente do sol. Assim, o ozônio reduz a quantidade de radiação ultravioleta que chega à superfície terrestre. Esta radiação aumenta

significativamente a probabilidade de ocorrer câncer de pele e de catarata, além de causar danos ao sistema imunológico do corpo humano e um comprometimento das plantações [11].

Há várias substâncias que destroem a camada de ozônio, mas apenas os CFC's sofrem proibição em seu uso. Substâncias como o tetracloreto de carbono, dióxido de nitrogênio, metilclorofórmio que é um anestésico e solvente e os "halons", utilizados em extintores de incêndios. Estas substâncias chegam a destruir a camada de ozônio dez vezes mais que os CFC's.

A grande preocupação dos cientistas é mesmo com o câncer de pele, cuja incidência vem aumentando nos últimos vinte anos. A exposição prolongada aos raios UV-B pode danificar a visão, propiciar o desenvolvimento de câncer de pele e desestruturar o sistema imunológico humano.

Em 1990, o Brasil aderiu ao protocolo de Kyoto e à convenção de Viena que são tratados que normatizam e regulam a utilização e importação dos clorofluorcarbonos. Em 2000, o país adotou a resolução CONAMA proibindo o uso dos CFC's em novos produtos e permitindo a importação com a finalidade de utilização em manutenção de equipamentos na indústria e fabricação de medicamentos [10].

No Brasil, os CFC's possuem suas utilizações restritas desde 2001. A partir de 2007, a importação destes produtos ficou restrita ao consumo das empresas cadastradas junto ao IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) [11].

Na sequência do trabalho, abordaremos no capítulo 2 os métodos de dinâmica molecular, baseados em primeiros princípios, em que o movimento dos núcleos e dos elétrons são tratados simultaneamente para um sistema molecular. A descrição completa deste problema passa pela solução da equação de Schrödinger dependente do tempo, levando em consideração todos os graus de liberdade referentes aos núcleos e aos elétrons. Em estudos de sistemas com muitas partículas, as inúmeras interações resultam em um trabalho computacional muito complexo de modo que algumas aproximações são estritamente necessárias para viabilizar as simulações [12].

A aproximação de Born-Oppenheimer e a dinâmica molecular de Car-Parrinello fornecem a fundamentação teórica para a realização das

simulações de dinâmica molecular *ab initio*. A aproximação de Born-Oppenheimer desacopla o movimento eletrônico do nuclear permitindo considerar que o movimento eletrônico ocorra num campo nuclear fixo [12].

Na DFT, Teoria do Funcional da Densidade, as propriedades de sistemas multieletrônicos podem ser determinadas a partir de funcionais da densidade eletrônica. A DFT já é muito utilizada em trabalhos de química computacional envolvendo dinâmicas moleculares e em física do estado sólido.

Após a apresentação da fundamentação teórica da dinâmica de Car-Parrinello, traremos, no capítulo 3, as descrições dos procedimentos das simulações da dinâmica do composto CFCl_3 no vácuo e também em meio aquoso.

No capítulo 4, os resultados são discutidos e correlacionados. O capítulo 5 foi reservado para as nossas conclusões.

Capítulo 2

A Dinâmica Molecular de Car-Parrinello

2.1 Introdução

As simulações computacionais estabelecem a conexão entre a teoria e a prática. O necessário diálogo entre as hipóteses em estudo e a realidade já pode ser estabelecido com aproximações cada vez mais precisas graças às implementações tecnológicas obtidas até o presente momento. A simulação de Dinâmica Molecular é muito versátil, pois possibilita a obtenção das propriedades microscópicas de um sistema para posteriormente chegar ao estudo macroscópico com o auxílio da mecânica estatística. Alder e Wainwright [14] foram os primeiros cientistas que realizaram simulação em dinâmica molecular.

A Dinâmica Molecular clássica é fundamentada nos princípios da mecânica newtoniana e resulta em informações sobre os átomos do sistema em estudo. São utilizadas técnicas computacionais direcionadas para o estudo de moléculas que são analisadas como um conjunto de partículas que é descrito pelas forças entre os átomos [13].

A partir do campo de força e de um conjunto completo dos potenciais de interação entre as partículas, determina-se a energia $V(r)$, encontrada a partir da estrutura tridimensional do sistema. Na metodologia utilizada em dinâmica molecular, $V(r)$ é a soma de vários termos de energia potencial.

Na simulação de Dinâmica Molecular há a solução numérica da equação de movimento. Considerando um sistema atômico, há a seguinte representação da equação de movimento [17]:

$$F_i = m_i \alpha_i \quad (1)$$

$$F_i(t) = -\nabla V(r_i). \quad (2)$$

Na equação 1 estão correlacionadas a força F_i é, a massa m_i e a aceleração α_i de cada átomo. Já na equação 2 aparecem a força F_i e o potencial $V(r_i)$. Utilizando-se as posições, chega-se aos valores de energia

potencial. Já os valores das velocidades determinam os módulos das energias cinéticas envolvidas.

A partir das equações de Hamilton ou de Lagrange, que são clássicas, obtêm-se as equações de movimento que são utilizadas na dinâmica molecular.

Seguem as equações de Hamilton:

$$\dot{\mathbf{p}}_I = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3)$$

$$\dot{\mathbf{R}}_I = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_I}. \quad (4)$$

Considerando um sistema fechado, o hamiltoniano clássico é calculado por:

$$\mathcal{H} = T + V. \quad (5)$$

Sendo T a energia cinética e V a energia potencial do sistema que são descritos por equações diferenciais, o hamiltoniano pode ser escrito em função do momento \mathbf{p}_I e da posição \mathbf{R}_I , conforme a equação 6:

$$\mathcal{H}(\dot{\mathbf{p}}_I, \dot{\mathbf{R}}_I) = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{R}_I). \quad (6)$$

À dinâmica de um sistema fechado, também é possível aplicar o formalismo lagrangeano. Segue a equação de movimento de Lagrange:

$$L = T - V. \quad (7)$$

Neste método, mesmo sem identificar as forças envolvidas, é possível descrever o movimento a partir da equação 8:

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_I} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} \right). \quad (8)$$

A partir da lagrangeana chegamos às equações de movimento de Newton referentes a cada partícula do sistema [16]. Com a integração das equações de movimento são determinados os pontos representativos do espaço de fase e as propriedades de equilíbrio e transporte, o que viabiliza conhecer a trajetória deste sistema de muitos componentes [17].

O movimento dos elétrons requer uma descrição quântica que é dada pela equação de Schrödinger independente do tempo [18] (Apêndice B).

Considerando um sistema com N núcleos e contendo n elétrons, o operador hamiltoniano não-relativístico é escrito como:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{i=0}^n \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 + \left(\sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I \cdot e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i<j} \frac{Z_I \cdot e^2 \cdot Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right). \quad (9)$$

Na equação 9, da esquerda para a direita, aparecem os operadores de energia cinética eletrônica e de energia cinética nuclear, o operador de energia potencial de repulsão elétron-elétron, o operador de energia potencial de repulsão elétron-núcleo e o operador de energia potencial de repulsão núcleo-núcleo. Trata-se de uma equação diferencial de segunda ordem que envolve as coordenadas de várias partículas.

A interação elétron-elétron inviabiliza a solução da equação de Schrödinger, pois não permite a separação das variáveis. Assim, aproximações como a de Born-Oppenheimer são necessárias para propor soluções às equações de movimento do sistema.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Para um hamiltoniano separável, a sua autofunção total pode ser escrita como o produto das autofunções dos seus termos individuais e seu autovalor total será a soma dos autovalores correspondentes aos seus termos separados. Separar o movimento nuclear do movimento eletrônico é o ponto de partida obrigatório para aplicar os conceitos quânticos aos movimentos do sistema de muitas partículas.

A massa total do núcleo é aproximadamente 1800 vezes maior que a massa de um elétron. Assim, considera-se que os núcleos se movimentem com velocidades relativamente menores que as velocidades dos elétrons. Tendo o núcleo como referencial, considera-se, com excelente aproximação, que os elétrons movem-se ao redor de núcleos fixos.

A equação de Schrödinger pode ser plenamente solucionada para o átomo de hidrogênio, mas não apresenta solução exata para nenhuma molécula, pois a mais simples possui dois núcleos e um elétron (três partículas). Assim, adota-se a aproximação de Born Oppenheimer em que admite que os núcleos, com movimentos relativamente lentos, podem ser tratados como estacionários, enquanto os elétrons se movem uns em relação aos outros. Assim resolve-se a equação de Schrödinger para obter as funções de ondas apenas dos elétrons¹⁸.

Na aproximação de Born-Oppenheimer, fixa-se uma determinada configuração nuclear a equação de Schrödinger para os elétrons correspondentes a esta separação. Depois, com outras separações, repete-se o cálculo.

Assim, a aproximação de Born-Oppenheimer é utilizada para viabilizar a solução da equação de Schrödinger uma vez que "separa" o movimento dos núcleos e dos elétrons, assim o hamiltoniano é escrito de forma que o termo de energia cinética dos núcleos é desconsiderado. Já o hamiltoniano eletrônico H_e é descrito na equação 10, em unidades atômicas:

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla^2 - \sum_i^N \sum_j^M \left(\frac{Z_i}{|\vec{R} - \vec{r}_j|} \right) + \sum_i^N \sum_{i>j}^N \left(\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (10)$$

$$+ \sum_I^M \sum_{I>J}^M \left(\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right).$$

Considerando um sistema molecular, a função de onda ψ depende das posições dos núcleos \vec{R} e das posições dos elétrons \vec{r} . O hamiltoniano que foi apresentado na equação 10 é utilizado na equação de Schrödinger para descrever o movimento dos elétrons considerando os núcleos fixos.

$$H^{ele} . \psi^{ele}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{ele}(\vec{R}) . \psi^{ele}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (11)$$

Com a solução da equação 11, obtém-se a função potencial nuclear efetiva, descrevendo também a superfície de energia potencial.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer é possível escrever a função de onda total como um produto da função de onda dos núcleos pela função de onda dos elétrons, o que ameniza o problema de muitos corpos representado pelo hamiltoniano, embora seja de grande complexidade a solução com tantas partículas envolvidas. Um dos métodos mais utilizados atualmente para contornar a problemática é o DFT (Teoria do Funcional da Densidade) que possibilita fazer implementações computacionais para o sistema de estudo. A partir da teoria da DFT, as atenções saem da função de onda e se concentram na densidade eletrônica.

No próximo tópico apresentaremos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

O DFT, Teoria do Funcional da Densidade, é um método de resolução numérica da Equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos. Esta solução se efetiva quando se considera que a função de onda do estado fundamental e as propriedades inerentes a este estado são funcionais da densidade eletrônica [19].

A fundamentação teórica da teoria do DFT foi dada por Hohenberg e Kohn. Eles deduziram que a densidade do estado fundamental de um sistema multieletrônico possibilita calcular o potencial externo dos elétrons, e consequentemente determinar completamente a configuração destes sistemas [19].

O funcional da energia é descrito em função da densidade eletrônica $\rho(r)$ onde \vec{r} é o vetor posição de cada elétron

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]. \quad (11)$$

O último termo $V_{ee}(\rho)$ é o funcional da interação elétron-elétron obtido pela energia de Hartree conforme equação abaixo:

$$V_H[\rho(r)] = V_{ee}[\rho(r)] = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r'. \quad (12)$$

Na equação 12, $T(\rho)$ é o funcional da energia cinética, que é descrito em maiores detalhes na equação 13:

$$T[\rho(r)] = T_{KS}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (13)$$

Ainda na equação 11, o termo $V_{ext}(\rho)$ é o funcional do potencial externo, que por sua vez é funcional apenas da densidade eletrônica, conforme a equação 14:

$$V_{ext} = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (14)$$

em que:

$$T_{KS}[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \sum_i^n \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (15)$$

A equação 15 é o funcional da energia cinética fictícia que representa um sistema composto por elétrons que não interagem entre si e que são descritos por funções de ondas. Já o termo $E_{xc}[\rho(r)]$ é o funcional que representa a energia de troca e correlação do sistema interagente, assim como as possíveis correções para a energia cinética deste sistema [20].

Reescrevendo a equação 11, chegamos em:

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + T_{KS}[\rho(r)] + E_{KS}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] \quad (16)$$

O potencial de correlação e troca, V_{xc} , é obtido derivando-se a energia em relação à densidade eletrônica:

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (17)$$

A função de onda eletrônica ψ_i e a densidade $\rho(r)$ podem ser relacionadas através da equação:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i|^2 \quad (18)$$

Conclui-se que a energia é um funcional exclusivo da densidade de carga $\rho(r)$ e o estado fundamental do sistema pode ser conhecido através da equação 16 e encontrando o valor do funcional da energia a partir da densidade eletrônica, na equação 18.

2.4 Algoritmos de Integração

Há vários algoritmos utilizados para a integração das equações de movimento. Os algoritmos utilizados nos cálculos de uma simulação em dinâmica molecular realizam a solução numérica das equações de movimento determinando a trajetória do sistema a partir da obtenção das coordenadas e momentos.

Neste trabalho, foi utilizado o Algoritmo *Verlet* [21] que é um método numérico que soluciona as equações de movimento de Newton referentes aos átomos em cada acréscimo de tempo.

Na integração das equações de movimento, utilizam-se algoritmos fundamentados no método das diferenças finitas. Neste método, a integração é dividida em pequenos intervalos de tempo chamados de passos de integração. Este algoritmo baseia-se na expansão da série de Taylor:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot (x - a)^n. \quad (19)$$

Expande-se a série de Taylor utilizando os tempos ' $t + \Delta t$ ' e ' $t - \Delta t$ ', assim:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \alpha(t) \cdot \Delta t^2 + \dots \quad (20)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \alpha(t) \cdot \Delta t^2 - \dots \quad (21)$$

Somando-se as duas equações acima, chegamos em:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \alpha(t) \cdot \Delta t^2. \quad (22)$$

Nas equações 20, 21 e 22, $v(t)$ é a velocidade e $\alpha(t)$ é a aceleração em cada tempo t . Da equação 22 temos que o algoritmo de Verlet [21] trabalha com as posições $r(t)$ e acelerações $\alpha(t)$ do átomo no tempo atual, assim como as posições do passo anterior $r(t - \Delta t)$.

2.5 Algoritmos de Minimização

No início da Simulação de Dinâmica Molecular são necessárias as informações sobre as posições iniciais dos componentes do sistema em estudo. Assim, constrói-se uma caixa de simulação em que o formato geométrico praticamente não interfere na simulação.

A minimização de energia é uma técnica que busca uma configuração cujos valores de coordenadas forneçam um mínimo de energia potencial do sistema analisado. A minimização busca o mínimo local mais aproximado. Para encontrar este “mínimo” de energia são utilizados alguns algoritmos de minimização que percorrem a superfície de potencial no sentido decrescente buscando um mínimo local próximo. Durante a minimização são realizados ajustes nas posições atômicas buscando relaxar as distorções nas ligações químicas e nos ângulos entre as ligações dos átomos [12].

Ao ser minimizado, o sistema apresenta forças interatômicas pequenas servindo como ponto de partida para a dinâmica molecular. Alguns métodos de minimização, como o *Steepest Descent* (SD), utilizam a derivada primeira para encontrar os pontos de “mínimo” local, já o método *Damp* busca um mínimo global.

No algoritmo *Steepest Descent* a força de interação atômica é calculada a partir da energia potencial. Calcula-se também, a variação entre o valor do potencial em t e no instante $t + \Delta t$, sendo que Δt corresponde ao tempo gasto em cada passo. O algoritmo interrompe os cálculos quando a variação entre os potenciais sucessivos é menor que um valor padrão de convergência ou caso se cumpra a quantidade de passos programada inicialmente.

Após a minimização, o próximo passo é atribuir um valor de temperatura de interesse para as condições de estudo da molécula. Ainda no início da dinâmica, no período de equilibração, as propriedades do sistema oscilam. Só após o equilíbrio térmico é possível obter com segurança as trajetórias e calcular as propriedades da molécula analisada.

2.6 O Método de Car-Parrinello

A dinâmica molecular *ab initio* resulta da associação da dinâmica molecular clássica com o cálculo da estrutura eletrônica, descrevendo o movimento iônico de maneira clássica e o movimento eletrônico é trabalhado com os conceitos quânticos. Apresenta-se como um excelente método para aproximação computacional em sistemas de muitas partículas. A sua desvantagem consiste em utilizar muito tempo nas simulações computacionais.

Em 1985, foi desenvolvido um novo método de dinâmica molecular *ab initio*. Roberto Car e Michelle Parrinello obtiveram sucesso em sistemas grandes e desordenados ao calcular as propriedades eletrônicas dos estados fundamentais. Neste método, descreve-se o sistema iônico sob a luz da mecânica clássica e as coordenadas nucleares e eletrônicas são vistas separadamente pela aproximação de Born-Oppenheimer. O método desenvolvido por R. Car e M. Parrinello permite que os graus de liberdade dos elétrons sejam tratados como variáveis dinâmicas fictícias.

Dentre as dinâmicas moleculares *ab-initio*, a dinâmica molecular de Car-Parrinello mostra-se mais eficiente, pois considera:

- O método de resolução das equações de movimento de Newton para o núcleo associado à resolução da Equação de Schrödinger para o subsistema eletrônico;
- O cálculo da energia e dos gradientes a partir da estrutura eletrônica; base teórica utilizada na dinâmica molecular de Born-Oppenheimer.
- Minimização do funcional energia a partir das idéias de Recozimento Simulado desenvolvidas por Kirk Patrick [22].

No algoritmo utilizado em Car-Parrinello, para cada configuração eletrônica, há uma atualização dos graus de liberdade eletrônicos. Isto não envolve a minimização explícita do funcional densidade eletrônica. Durante esta dinâmica, no movimento iônico, o sistema é conduzido ao seu estado fundamental.

Na maioria dos esquemas tradicionais de dinâmica molecular, as soluções são encontradas por meio de diagonalização de matrizes. Já o método de Car-Parrinello soluciona as equações de Newton para as coordenadas nucleares e para as funções de ondas ao mesmo tempo,

associando o problema da estrutura eletrônica com a dinâmica dos átomos [22].

As velocidades dos orbitais, assim como as equações de movimento são obtidas aplicando-se o algoritmo de verlet, chegando na equação 23:

$$\psi'_i \rangle = \frac{\psi_i(t+\Delta t) - \psi_i(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (23)$$

A ortogonalização das funções ocorre no término de cada passo de integração. Um conjunto de vetores é dito ortogonal se os vetores distintos forem ortogonais, dois a dois. Já um conjunto ortonormal é um conjunto ortogonal cujos vetores apresentam normas iguais a um.

Na aproximação de Car-Parrinello, as funções que envolvem as funções de bases são obtidas por combinações lineares. Assim, este método propõe que os autovalores de Kohn-Sham tenham os mesmos valores das funções de ondas capazes de minimizar a energia potencial iônica e eletrônica [22].

Na dinâmica molecular, podemos “separar” os movimentos eletrônicos e iônicos desde que se considere que o sistema em estudo siga adiabaticamente o lento movimento dos núcleos, sem alterar o estado inicial.

2.7 Controlando a Adiabaticidade do Sistema.

No método de Car-Parrinello, a adiabaticidade do sistema é controlada através da inserção de uma massa fictícia, também chamada de “parâmetro de adiabaticidade”. A escolha desta massa é feita de modo que a função de onda acompanhe as variações das posições nucleares e também que se evite a transferência de energia entre os subsistemas eletrônicos e nucleares. Neste método, os orbitais, assim como o sistema iônico, são tratados como graus de liberdade clássicos, o que implica na existência de uma energia que é totalmente conservada. Isto só acontece se o tamanho do passo for pequeno o bastante para realizar adequadamente as integrações [23].

2.8 As Equações de Car-Parrinello

No método de Car-Parrinello, a energia total do sistema de íons e elétrons é função da variável clássica para os íons e da variável quântica para os elétrons. O tratamento ab initio dos elétrons e o tratamento clássico dos núcleos é unificado na formulação de uma lagrangeana estendida [24]:

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \sum_{i,j=1}^m A_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (24)$$

Na equação 24, o primeiro termo é a energia cinética eletrônica. Para as grandezas envolvidas há o “ μ ” que é um parâmetro de massa fictícia que controla a adiabaticidade impossibilitando as trocas entre a parte eletrônica e o subsistema iônico da molécula. M_I é a massa iônica real, E_{KS} é o funcional energia de Kohn-Sham. Já A_{ij} é um conjunto de multiplicadores de Lagrange que asseguram o cumprimento das restrições de ortonormalidade expressas na equação 25.

$$\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (25)$$

O cálculo da estrutura eletrônica é feito auto-consistentemente de modo que as funções de onda eletrônica sigam adiabaticamente o movimento dos elétrons considerados na superfície de Born-Oppenheimer. Os elétrons fazem oscilações pequenas em relação ao estado fundamental. Tal grau de liberdade só é possível com a inclusão de uma massa fictícia que deve ser escolhida para impedir que o sistema transfira energia entre os graus de liberdades eletrônicos e nucleares²⁴.

A lagrangeana é invariante sobre a transformação

$$\dot{\psi}_i(t) = \sum_j U_{ij} \psi_j(t) \quad (26)$$

A partir das equações associativas de Euler- Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}_I} = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta R_I} \quad (27)$$

E

$$\frac{d}{dx} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{\psi}_i^*} = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*} \quad (28)$$

obtêm-se as equações de movimento do sistema dinâmico completo, onde incluem-se a dinâmica eletrônica fictícia e a dinâmica iônica real.

As equações de Car-Parrinello para o movimento são escritas assim:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = - \frac{\partial}{\partial x} E(\{\psi_I\}, \{R_I\}) = F_I \quad (29)$$

Na equação 30, μ_i é a massa fictícia que permite que o sistema mantenha a sua adiabaticidade.

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = - \frac{\delta}{\delta \psi_i(t)} E(\{\psi_I\}, \{R_I\}) + \frac{\delta}{\delta \psi_i(t)} A_{ij} (\langle \psi_j | \psi_k \rangle - \delta_{jk}) \quad (30)$$

O termo

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i(t)} E[\{\psi_I\}, \{R_I\}] \quad (31)$$

pode ser reescrito assim:

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(r, t)} = -f_i \hat{h}^{KS} \psi_i(r, t) \quad (32)$$

de acordo com a Teoria do Funcional Densidade. Já \hat{h}^{KS} é o hamiltoniano de Kohn-Sham, que segue na equação 33:

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int dr' \cdot \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \varepsilon(\rho(r')) + \rho(r) \cdot \frac{d\varepsilon}{d\rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (33)$$

As equações de movimento de C.P apresentam energia conservada segundo a equação:

$$\mathcal{E}_{cons} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + E_{KS}[\{\psi_i, R_I\}] \quad (34)$$

O método de diagonalização de matrizes com o intuito de minimizar o funcional da energia de Kohn- Sham²⁵ foi muito utilizado, mas ficou limitado a sistemas pequenos devido ao alto custo de armazenamento e ao grande tempo requerido nas simulações. O método proposto por Car-Parrinello trata a função de onda como uma variável dinâmica e resolve o problema de autovalores determinando esta função através da integração de um conjunto de equações diferenciais acopladas, utilizando um tempo fictício.

A simulação computacional realiza a integração numérica das equações de movimento da dinâmica Newtoniana de segunda ordem usando métodos de diferença finita, semelhantemente utilizado na dinâmica molecular clássica. A adiabaticidade do sistema pode ser controlada pela inclusão de termostatos nos subsistemas eletrônicos e iônicos²⁶. Neste trabalho utilizou-se o termostato de Nosé-Hoover.

2.8 Controlando a Temperatura do Sistema.

O Termostato de Nosé-Hoover é utilizado para controlar a temperatura. Para manter a temperatura constante, uma aproximação foi introduzida por Nosé e reformulada por Hoover. Nos primeiros trabalhos de Hoover, uma variável adicional termostática foi acrescentada com a finalidade de gerar um ensemble canônico, a uma temperatura predeterminada. A contribuição de Hoover foi introduzir ao sistema algumas variáveis capazes de manter em temperaturas diferentes partes distintas do sistema.

Associando o termostato de Nosé- Hoover^{27,28} às equações de movimento de Car-Parrinello, para os subsistemas iônicos e eletrônicos, possibilita-se um controle do fluxo energético dos íons para os elétrons, o que mantém os “elétrons frios”. O último termo é utilizado quando a temperatura dos elétrons é baixa, ou seja, o subsistema eletrônico está perto da sua energia mínima instantânea; próximo da superfície de Born-Oppenheimer.

Já o núcleo é mantido com uma temperatura muito elevada com o intuito de separar o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons permitindo que cada configuração eletrônica rápida permaneça fria seguindo o lento movimento iônico adiabaticamente. Vale registrar que quando o equilíbrio

térmico é atingido, as funções de ondas eletrônicas tendem a esquentar e abandonar a superfície de Born-Oppenheimer e conseqüentemente o subsistema iônico se resfria.

Para o controle da temperatura, o termostato de Nosé- Hoover²⁸ é inserido nas equações de movimento de Car-Parrinello, assim:

$$\mu|\ddot{\psi}_i(t)\rangle = -f_i\hat{H}|\psi_i(t)\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_i(t) - \mu\dot{\eta}|\dot{\psi}(t)\rangle \quad (35)$$

$$M_I\ddot{R}_I = F_I - M_I\dot{\xi}\dot{R}_I \quad (36)$$

As equações 35 e 36 permitem que a energia do sistema seja conservada. Os termos adicionais η e ξ podem ser correlacionados com as massas dos termostatos iônicos (Q_e), a massa do termostato eletrônico (Q_R), a temperatura T da simulação e g refere-se ao número de graus de liberdade iônico. Já o termo K é a constante de Boltzman e E é a energia cinética média fictícia das funções de ondas

$$Q_e\dot{\eta} = 2[\mu\sum_i\langle\dot{\psi}|\dot{\psi}\rangle - E] \quad (37)$$

$$Q_R\dot{\xi} = [\sum_i M_I\dot{R}_I^2 - gKT] \quad (38)$$

O último termo da equação refere-se à energia cinética média dos íons.

A aplicação do termostato de Nosé-Hoover mantém os elétrons frios e assim eles permanecem adiabaticamente na superfície de Born-Oppenheimer. As simulações de Car-Parrinello ocorrem fora do equilíbrio, em relação às temperaturas eletrônicas e iônicas e assim não é possível estabelecer o controle da temperatura utilizando apenas com um termostato simples. Um conjunto de termostatos controla as flutuações térmicas, inclusive as que se referem aos próprios termostatos, o que viabiliza a separação adiabática²⁹.

As ondas planas equivalem a um conjunto de funções de base. Durante a simulação em Car- Parrinello foram utilizados conjuntos de bases de ondas planas, que são ortonormais.

Considerando um sistema periódico, o Teorema de Bloch³³ afirma que cada função de onda pode ser escrita como sendo o produto de outras duas funções; uma que apresenta a forma de onda plana e outra que possui a mesma periodicidade da rede. Na equação 39 é possível classificar os

autovalores e as autofunções dos estados eletrônicos através dos vetores de ondas \mathbf{k}

$$\psi_{ik}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{g}} e_{\mathbf{g}}^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})} \cdot e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \quad (39)$$

O teorema de Bloch³⁴ realiza o cálculo de um número finito de funções de ondas eletrônicas $\psi_{ik}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ através de um número infinito de pontos \mathbf{k} . Este número finito de funções de ondas só é possível graças à determinação de uma energia cinética de corte em que as funções de bases são truncadas.

Ao utilizarmos um conjunto de bases de ondas planas nos beneficiamos de vantagens como a ausência de forças de Pulley e a eficiência computacional. As vantagens de se utilizar ondas planas é que estas apresentam uma formulação matemática que não depende das posições iônicas, o que previne termos indesejáveis como os de Pulley [30].

Na expansão dos orbitais do caroço é necessária uma grande quantidade de funções de ondas planas, pois os mesmos oscilam rapidamente. Neste caso, são utilizados pseudopotenciais [35] que substituem os caroços e assim se utilizam funções de ondas apenas para as camadas mais externas. Os pseudopotenciais foram propostos por Herring em 1940. É o método de ondas planas ortogonalizadas que buscava determinar os estados eletrônicos e orbitais cristalinos com a redução do número de funções de ondas planas, mas este método apresentou problemas de convergência.

Car-Parrinello é um método que minimiza o funcional da densidade eletrônica buscando obter os auto-valores e auto-estados da equação de Kohn-Sham sem utilizar a diagonalização de matrizes. Para este método, os pseudopotenciais são chamados de pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt.

2.9 A Integração das Equações de Movimento

Para iniciar a integração numérica das equações de movimento são dadas as condições iniciais de $R_I(0)$ e $\psi_i(r, 0)$ e as condições iniciais de velocidade de modo que a energia cinética eletrônica fictícia assuma um valor mínimo. O sistema, em sua configuração inicial, deve ser levado bem próximo de seu estado fundamental. Já considerando uma massa fictícia definida e uma energia cinética eletrônica fictícia bem pequena, as trajetórias iônicas obtidas

aproximam-se do movimento iônico adiabático podendo inferir avaliações estatísticas adequadas [24].

Na dinâmica molecular *ab initio*, os elétrons acompanham a evolução dos seus estados fundamentais a cada passo da dinâmica iônica em que sua energia está pequena.

Assim como na dinâmica clássica, as soluções das equações de movimento na dinâmica molecular de Car-Parrinello podem ser obtidas com a integração das mesmas. Os algoritmos *Verlet* e *Velocity-Verlet* podem ser utilizados nas integrações das equações de movimento [24].

Na equação 41, a representação da força, dada por:

$$-\frac{\partial}{\partial \dot{\psi}_i(t)} E(\{\psi_I\}, \{R_I\}) = -\hat{h}^{KS} \psi_i(r, t) \quad (40)$$

é o gradiente do funcional da energia de Kohn-Sham. São adicionadas forças para $-\hat{h}^{KS} \psi_i(r, t)$ através dos multiplicadores de Lagrange. Estas forças “extras” asseguram, a cada instante, a ortonormalidade das funções de ondas eletrônicas em suas propagações, o que implica na conservação da energia total, considerando os graus de liberdade eletrônico do sistema, nos quais os íons permanecem em posições fixas enquanto os multiplicadores de Lagrange são variados de forma contínua.

Capítulo 3 - Metodologia

3.1 Molécula do Gás CFCl_3 no Vácuo

A molécula de CFCl_3 foi construída no software *HyperChem Release 7.5* e, em seguida, sua energia foi pré-otimizada, com o auxílio dos métodos semi-empíricos presentes no pacote de programas deste.

Na etapa seguinte, os dados estruturais da molécula foram conduzidos ao pacote de programas *QuantumESPRESSO*, ao qual se realizou, novamente, uma minimização no estado das novas condições do sistema. Para isto, foram empregados os algoritmos *Damp* para o relaxamento nas posições dos caroços iônicos e otimização dos estados eletrônicos, e *Steepest Descent*, para garantir que os elétrons alcancem o mínimo global de energia, ou seja, a superfície de Born-Oppenheimer. O tamanho do passo de simulação foi de $0,12 \text{ fs}$. Na simulação da dinâmica molecular de Car-Parrinello foi empregado o algoritmo *Verlet*. Foram realizados 200.000 passos.

Para manter a adiabaticidade do sistema foi utilizada uma massa fictícia μ de 400 u.a. que se mostrou eficaz durante toda a simulação da dinâmica no vácuo e também na água. O valor escolhido foi utilizado em trabalhos anteriores do grupo de química teórica e estrutural da Universidade Estadual de Goiás (QTEA) e, neste estudo mostrou-se eficaz uma vez que a adiabaticidade foi mantida tanto para o sistema no vácuo, quanto para a molécula em meio aquoso. O parâmetro de massa fictícia é utilizado nas funções de ondas para garantir a efetividade da aproximação de Born-Oppenheimer.

Para a expansão das funções de onda do sistema foram utilizadas ondas planas com energia de corte de 25 Ry. Alguns valores foram previamente utilizados e este foi o que melhor se adequou às condições do sistema.

Para reduzir o cálculo para o subsistema eletrônico, os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt, em conjunto com as ondas planas, foram utilizados para os átomos envolvidos na simulação.

A temperatura do subsistema iônico foi mantida constante durante toda a simulação do sistema. Para isto, foram utilizados os termostatos de Nosé-Hoover que conduziu a temperatura a 300 K.

O ensemble estatístico utilizado é o NVT, em que N é o número de moléculas, V é o volume e T é a temperatura. Define-se um ensemble estatístico um conjunto de N sistemas microscópicos capazes de descrever o sistema macroscópico considerado para o estudo. Assim, um ensemble é construído repetindo-se o sistema várias vezes e realizando as observações sobre as grandezas de interesse para o trabalho. Para um sistema com N partículas são realizadas várias observações para que se realizem previsões com menores probabilidades de erros.

3.2 Molécula de CFCl_3 em Água

Após o estudo da molécula de CFCl_3 no vácuo, o passo seguinte foi a avaliação desta em um sistema aquoso. Este novo sistema foi conduzido de forma similar ao estudo da molécula no vácuo. Os mesmos parâmetros foram empregados com o objetivo de se obterem resultados que pudessem ser comparados fielmente. Foi construída uma caixa cúbica de 12 Å em que foram inseridas com a molécula pré-otimizada do CFCl_3 , 54 moléculas de água. Esta construção ocorreu com o auxílio do software *HyperChem Release 7.0* que também pré-otimizou o sistema utilizando-se os mesmos métodos semi-empíricos empregados no item anteriormente descrito para a molécula do CFCl_3 .

Após a otimização do sistema aquoso, os dados obtidos da trajetória foram transferidos para o pacote de programas QuantumESPRESSO. Novamente, foi realizada uma otimização do sistema, utilizando-se os algoritmos *Damp*, para o relaxamento das posições dos caroços iônicos, e o algoritmo *Steepest Descent*, para os estados eletrônicos.

Para garantir a separação adiabática foi utilizado um parâmetro de massa fictícia correspondente a 400 u.a, enquanto que a temperatura do sistema foi mantida a 300 K, com o auxílio dos termostatos de Nosé-Hoover.

Novamente, as ondas planas foram empregadas como conjunto de base com energia de corte de 25 Ry. Os pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt foram utilizados para os elementos químicos do sistema, em conjunto com as ondas planas.

Após a avaliação dos dois sistemas moleculares, as propriedades estruturais, distâncias e ângulos de ligação, foram registrados e comparados.

Também foram obtidos gráficos para a avaliação do comportamento adiabático do sistema, com o auxílio do software MathLab versão 7.12.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

4.1 Molécula de CFCl_3 no Vácuo

Para organizar os resultados, cada átomo da molécula de CFCl_3 recebeu um índice correspondente conforme o esquema abaixo:

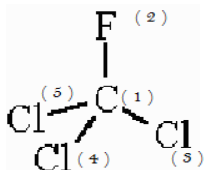


Figura 2: Estrutura tridimensional do CFCl_3 modificada para ilustrar os índices associados a cada átomo.

Os resultados obtidos para as distâncias e ângulos de ligações durante para a simulação do CFCl_3 , em dinâmica molecular de Car-Parrinello, estão dispostos na *Tabela 1*.

Tabela 1: Propriedades Estruturais da molécula de Freon-11 (CFCl_3) no vácuo obtidos por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, a 300 K.

Propriedades Estruturais do CFCl_3 no Vácuo					
Distâncias de Ligação (Å)			Ângulos de Ligação		
	Simulação	Referência cristalográfica (36).		Simulação	Referência Cristalográfica (36)
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(3)}$	1,7798	1,77	$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(3)}$	$107,90^\circ$	107,5
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	1,7802	1,77	$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	$107,77^\circ$	107,5
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	1,7746	1,77	$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	$107,84^\circ$	107,5
$\text{C}_{(1)} - \text{F}_{(2)}$	1,3908	1,35	$\text{Cl}_{(3)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	$111,05^\circ$	111
			$\text{Cl}_{(3)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	$110,83^\circ$	111
			$\text{Cl}_{(4)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	$110,83^\circ$	111

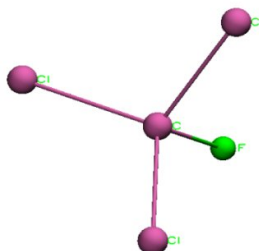


Figura 3: Molécula de CFCl_3 no vácuo otimizada no programa VMD.

Observando a tabela 1, é possível comprovar a eficácia do método de Car-Parrinello, uma vez que os valores médios de distâncias de ligações e

de ângulos são estatisticamente iguais aos valores já registrados³⁶; este era um dos objetivos deste trabalho que foi alcançado com êxito.

4.1.2 Controle da Adiabaticidade

O método de Car-Parrinello está baseado em contornar a minimização explícita do funcional energia que impede a aproximação adiabática. Assim, este método *ab-initio*, trabalha com uma dinâmica molecular Newtoniana fictícia de modo que suas trajetórias oscilem ao redor do mínimo de energia¹⁴.

A separação adiabática mostrada no *Gráfico 1* só foi possível graças à massa fictícia, ou parâmetro de adiabaticidade, que mantém o sistema iônico separado do subsistema eletrônico.

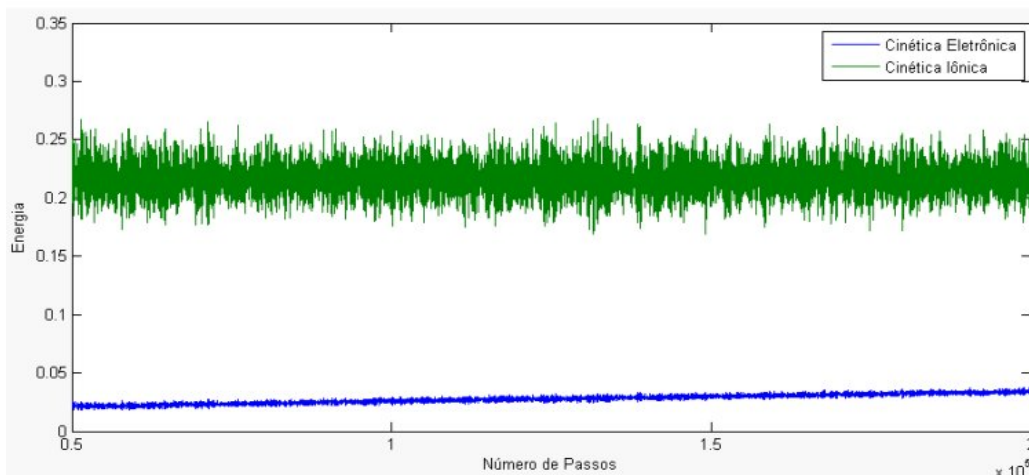


Figura 4: Gráfico da Energia Cinética Eletrônica e Iônica X Número de Passos em dinâmica do CFCI_3 no vácuo.

O gráfico da figura 4 mostra que a energia cinética iônica e a energia cinética eletrônica se apresentaram separadas durante toda a simulação da molécula no vácuo. Este resultado confirma o controle da adiabaticidade do sistema. Este resultado positivo é um impacto direto da escolha do parâmetro de massa fictícia, empregado na equação lagrangeana do método de Car-Parrinello.

Observa-se que o sistema comportou sem que houvesse trocas de energia entre o subsistema eletrônico e o subsistema iônico. Já a média da

energia total da molécula de CFCl_3 , na simulação no vácuo, manteve-se constante como mostra o gráfico da Figura 5:

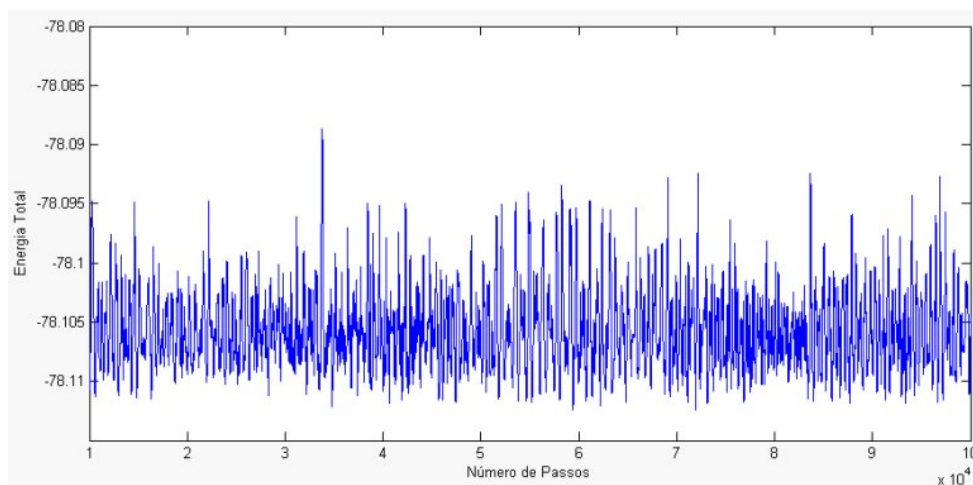


Figura 5: Energia total do sistema que contém CFCl_3 no vácuo.

O Gráfico da Figura 5 mostra a conservação da energia total. A energia do sistema manteve-se em torno da média não havendo variações tão significativas. Um pico expressivo é observado entre trinta e quarenta mil passos.

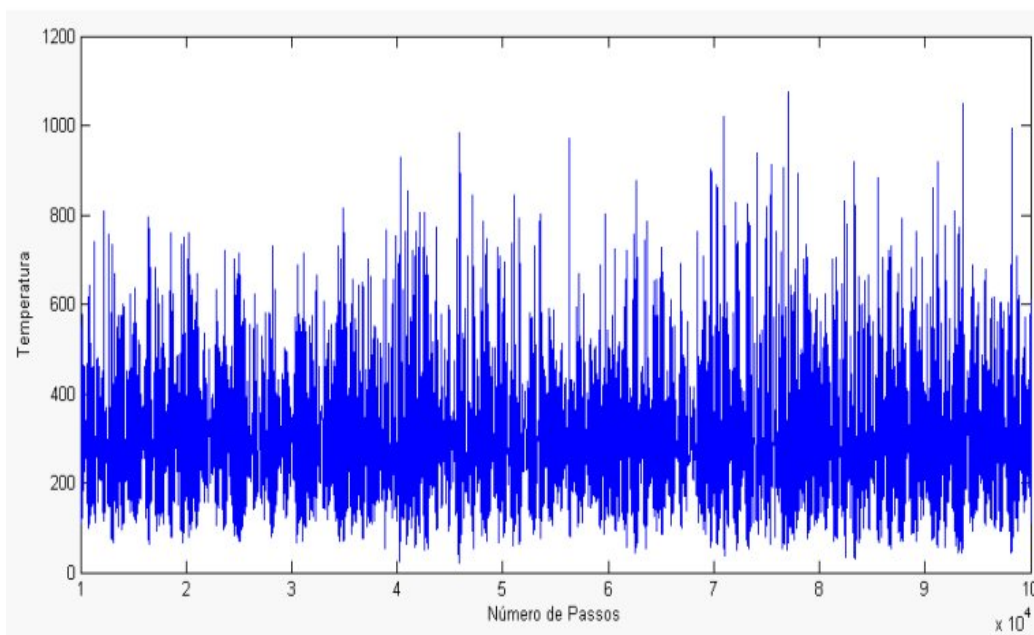


Figura 6: Temperatura da molécula de CFCl_3 em meio aquoso.

Nota-se que a média da temperatura permaneceu constante em torno de 300K devido à utilização do termostato de Nosé-Hoover. Este valor foi previamente escolhido para simular as condições de temperatura ambiente em

que o CFCl_3 se encontra no estado gasoso pois à 1 atm, o seu ponto de ebulição é de $23,8^\circ\text{C}$.

As distâncias médias entre os átomos da molécula de CFCl_3 e os ângulos entre os átomos também foram obtidos na simulação da molécula no vácuo.

Tabela 2: Distância média de ligação e ângulo médio para a molécula de CFCl_3 no vácuo.

Resultados para o CFCl_3 no Vácuo		
Átomos ligantes	Distância Média da Ligação (Å)	Desvio Padrão
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(3)}^b$	1,7798	0,0588
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	1,7802	0,0548
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	1,7746	0,0597
$\text{C}_{(1)} - \text{F}_{(2)}$	1,3908	0,0493
Átomos Envolvidos	Média dos Ângulos	Desvio Padrão
$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(3)}$	$107,90^\circ$	$4,21^\circ$
$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	$107,77^\circ$	$3,07^\circ$
$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	$107,84^\circ$	$3,60^\circ$
$\text{Cl}_{(3)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	$111,05^\circ$	$3,88^\circ$
$\text{Cl}_{(3)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	$110,83^\circ$	$3,84^\circ$
$\text{Cl}_{(4)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	$110,83^\circ$	$3,11^\circ$

Os valores acima foram obtidos em um programa em Fortran, elaborado pelo grupo QTEA, que calcula as distâncias médias a partir dos valores de posições dos átomos do CFCl_3 gerados durante toda a simulação. Vários arquivos são gerados durante a simulação de dinâmica molecular. Neste presente trabalho utilizamos os arquivos que forneceram as forças e também os arquivos que informam as posições de cada átomo (cloro, flúor e carbono) para gerar as energias envolvidas na simulação.

^b Índices dos átomos ligantes

4.2 Molécula de CFCl_3 em Água

4.2.1 Parâmetros para a Dinâmica Molecular de CFCl_3 em Água

A molécula de CFCl_3 foi projetada no Hyperchem em uma caixa cúbica de aresta 12 Å contendo 54 moléculas de água.

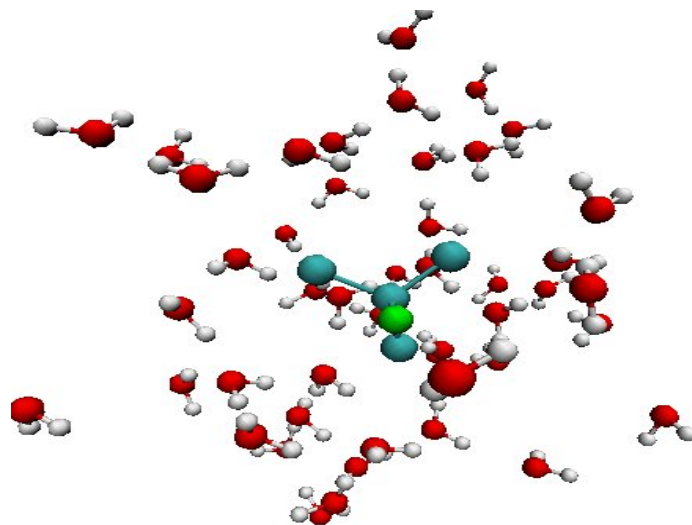


Figura 7: Imagem da molécula de CFCl_3 em água gerada no VMD (Visual Molecular Dynamics).

4.2.2 Adiabaticidade do Sistema Aquoso

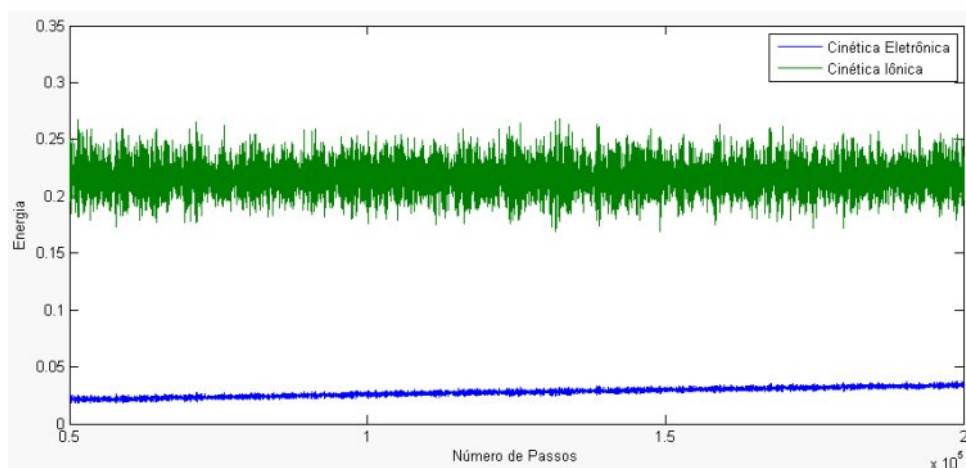


Figura 8: Gráfico da Energia Cinética Eletrônica e Iônica X Número de Passos em dinâmica do CFCl_3 no vácuo.

Quando simulada em água, a molécula de CFCl_3 manteve a sua adiabaticidade. Utilizou-se uma massa fictícia de 400u.a. que garantiu a

adiabaticidade do sistema, também, durante a simulação em meio aquoso. Isto foi verificado, pois o “gap”, que é diferença entre a energia cinética eletrônica e a energia cinética iônica, manteve-se aproximadamente constante, ou seja, não houve trocas energéticas entre os subsistemas eletrônico e iônico, conforme mostra o gráfico abaixo. Manter a adiabaticidade do sistema é pré-requisito para a dinâmica de Car-Parrinello uma vez que considera a aproximação de Born-Oppenheimer.

4.2.3 Distâncias Médias de Ligação e Ângulos Médios para a Molécula de CFCl_3 no Vácuo

Durante a simulação do CFCl_3 em meio aquoso, foram obtidas as distâncias médias entre os átomos ligantes e os ângulos médios entre as ligações, conforme registrado na tabela 3:

Tabela 3: Distâncias médias de ligação e ângulos médios para a molécula de CFCl_3 em meio aquoso.

Resultados para o CFCl_3 em Água		
Átomos ligantes	Distância Média da Ligação (Å)	Desvio Padrão
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(3)}$	1,7724	0,0432
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	1,7744	0,0416
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	1,7746	0,0416
$\text{C}_{(1)} - \text{F}_{(2)}$	1,3918	0,0374
Átomos Envolvidos	Média dos Ângulos	Desvio Padrão
$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(3)}$	$107,94^\circ$	$3,241^\circ$
$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	$107,77^\circ$	$3,072^\circ$
$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	$107,83^\circ$	$3,589^\circ$
$\text{Cl}_{(3)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	$111,05^\circ$	$3,857^\circ$
$\text{Cl}_{(3)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	$111,11^\circ$	$3,454^\circ$
$\text{Cl}_{(4)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	$110,84^\circ$	$3,119^\circ$

Os valores de ângulos e distâncias médias de ligação registrados nas tabelas não sofreram variações significativas. Nota-se que o desvio padrão apresentado foi pequeno, conforme mostrado abaixo na tabela comparativa.

Assim, a molécula de CFCl_3 em meio aquoso não sofreu interações fortes do tipo ponte de hidrogênio, mas, de qualquer forma, teve suas propriedades alteradas indicando a atuação de interações mais fracas.

Tabela 4 - Propriedades Estruturais da molécula do freon-11 (CFCl_3) no vácuo obtidos por Dinâmica Molecular de Car-Parrinello, a 300 K.

Propriedades Estruturais do CFCl_3 no Vácuo						
	Distâncias de Ligação \AA			Ângulos de Ligação		
	Simulação	Referência 32	Ref. Cristalográfica (36)		Simulação	Ref. Cristalográfica (36)
C - Cl₃	1,7798	1,754	1,76	F₍₂₎ - C₍₁₎ - Cl₍₃₎	107,90°	107,87°
C₍₁₎ - Cl₍₄₎	1,7802	1,754	1,76	F₍₂₎ - C₍₁₎ - Cl₍₄₎	107,77°	107,87°
C₍₁₎ - Cl₍₅₎	1,7746	1,754	1,76	F₍₂₎ - C₍₁₎ - Cl₍₅₎	107,84°	107,87°
C₍₁₎ - F₍₂₎	1,3808	1,362	1,35	Cl₍₃₎ - C₍₁₎ - Cl₍₄₎	111,05°	110,88°
				Cl₍₃₎ - C₍₁₎ - Cl₍₅₎	110,83°	110,88°
				Cl₍₄₎ - C₍₁₎ - Cl₍₅₎	110,83°	110,88°

Na tabela 4, é possível observar que os valores encontrados para os ângulos entre os átomos se aproximam muito dos obtidos na referência cristalográfica. Estes valores de distâncias também foram comparados aos obtidos num trabalho de polarização por espalhamento de elétrons (referência 32, 2007) onde pudemos encontrar uma precisão até a primeira casa decimal, com medidas de distancias em Angstroms.

Os ângulos entre os átomos de cloro, carbono e cloro são os que mais se aproximam dos valores cristalográficos. Estes valores de ângulos entre os átomos de CFCl_3 estão bem próximos lós dos verificados na referência cristalográfica. Todos os dados obtidos tanto nos valores de distâncias quanto nos valores de ângulos confirmam a eficácia do método de Car-Parrinello.

Tabela 5: Tabela comparativa das médias das medidas de ligação e dos ângulos médios para a molécula de CFCl_3 no vácuo e em água com desvio percentual.

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS							
DISTÂNCIAS DE LIGAÇÃO				ÂNGULOS DE LIGAÇÃO			
	Vácuo	Água	Desvio %		Vácuo	Água	Desvio %
$\text{C} - \text{Cl}_3$	1,7798	1,7724	-0,42	$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(3)}$	107,90	107,94	0,04
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	1,7802	1,7744	-0,33	$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	107,77	107,77	0,00
$\text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	1,7746	1,7746	0,00	$\text{F}_{(2)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	107,84	107,83	-0,01
$\text{C}_{(1)} - \text{F}_{(2)}$	1,3908	1,3918	0,07	$\text{Cl}_{(3)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(4)}$	111,05	111,05	0,00
				$\text{Cl}_{(3)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	110,83	111,11	0,25
				$\text{Cl}_{(4)} - \text{C}_{(1)} - \text{Cl}_{(5)}$	110,83	110,84	0,01

Comparando os valores de distâncias entre os átomos de CFCl_3 no vácuo e em meio aquoso (tabela 3 e tabela 4), verificam-se variações muito pequenas, o que demonstra a existência de interações fracas durante a simulação, o que nos leva a concluir que o CFCl_3 apresenta baixa interatividade em meio aquoso. Comparando os dois gráficos da energia cinética e da energia iônica, certifica-se que do sistema no vácuo para o sistema gasoso houve um pequeno aumento tanto da energia iônica, quanto da energia eletrônica, o que evidencia uma interação fraca entre a molécula de Freon-11 e o soluto. A menor distância entre o soluto e o solvente foi de 3,15 Å, o que não caracteriza uma interação do tipo “ponte de hidrogênio”, pois não foi encontrada nenhuma molécula de água com distância menor ou igual a 2Å, em relação ao soluto, o que pode ser constatado na *Figura 4*:

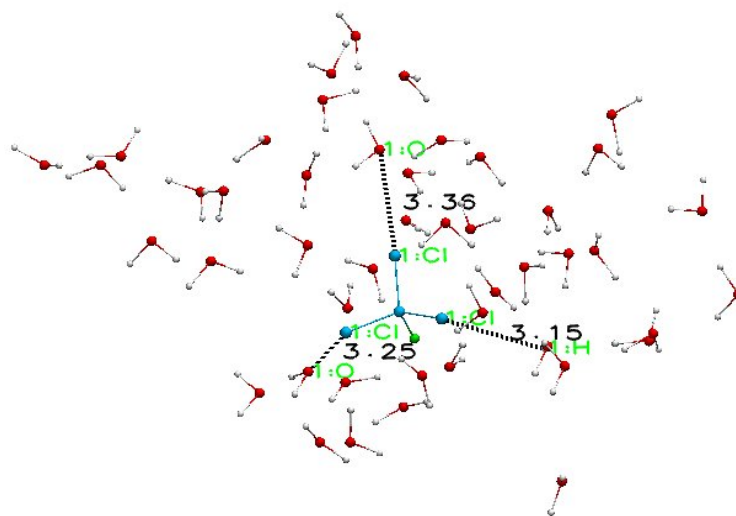


Figura 9: Menores distâncias médias entre os átomos de hidrogênio.

Para as distâncias entre os átomos da molécula de CFCl_3 e os átomos da molécula de água, a menor distância média observada foi de 3,15 Å conforme registrado na figura 9, obtida no VMD. Levando em consideração que ocorra ponte de hidrogênio com distâncias menores que 2Å, e, observando as menores distâncias de ligações entre o soluto e a água, não se evidenciou as interações do tipo ponte de hidrogênio. Segue o gráfico da temperatura por número de passos para a simulação do CFCl_3 em meio aquoso. Esta temperatura foi programada para manter-se constante em 300 K simulando-se as condições ambientais.

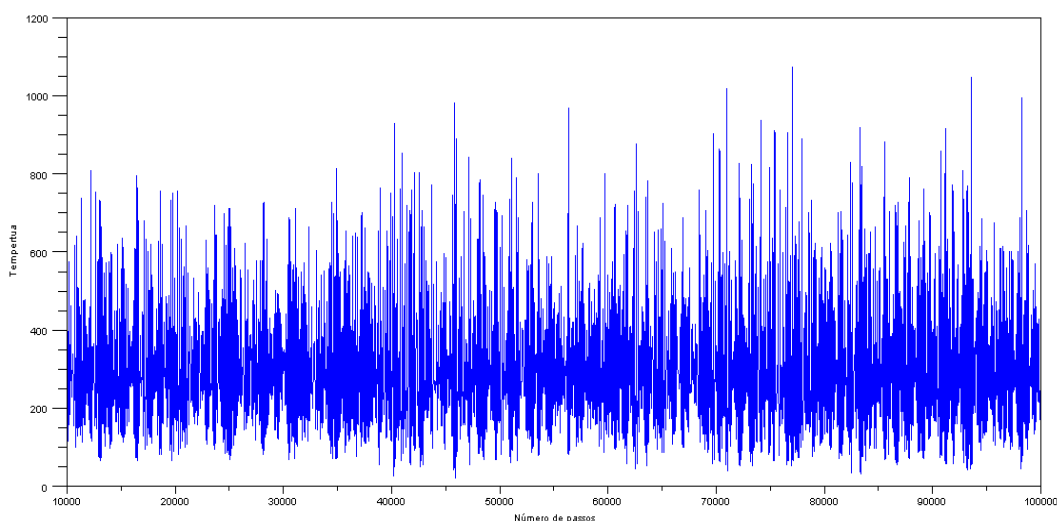


Figura 10: Temperatura do CFCl_3 em água.

Durante a simulação em C.P, a média da temperatura permaneceu em torno de 300 K. Nesta temperatura, o CFCl_3 se apresenta na forma gasosa. Utilizou-se o termostato de Nosé-Hoover para manter a temperatura constante.

Abaixo, segue o gráfico da Energia Total pelo número de passos na simulação do CFCl_3 em água.

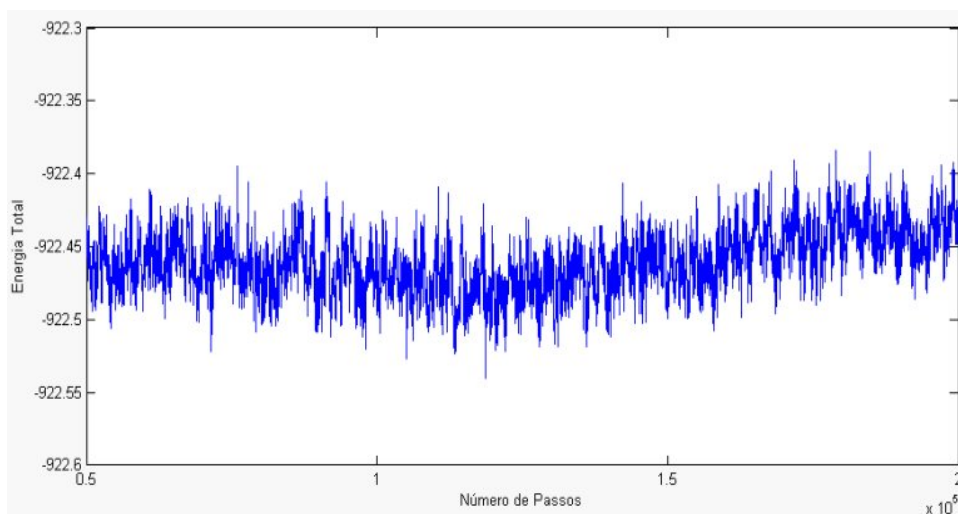


Figura 11: Energia total do sistema hidratado.

Na Termodinâmica Estatística, uma dada propriedade observada é uma média no ensemble de estados microscópicos. Assim não faz sentido estatístico apresentarmos a temperatura do sistema no vácuo.

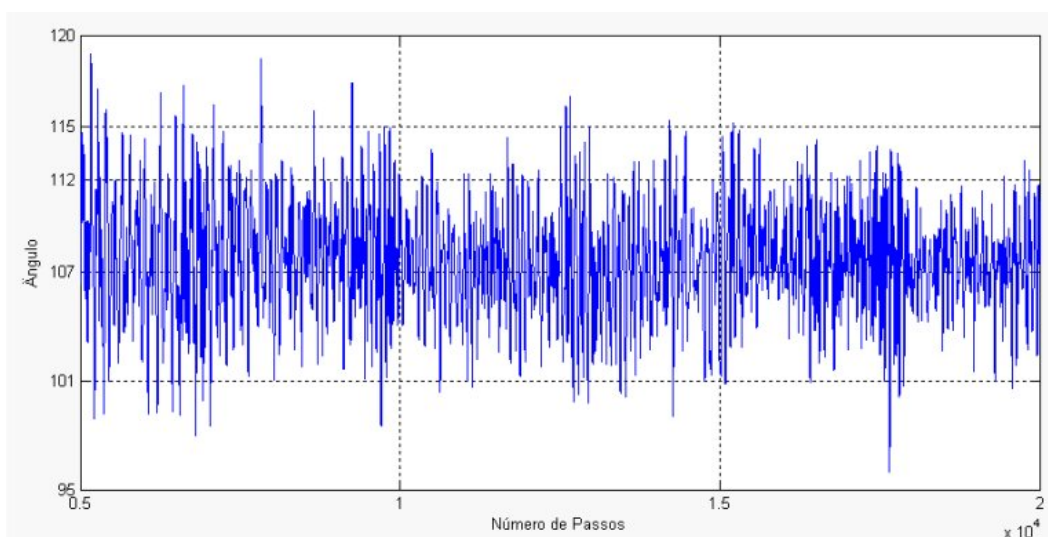


Figura 12: Variação dos ângulos formados entre o Flúor, o Cloro e o Carbono durante a simulação em água.

Os ângulos entre $F_{(2)} - C_{(1)} - Cl_{(3)}$ mantiveram-se em torno de 107° conforme é observado na distribuição de probabilidade para o ângulo formado por $F_{(2)} - C_{(1)} - Cl_{(3)}$ na simulação em meio aquoso.

Os ângulos entre $F_{(2)} - C_{(1)} - Cl_{(4)}$ e $F_{(2)} - C_{(1)} - Cl_{(3)}$ mantiveram-se em torno de 107° , conforme registrado na Tabela 3.

4.3 Distribuição Radial de Pares

Apresentaremos uma breve fundamentação teórica da distribuição radial de pares e em seguida discutiremos os resultados obtidos para esta função na simulação por Car-Parrinello com a molécula de CFCl_3 no vácuo.

A função distribuição radial de pares é:

$$g_{ij}(r) = \frac{N_{ij}(r, r+\Delta r)}{4\pi r^2 \cdot \Delta r^2 \cdot \rho(j)} \quad (41)$$

Na equação 41, i e j correspondem aos índices de dois átomos interagentes em duas moléculas distintas e sendo r a distância entre estes dois átomos. Considerando para i o átomo central, o termo $N_{ij}(r, r + \Delta r)$ é o número de variação obtida na distribuição em uma comparação com a distribuição no líquido, caso este fosse uniforme. Assim, para uma distribuição uniforme, considera-se que $g_{ij}(r) = 1$

O Número de Hidratação (N) é a quantidade de moléculas de água que formam a primeira camada de solvatação, podendo ser calculada conforme a equação 42:

$$N = 4\pi \frac{N_J}{V} \int_0^{r_{\min}} g_{ij}(r) r^2 dr \quad (42)$$

Em que N corresponde ao número de hidratação, V é o volume total do sistema, $g_{ij}(r)$ é a função radial de pares. O r_{\min} é a distância do átomo central à primeira camada de solvatação. O pico da função de distribuição radial de pares fornece a distância média do soluto à primeira camada de solvatação.

Uma previsão possível é de que o CFCl_3 apresentasse alguma camada de solvatação uma vez que é uma molécula polar em meio também polar. Uma molécula é polar ou polarizada quando apresenta uma região com maior carga negativa e outra de maior carga positiva. A solubilidade trata-se da máxima porção que um soluto pode dissolver-se num solvente. O termo solubilidade designa o processo de dissolução e também expressa o valor da concentração das soluções. A polaridade de uma substância determina se esta será solúvel ou não em determinados solventes. As variáveis importantes na

determinação da solubilidade são a temperatura, a pressão, e as naturezas polares do soluto e do solvente.

As substâncias polares se dissolvem melhor em meios polares e as substâncias apolares se solubilizam envoltas por partículas polares. O momento dipolar total $\vec{\mu}$ mede a polaridade de uma molécula, o que equivale à soma vetorial de todos os momentos dipolares das ligações entre os seus átomos. Se todas as ligações químicas forem apolares, então a molécula resultante é apolar, pois o momento dipolar resultante será igual à zero. A molécula que apresenta ligações polares pode ser polar ou apolar; será apolar se a resultante dos momentos dipolares de todas as ligações for nula, e se a soma vetorial dos momentos for diferente de zero, a molécula apresentará caráter polar.

Neste presente trabalho é importante saber o momento dipolar da água e da molécula de CFCl_3 que terá a sua dinâmica simulada em meio aquoso pelo método de Car-Parrinello. O momento dipolar [38] da molécula de CFCl_3 é $\mu=0,46\text{D}$ e o momento dipolar da molécula de água é $\mu=1,85\text{D}$, assim tanto a molécula de água, quanto o triclorofluorcarbono são polares e, conseqüentemente, solúveis entre si. Vale ressaltar que em comparação com a água, a polaridade do triclorofluorcarbono é pequena, o que explica a não-formação de pontes de hidrogênio.

4.3.1 Gráficos da Distribuição Radial de Pares

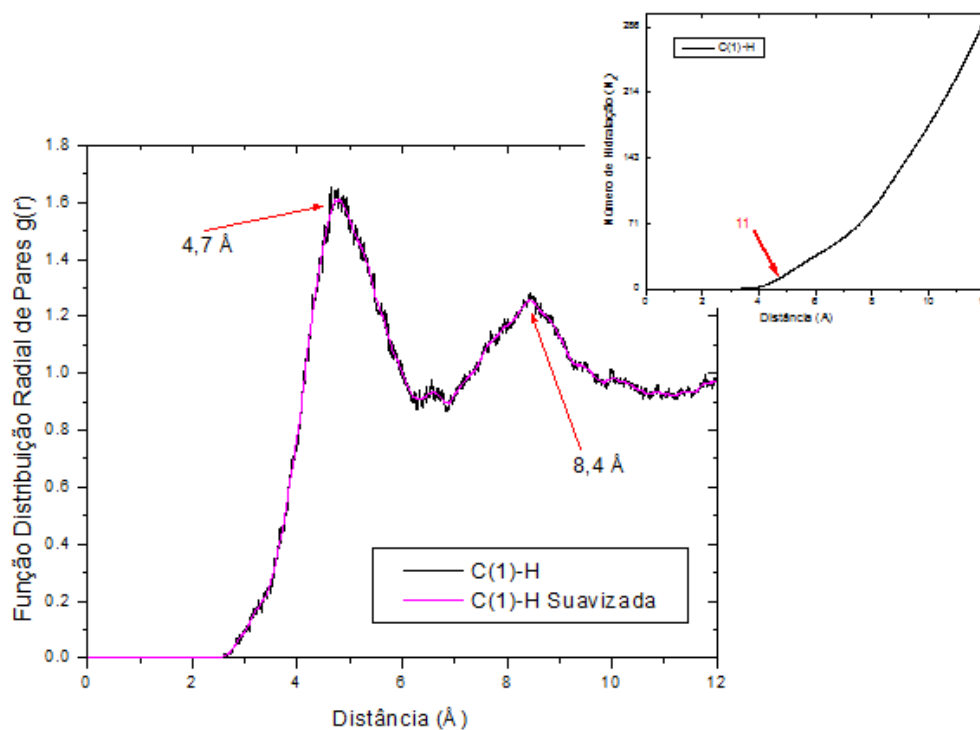


Figura 13: Função distribuição radial de pares do carbono com todos os oxigênios e do carbono com todos os hidrogênios. Anexo; número de Hidratação.

Na Figura 13, temos a função distribuição radial de pares do carbono com todos os átomos de hidrogênio e também com todos os átomos de oxigênio das moléculas de água. O carbono é o átomo central da molécula de CFCl_3 e é o que apresenta a maior distância, em torno de 4Å, o que caracteriza a primeira camada de solvatação em torno de 4,7 Å, já a segunda camada de solvatação está em 8,4 Å conforme o gráfico obtido no *origin*.

O número de hidratação foi calculado apenas para o átomo de carbono, pois este é o átomo central. O número de hidratação encontrado foi 11, ou seja, dentre as 54 moléculas de água, 11 formaram a primeira camada de solvatação.

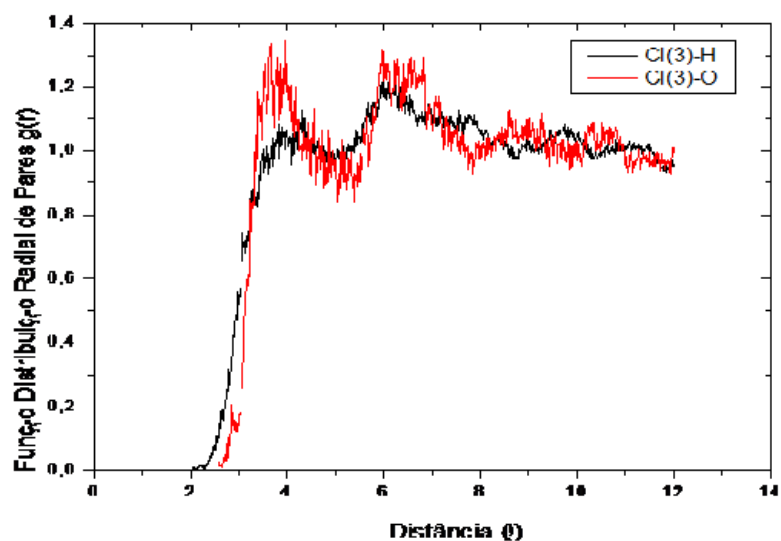


Figura 14: Função distribuição radial de pares do Cloro (índice 3) com todos os hidrogênios e com todos os oxigênios do meio aquoso.

Na Figura 14 está o gráfico da função distribuição radial de pares do cloro de índice 3 com todos os átomos de hidrogênio e também com todos os átomos de oxigênio das moléculas de água. Nota-se a formação de um pico em aproximadamente 3Å, o que caracteriza a primeira camada de solvatação nesta proximidade, colaborando para o resultado gráfico obtido na Figura 9.

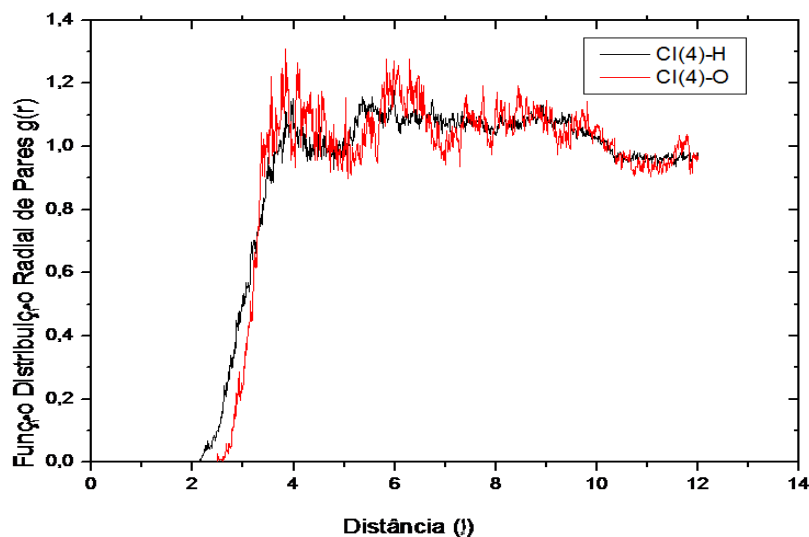


Figura 15: Função distribuição radial de pares do cloro (índice 4) com todos os átomos de oxigênio e todos os átomos de hidrogênio.

Na Figura 15 está o gráfico da função distribuição radial de pares do cloro de índice 4 com todos os átomos de hidrogênio e também com todos os átomos de oxigênio das moléculas de água. Nota-se a formação de um pico em aproximadamente 3 Å, o que caracteriza a primeira camada de solvatação nesta proximidade colaborando para o resultado gráfico obtido na Figura 9.

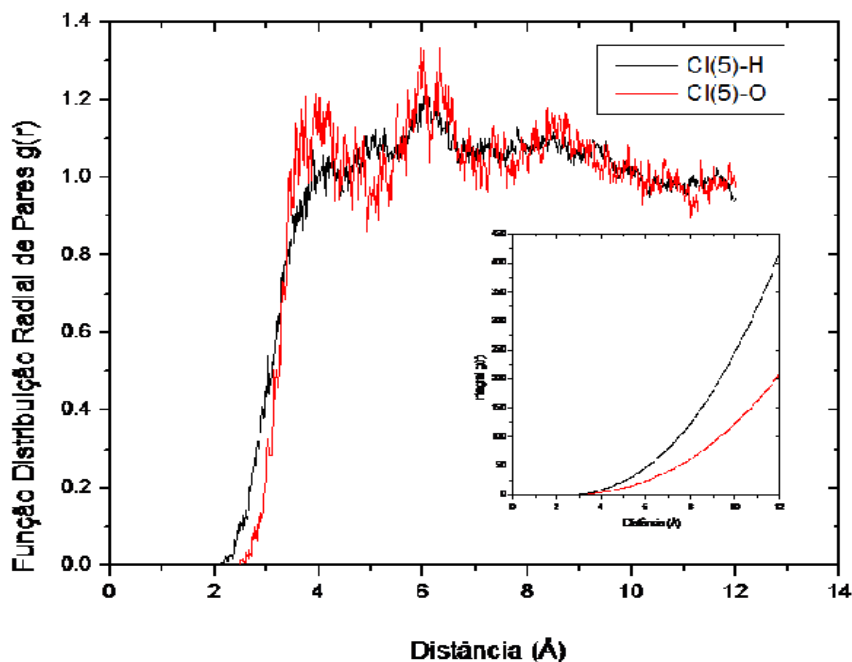


Figura 16: Função distribuição radial de pares do cloro(índice 5) com todos os oxigênios

Na Figura 16, é apresentado o gráfico da função distribuição radial de pares do cloro, de índice 5, com todos os átomos de hidrogênio e também com todos os átomos de oxigênio das moléculas de água. Nota-se a formação de um pico em aproximadamente 3Å.

Analisando todos os resultados, notam-se simetrias nas propriedades (formação de camadas de solvatação, ângulos, distâncias) referentes aos cloros (3,4 e 5). Isto era esperado, pois as diferenças de eletronegatividade são as mesmas. Assim, o método de Car- Parrinello tem sua eficácia comprovada.

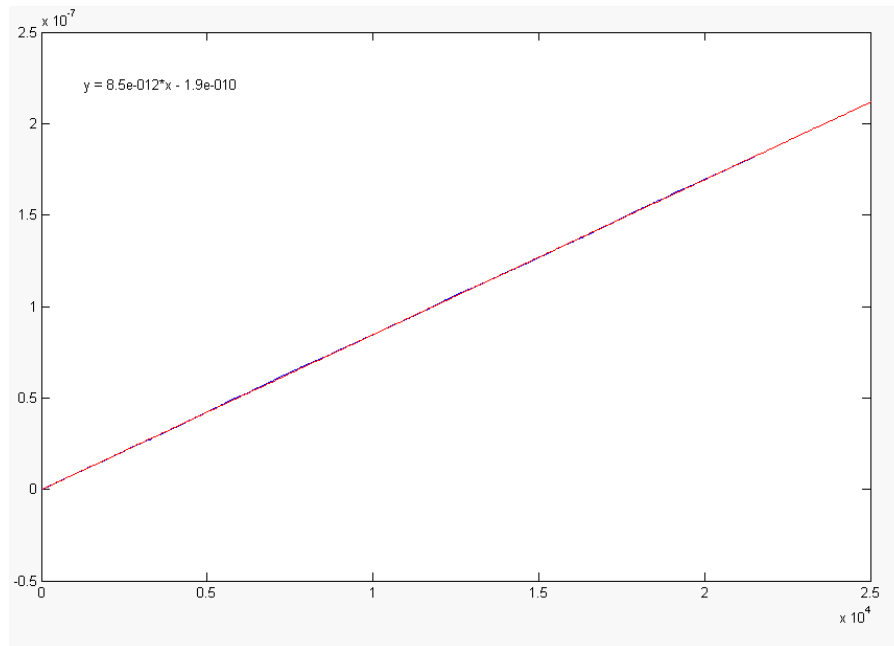


Figura 17: Gráfico do coeficiente de difusão do CFCl_3 durante a simulação em água.

O coeficiente de difusão mede o quanto o soluto se move através do solvente. A partir do gráfico gerado, conforme a reta de ajuste obtém-se o coeficiente de difusão.

O cálculo do coeficiente de difusão, em uma direção, é dado pela Lei de Fick [37]:

$$J = -D \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \quad (43)$$

Na equação 44, a constante de proporcionalidade D é chamada de coeficiente de difusão. Para um sistema tridimensional e dependente do tempo, temos que:

$$J = -D \nabla_c \quad (44)$$

Assim, J é o fluxo de matéria, D é o coeficiente de difusão da espécie em estudo e ∇_c é o gradiente da concentração.

$$\nabla J_{(r,t)} = - \frac{\partial C_{(r,t)}}{\partial t} \quad (45)$$

Para a molécula de CFCl_3 em uma caixa com 54 moléculas de águas, o coeficiente de difusão encontrado foi de $1,422 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2/\text{fs}$. Não foi encontrado nenhum valor de referência do coeficiente de difusão desta molécula em outro estudo, mas vale registrá-lo aqui para posteriores comparações.

Capítulo 5 – Conclusão

As simulações dos sistemas contendo a molécula do composto CFCl_3 no vácuo e em meio aquoso foi importante para confirmar a eficácia do método ab initio de Car-Parrinello, pois os valores encontrados para as propriedades calculadas foram compatíveis com os valores de referência. Em meio aquoso, a molécula de CFCl_3 não teve mudanças significativas em suas propriedades estruturais. Houve a formação de duas camadas de solvatação mostrando que esta molécula é solúvel em água, confirmando os resultados experimentais já registrados e referenciados aqui neste trabalho. Na simulação no vácuo e em meio aquoso, a adiabaticidade se manteve constante uma vez que não houve troca de energia entre os subsistemas iônicos e eletrônicos, confirmando que durante a simulação os elétrons estiveram na superfície de Born-Oppenheimer. Em comparação com coeficientes de difusão de outras substâncias, conclui-se que a molécula de CFCl_3 apresenta baixa difusão em água. Para um futuro trabalho pretende-se estudar as camadas de solvatação em temperaturas mais baixas para verificar o comportamento do CFCl_3 em altitudes maiores. Também pretende-se correlacionar o baixo coeficiente de difusão com a formação das camadas de solvatação. Assim, conclui-se que o modelo Car-Parrinello tem grande concordância com os experimentos confirmando a eficácia do método em sistemas hipotéticos.

Referências Bibliográficas

1. Car, R. e Parrinello, M. Unified Approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, vol. 55, pág. 2471, 1985.
2. Garriott, J. and C.S. Petty, C.S. Death from inhalant abuse: toxicological and pathological evaluation of 34 cases. *Clin. Toxicol.* 16:305-315, 1980.
3. Groppi, A., Poletini, A., Lunetta, P., Achille, G and Montagna, M. A fatal case of trichlorofluoromethane (Freon 11) Poisoning. Tissue Distribution Study by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J Forensic Sci.* 39(3):871-876, 1994.
4. Oenbrink, R.J. Unexpected adverse effects of Freon 11 and Freon 12 as medication propellants. *J. Am. Osteopath. Assoc.* 93(6):714-8, 1993.
5. DHS. Proposed maximum contaminant level: trichlorofluoromethane (FC-11). Health and Welfare Agency, California Department of Health Services, Hazard Evaluation Section, Berkeley, 1989.
6. Spiro, T.G., Stigliani, W M., *Química Ambiental*, 2.ed. Pearson Prentice Hall: São Paulo, 334p, 2009.
7. Verschueren, J., (1983). *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, 2nd ed., Van, 1983.
8. S. Budavari, M. J. *Merck Index : An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals (Annual)*, 1989
9. O'Neil, A. Smith., 12 ed. Merck & Co, Rahway, NJ, 1997.
10. BRASIL, Senado Federal, *Protocolo de Montreal Sobre Substâncias que Destroem a Camada de Ozônio*. Brasília: 1996.
11. Tanimoto, A. H., Soares, P. S. *Substâncias Destruidoras da Camada de Ozônio e sua legislação*. Monografia do Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria, UFBA, Salvador, Bahia, 1999.

12. Pascutti, P. G., Introdução à Modelagem e Dinâmica Molecular, IBCCF, UFRJ, 1: 1-38, 2002
13. Kiss, F. D. Estudo de Primeiros Princípios do Mecanismo de Adsorção da Molécula de O₂ sobre a Superfície de 7 CdTe (110). São Paulo (Dissertação de Mestrado), 2005.
14. Levine, I. N. Quantum Chemistry. 5ed. New Jersey: Prentice Hall, 2000.
15. Alder, B. J e Wainwright, T.E.J.; Chem. Phys, 27,1207, 1957.
16. Schiff, L.I. Quantum Mechanics, McGraw Hill, 1968.
17. Fazzio, A., Canuto, S.V., Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional. Livraria da Física, 2004.
18. Filho, W.W, Mecânica Quântica. 1 ed. Goiânia: Editora da UFG, 74 e 75 pgs, 2002.
19. Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, vol.136, pág. 864, 1964.
20. Szabo, A.; Ostlund, S.N. Modern Quantum Chemistry- Introduction to Advanced Eletronic Strucure Theory. Dover Publications. Inc Mineola, New York, pag. 466, 1982.
21. Pastore, G.; Smargiassi, E.; Buda, F. Theory of Ab Initio Molecular Dynamics Calculations. Physical Review A, vol 44, pág 6334, 1991.
22. Kirkpatrick, S.; Gelett, C. D. e Vecchi, M. P. Optimization by Simulated Annealing. Science, vol. 220, pág. 671, 1983.
23. Kleinman, L.; Bylander, D. M; Phys. Rev. Lett. 1982, 48, 1425.
24. Car, R. e Parrinello, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. Physical Review Letters, vol. 55, pág. 2471, 1985.
25. Kohn, W. e Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, Vol. 140, pág. A1133, 1965.
26. Blöchl, P. E.; P, M. Adiabaticity in First-Principle Molecular Dynamics. Physical Review B, vol. 45, pág. 9413, 1992.

27. NOSÉ, S. A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble. **Molecular Physics**, vol. 52, pág. 255, 1984.
28. NOSÉ, S. Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. **Journal Chemical Physics**, Vol. 81, pág. 511, 1984
29. MARTYNA, G. J.; KLEIN, M. L. e Tuckerman, M. Nosé-Hoover Chains: The Canonical Ensemble Via Continuous Dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, pág. 2635, 1992.
30. PULAY, P. Ab initio calculation of force constant and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Molecular Physics*, vol. 17, pág. 197, 1969.
31. TUCKERMAN, M. E. e PARRINELLO, M. Integrating the Car-Parrinello equations. I. Basic Integration Techniques. *Journal Chemical Physics*, vol. 101, pág. 1302, 1994.
32. LOPES, A. R. Polarização do Alvo Molecular no Espalhamento de Elétrons. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Pág 97, 2007.
33. MARTIN, R.M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge university Press, 2004.
32. PAYNE, M. C. et Al. Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Review of Modern Physics*, vol 64, pág 1045, 1992.
33. YIN, M.T e Cohen, M. L. Theory of Ab Initio Pseudopotential Calculations. *Physical Review B*, vol. 25, pág. 7403, 1982.
34. ACTA Crystallogr., SECF. B: m Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. pág. 24, 23, 1968.
35. FRENKEL, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation*, 1ªed., Academic Press, San Diego, 1996.
36. OLIVEIRA, J.B.L. Determinação dos Tensores Polares de CH₂CL₂/CD₂CL₂ e os Clorofluorcarbonos. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. 1991.

37. NOSÉ, S. A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble. *Molecular Physics*, vol. 52, pág. 255, 1984

Apêndice A

Reações de Depleção do Ozônio

Na estratosfera, ao absorverem a radiação solar, as moléculas de O_2 são divididas em átomos de oxigênio, assim:



Esta reação ocorre para uma absorção de radiação solar em que os fótons tenham comprimento de onda maior que 242nm. Os “oxigênios” que são produtos da reação 1, ao reagirem com o oxigênio gasoso (O_2) produzem o ozônio (O_3) conforme a equação 2:



M é uma molécula que atua como condutora de energia durante a reação, o que impede que as moléculas de O_3 se decomponham na mesma velocidade com que se formam. Na atmosfera, esta molécula M geralmente é outra molécula de oxigênio ou de nitrogênio. Neste presente trabalho, não se intenciona estudar as reações químicas de formação e destruição do ozônio, mas sim apresentá-las para uma compreensão geral do processo de formação e destruição do ozônio.

A molécula de ozônio quando alcança a estratosfera inferior (entre 16Km e 20Km de altitude) é destruída pelo radical hidroxila, proveniente da reação da molécula de água com o oxigênio excitado, descrita na equação 3:

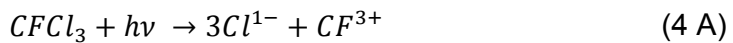


Os átomos de cloro e bromo presentes na estratosfera provêm de fontes naturais e de ações antrópicas. Nos oceanos, há abundância de íons cloro e bromo que não chegam à troposfera, pois estes íons são dispersados pelas moléculas de água que saem dos oceanos. Outros produtos naturais clorados ou bromados são emitidos na estratosfera. Alguns compostos são destruídos pelos radicais hidroxilas, mas a maioria possui vida longa o que

permite que fique tempo suficiente na troposfera, chegando à estratosfera, culminando numa significativa contribuição na destruição da camada de ozônio.

Além dos CFC's, também conhecidos como freons, o ser humano criou diversas fontes de cloro e bromo como os halons. Estas substâncias também contribuem na depleção da camada de ozônio [13].

Ainda na troposfera, os CFC's também não são atacados pelos radicais hidroxilas e acabam chegando à estratosfera (acima de 20Km) onde são decompostos pela ação dos fótons ultravioletas num processo em que as ligações mais fracas, $C - Cl$, são desfeitas, conforme a equação química abaixo:



onde " $h\nu$ " quantifica a energia proveniente dos raios ultravioletas.

Apêndice B

Equação de Schrödinger

Partindo dos conceitos de ondas materiais desenvolvidas por Louis De Broglie, em 1926 Schrödinger apresentou uma equação de onda [9] que descreve o comportamento de uma partícula:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (1B)$$

A função de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ é inerentemente complexa, o que não permite que ela seja observada ou medida diretamente como é feito com as funções de ondas clássicas, o que não torna possível inferir uma interpretação física real. Algum significado físico desta função só é obtido se for estabelecido uma conexão da mesma com quantidades dinâmicas associadas à partícula. Max Born foi quem apresentou, pela primeira vez, uma possível interpretação física para a função de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$.

Um postulado da mecânica quântica enuncia que se em um determinado instante t for realizada uma medida que localize uma partícula que possui uma função de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ é possível calcular a probabilidade de achar a partícula entre as posições “ x ” e “ $x + dx$ ”.

A função $\psi(\mathbf{r}, t)$ que satisfaz a condição de normalização descrita abaixo, é dita normalizável.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d^3r = 1. \quad (2B)$$

Do ponto de vista da teoria quântica, uma função normalizável tem uma importância especial uma vez que pode representar um dado estado quântico.

A função ψ não pode ser infinita em nenhum ponto do espaço, uma vez que a integral assumiria um valor infinito impedindo a sua normalização [18].

As equações de movimento clássicas de Hamilton são trabalhadas na dinâmica molecular. O movimento eletrônico não pode ser descrito sob à luz da mecânica clássica, mas sim pelas equações quânticas oriundas da equação de Schrödinger.

O Hamiltoniano clássico, em definição, é a soma do operador da energia cinética ao operador da energia potencial. O Hamiltoniano opera sobre a função de onda ψ resultando a energia E , assim:

$$\widehat{H}\psi = E\psi. \quad (3B)$$

A função de onda ψ descreve o estado quântico de uma partícula. Na mecânica clássica, o estado de uma partícula é representado por sua posição e sua velocidade [18]. A função de onda é uma representação matemática abstrata do estado do sistema.