



Câmpus Central – Sede – Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo

Programa de Pós-graduação em Química

Doutorado em Associação UFGD/UFCat/UEG

Núbia Maria Nunes Rodrigues

**DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO: FULERENO C₇₀ COMO UM
NANOFRASCO PARA O ESTUDO DA REATIVIDADE QUÍMICA DO NITROGÊNIO
ATÔMICO E A SOLVATAÇÃO AQUOSA DO ÁCIDO INDOLACÉTICO**

**Anápolis
2024**

NÚBIA MARIA NUNES RODRIGUES

**DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO: FULERENO C₇₀ COMO UM
NANOFRASCO PARA O ESTUDO DA REATIVIDADE QUÍMICA DO NITROGÊNIO
ATÔMICO E A SOLVATAÇÃO AQUOSA DO ÁCIDO INDOLACÉTICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado de Química em Associação UFGD/UFCat/UEG, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Físico-Química Molecular

Orientador: Prof. Dr. Luciano Ribeiro

ANÁPOLIS - GO
2024



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

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

Estando ciente que o conteúdo disponibilizado é de inteira responsabilidade do autor / autora.

Dados do autor (a)

Nome Completo: Núbia Maria Nunes Rodrigues

E-mail: nubiamarianunes@gmail.com

Dados do trabalho

Título: Dinâmica molecular de Car-Parrinello: Fulereño C₇₀ como um nanofrasco para o estudo da reatividade química do nitrogênio atômico e a solvatação aquosa do ácido indolacético

Tipo

(x) Tese () Dissertação

Curso/Programa: Programa de Pós-graduação em Química- Doutorado em Associação UFGD/UFCat/UEG

Concorda com a liberação documento

[x] SIM

[] NÃO

Assinalar justificativa para o caso de impedimento e não liberação do documento:

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

- ❖ Em caso de não autorização, o período de embargo será de **até um ano** a partir da data de defesa, caso haja necessidade de exceder o prazo de um ano, deverá ser apresentado formulário de solicitação para extensão de prazo para publicação devidamente justificado, junto à coordenação do curso.

Anápolis, 08/07/2024



Documento assinado digitalmente
NUBIA MARIA NUNES RODRIGUES
Data: 06/07/2024 13:14:35-0300
Verifique em <https://webstar.ig.gov.br>

Assinatura do autor (a)



Documento assinado digitalmente
LUCIANO RIBEIRO
Data: 06/07/2024 22:15:36-0300
Verifique em <https://webstar.ig.gov.br>

Assinatura do orientador (a)

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

NN962 Nunes Rodrigues, Núbia Maria
d Dinâmica molecular de Car-Parrinello: Fullereno C70
como um nanofrasco para o estudo da reatividade química
do nitrogênio atômico e a solvatação aquosa do ácido
indolacético / Núbia Maria Nunes Rodrigues; orientador
Luciano Ribeiro. -- Anápolis, .
96 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação
Doutorado em Química) -- Câmpus Central - Sede:
Anápolis - CET, Universidade Estadual de Goiás, .

1. Dinâmica molecular de Car-Parrinello. 2. Fullereno
C70. 3. Reatividade química do nitrogênio atômico. 4.
Solvatação aquosa. 5. Ácido indolacético. I. Ribeiro,
Luciano , orient. II. Título.



Universidade
Estadual de Goiás



ESTADO DE GOIÁS
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS - UEG
COORDENAÇÃO STRICTO SENSU QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO EM ASSOCIAÇÃO UFGD/UFCat/UEG
ATA DE DEFESA DE TESE

Ata nº 19 da sessão de defesa de tese de doutorado apresentada por **Núbia Maria Nunes Rodrigues**, discente do Programa de Pós-graduação em Química, Doutorado em Associação UFGD/UFCat/UEG.

Aos sete dias do mês de junho de dois mil e vinte e quatro, às 9h10min, horário de Brasília, de forma presencial no auditório do Centro de Pesquisa e Educação Científica - CEPEC, no Câmpus Central - SEDE - Ciências Exatas e Tecnológicas da UEG, em Anápolis-GO, ocorreu a defesa de tese de doutorado intitulada "**DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO: FULERENO C70 COMO UM NANOFRASCO PARA O ESTUDO DA REATIVIDADE QUÍMICA DO NITROGÊNIO ATÔMICO E SOLVATAÇÃO AQUOSA DO ÁCIDO INDOLACÉTICO**", apresentada pela doutoranda **Núbia Maria Nunes Rodrigues** à Banca Examinadora constituída pelos membros: **Prof. Dr. Luciano Ribeiro (UEG, presidente e orientador)**, **Prof. Dr. Ademir João Camargo (UEG)**, **Prof. Dr. Renato Rosseto (UEG)**, **Prof. Dr. Flávio Olímpio Sanches Neto (IFG)** e **Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira (UEG)**. Iniciados os trabalhos, a presidência deu a conhecer ao candidato e aos integrantes da Banca as normas a serem observadas na apresentação da Tese. Após a apresentação da candidata, os componentes da Banca Examinadora fizeram suas arguições. Terminada a Defesa, a Banca Examinadora, em sessão secreta, passou aos trabalhos de julgamento, tendo sido o candidato considerado **aprovada**, fazendo jus ao título de **Doutora em Química**. Proclamados os resultados pelo **Prof. Dr. Luciano Ribeiro**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata em 07 de junho de 2024, que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **RENATO ROSSETO, Docente de Ensino Superior**, em 07/06/2024, às 17:27, conforme art. 2º, § 2º, III, "b", da Lei 17.039/2010 e art. 3ºB, I, do Decreto nº 8.808/2016.



Documento assinado eletronicamente por **ADEMIR JOAO CAMARGO, Docente de Ensino Superior**, em 10/06/2024, às 14:18, conforme art. 2º, § 2º, III, "b", da Lei 17.039/2010 e art. 3ºB, I, do Decreto nº 8.808/2016.



Documento assinado eletronicamente por **FLAVIO OLIMPIO SANCHES NETO, Usuário Externo**, em 18/06/2024, às 17:51, conforme art. 2º, § 2º, III, "b", da Lei 17.039/2010 e art. 3ºB, I, do Decreto nº 8.808/2016.



Documento assinado eletronicamente por **LUCIANO RIBEIRO, Docente de Ensino Superior**, em 25/06/2024, às 15:21, conforme art. 2º, § 2º, III, "b", da Lei 17.039/2010 e art. 3ºB, I, do Decreto nº 8.808/2016.



Documento assinado eletronicamente por **SOLEMAR SILVA OLIVEIRA, Docente de Ensino Superior**, em 29/07/2024, às 22:17, conforme art. 2º, § 2º, III, "b", da Lei 17.039/2010 e art. 3ºB, I, do Decreto nº 8.808/2016.



A autenticidade do documento pode ser conferida no site http://sei.go.gov.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=1 informando o código verificador **61110712** e o código CRC **392E47AB**.

COORDENAÇÃO STRICTO SENSU QUÍMICA
RODOVIA BR 153 S/Nº, QUADRA ÁREA KM 99 - Bairro ZONA RURAL - ANAPOLIS - GO -
CEP 75132-903 - (62)3328-1156.



Referência: Processo nº 202100020013074



SEI 61110712

A utopia está lá no horizonte. Me aproximo dois passos, ela se afasta dois passos. Caminho dez passos e o horizonte corre dez passos. Por mais que eu caminhe, jamais alcançarei. Para que serve a utopia? Serve para isso: para que eu não deixe de caminhar.

– Fernando Birri, citado por Eduardo Galeano em “Las palabras andantes” de Eduardo Galeano - publicado por Siglo XXI, 1994.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por todas as Suas promessas cumpridas na minha vida.
- Ao Prof. Dr. Luciano Ribeiro pela orientação, apoio, paciência, atenção e ótima convivência ao longo desses quatro anos.
- Aos meus pais, Rosa Marina Nunes Rodrigues Gomes e Antônio Rodrigues Gomes, por sonharem os meus sonhos.
- A todos queridíssimos familiares, amigos e amigas que sempre acreditaram em mim.
- A todos os professores e professoras que eu tive a oportunidade e honra de conhecer, conviver, receber conselhos e assistir aulas por meio deste doutorado. Foram experiências únicas e inesquecíveis para mim.
- A UEG pelo apoio e incentivo financeiro.

DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO: FULERENO C₇₀ COMO UM NANOFRASCO PARA O ESTUDO DA REATIVIDADE QUÍMICA DO NITROGÊNIO ATÔMICO E A SOLVATAÇÃO AQUOSA DO ÁCIDO INDOLACÉTICO

Nos últimos anos, as pesquisas sobre fulerenos que encapsulam diferentes espécies químicas tem crescido significativamente. Morinaka e colaboradores investigaram a reatividade química do átomo de nitrogênio usando um fulereno C₇₀ como um nanofrasco (fulereno endoédrico). Neste trabalho, apresentamos a análise desses resultados usando a dinâmica molecular de Car-Parrinello (DMCP). Foi possível confirmar, por meio de DMCP, RDG e QTAIM, que o átomo de nitrogênio (N) no estado fundamental, não reage com a molécula de hidrogênio (H₂), nem com a molécula de deutério (D₂) a uma temperatura de 300K, dentro do fulereno C₇₀. Para o átomo de nitrogênio no primeiro estado excitado, é possível observar a formação do radical NH₂ e ND₂. A utilidade dos fulerenos como nanofrascos é então demonstrada. Outro estudo teórico também utilizando DMCP foi desenvolvido em paralelo ao trabalho principal do fulereno C₇₀, investigamos o efeito da solvatação nos parâmetros geométricos do ácido indolacético. O ácido indolacético é um hormônio natural responsável por promover o crescimento das plantas. É a principal e mais forte auxina encontrada devido ao seu potencial para indução na expansão de células vegetais. Devido à importância biológica do IAA como um hormônio vegetal, investigamos por meio de cálculos *ab initio*, a sua solvatação em meio aquoso. Buscamos entender o mecanismo de interação entre as moléculas do sistema. Comparamos os resultados geométricos obtidos no vácuo com DMCP e teoria do funcional da densidade com o funcional PBE, a resultados experimentais e verificamos o comportamento da solvatação desta molécula. Utilizamos nestes trabalhos a DMCP em sistemas bastante distintos para demonstrar também a sua versatilidade.

Keywords: Fulereno Endoédrico; Dinâmica Molecular *Ab Initio*; Estruturas Moleculares; Ácido Indolacético.

CAR-PARRINELLO MOLECULAR DYNAMICS: FULLERENE C₇₀ AS A NANOVIAL FOR THE STUDY OF THE CHEMICAL REACTIVITY OF ATOMIC NITROGEN AND THE AQUEOUS SOLVATATION OF INDOLACETIC ACID

In recent years, research on fullerenes that encapsulate different chemical species has grown significantly. Morinaka and collaborators investigated the chemical reactivity of the nitrogen atom using a C₇₀ fullerene as a nanoflask (endohedral fullerene). In this work, we present the analysis of these results using Car-Parrinello molecular dynamics (DMCP). It was possible to confirm, through DMCP, RDG and QTAIM, that the nitrogen atom (N) in the ground state does not react with the hydrogen molecule (H₂), nor with the deuterium molecule (D₂) at a temperature of 300K, inside the C₇₀ fullerene. For the nitrogen atom in the first excited state, it is possible to observe the formation of the radical NH₂ and ND₂. The usefulness of fullerenes as nanobottles is then demonstrated. Another theoretical study also using DMCP was developed in parallel to the main work on the C₇₀ fullerene, we investigated the effect of solvation on the geometric parameters of indoleacetic acid. Indoleacetic acid is a natural hormone responsible for promoting plant growth. It is the main and strongest auxin found due to its potential to induce the expansion of plant cells. Due to the biological importance of IAA as a plant hormone, we investigated its solvation in aqueous media using ab initio calculations. We seek to understand the mechanism of interaction between the molecules of the system. We compared the geometric results obtained in vacuum with DMCP and density functional theory with the PBE functional, to experimental results and verified the solvation behavior of this molecule. In these works, we use DMCP in very different systems to also demonstrate its versatility.

Keywords: Endohedral Fullerene; Molecular Dynamics Ab Initio; Molecular Structures; Indoleacetic Acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos representativos de um fulereno endoédrico e fulereno exoédrico dopado com metal, respectivamente.....	2
Figura 2. Fórmula estrutural do ácido indolacético ($C_{10}H_9NO_2$).....	4
Figura 3. Rótulos numéricos para cada átomo $(H_2+N)@C_{70}$ durante a simulação.....	25
Figura 4. MEP do C_{70} e $(H_2+N)@C_{70}$, respectivamente.....	26
Figura 5. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para as interações do átomo $N(^2D)$ e a molécula H_2 no interior do fulereno C_{70}	27
Figura 6. Oscilação da temperatura durante a simulação para as interações do átomo $N(^2D)$ e a molécula H_2 no interior do fulereno C_{70}	27
Figura 7. Distância de ligação entre os átomos N_{71} e H_{72} durante a simulação.....	28
Figura 8. Distância de ligação entre os átomos N_{71} e H_{73} durante a simulação.....	29
Figura 9. Distância de ligação entre os átomos H_{72} e H_{73} durante a simulação.....	30
Figura 10. Gráficos $(\lambda_2) \times \rho$ vs. RDG para o átomo de nitrogênio $N(^2D)$ e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C_{70}	32
Figura 11. Isosuperfícies RDG para o átomo de nitrogênio $N(^2D)$ e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C_{70}	32
Figura 12. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para as interações do átomo $N(^4S)$ e a molécula H_2 no interior do fulereno C_{70}	34
Figura 13. Oscilação da temperatura durante a simulação para as interações do átomo $N(^4S)$ e a molécula H_2 no interior do fulereno C_{70}	34
Figura 14. Distância de ligação entre os átomos N_{71} e H_{72} durante a simulação.....	34
Figura 15. Distância de ligação entre os átomos N_{71} e H_{73} durante a simulação.....	35
Figura 16. Distância de ligação entre os átomos H_{72} e H_{73} durante a simulação.....	36
Figura 17. Gráficos $(\lambda_2) \times \rho$ vs. RDG para o átomo de nitrogênio $N(^4S)$ e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C_{70}	37
Figura 18. Isosuperfícies RDG para o átomo de nitrogênio $N(^4S)$ e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C_{70}	37
Figura 19. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para as interações do átomo $N(^2D)$ e a molécula D_2 no interior do fulereno C_{70}	39
Figura 20. Oscilação da temperatura durante a simulação para as interações do átomo $N(^2D)$ e a molécula D_2 no interior do fulereno C_{70}	39

Figura 21. Distância de ligação entre os átomos N ₇₁ e D ₇₂ durante a simulação.....	40
Figura 22. Distância de ligação entre os átomos N ₇₁ e D ₇₃ durante a simulação.....	40
Figura 23. Distância de ligação entre os átomos D ₇₂ e D ₇₃ durante a simulação.	41
Figura 24. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para as interações do átomo N(⁴ S) e a molécula D ₂ no interior do fulereno C ₇₀	42
Figura 25. Oscilação da temperatura durante a simulação para as interações do átomo N(⁴ S) e a molécula D ₂ no interior do fulereno C ₇₀	42
Figura 26. Distância de ligação entre os átomos N ₇₁ e D ₇₂ durante a simulação.	43
Figura 27. Distância de ligação entre os átomos N ₇₁ e D ₇₃ durante a simulação.	44
Figura 28. Distância de ligação entre os átomos D ₇₂ e D ₇₃ durante a simulação.	44
Figura 29. a) Estrutura molecular do IAA (vácuo) com os rótulos numéricos. b) Solvatação do IAA durante a simulação.....	45
Figura 30. MPE – Mapa do potencial eletrostático para a molécula do IAA.	46
Figura 31. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para o IAA no vácuo.....	47
Figura 32. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para o IAA na água.....	47
Figura 33. Oscilação da temperatura durante a simulação para o IAA no vácuo.....	48
Figura 34. Oscilação da temperatura durante a simulação para o IAA na água.	48
Figura 35. Figura esquemática da FDRP.	50
Figura 36. FDRP para átomo H ₁₉ do IAA com átomos da água durante a simulação.....	51
Figura 37. FDRP para átomo H ₂₂ do IAA com átomos da água durante a simulação.	52
Figura 38. FDRP para átomo O ₁₃ do IAA com átomos da água durante a simulação.....	53
Figura 39. TMR para átomo H ₁₉ do IAA com átomos da água durante a simulação.	54
Figura 40. TMR para átomo H ₂₂ do IAA com átomos da água durante a simulação.	55
Figura 41. TMR para átomo O ₁₃ do IAA com átomos da água durante a simulação.	56
Figura 42. Distância média de ligação (linha vermelha) entre os átomos H ₁₉ do IAA e o O _(w)	57
Figura 43. Ângulo médio de ligação (linha vermelha) entre os átomos N ₉ e H ₁₉ do IAA e O _(w)	58
Figura 44. Distância média de ligação (linha vermelha) entre os átomos H ₂₂ do IAA e o O _(w)	59
Figura 45. Ângulo médio de ligação (linha vermelha) entre os átomos O ₁₂ e H ₂₂ do IAA e O _(w)	59
Figura 46. Distância média de ligação (linha vermelha) entre os átomos O ₁₃ do IAA e o H _(w)	60
Figura 47. Ângulo médio de ligação (linha vermelha) entre os átomos C ₁₁ e O ₁₃ do IAA e H _(w)	61
Figura 48. Energia livre de Helmholtz para as ligações de hidrogênio da solvatação do IAA.	62
Figura 49. RDG do IAA com as moléculas de água mais interagentes em 22 ps de simulação.	63

Figura 50. Gráfico $(\lambda_2) \times \rho$ vs. RDG para o IAA com as moléculas de água mais interagentes 22 ps de simulação.....64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Ponto críticos gerados através de QTAIM em 0,01 ps para o átomo de nitrogênio N(² D) e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C ₇₀	33
Tabela 2. Ponto críticos gerados através de QTAIM em 1,14 ps para o átomo de nitrogênio N(² D) e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C ₇₀	33
Tabela 3. Ponto críticos gerados através de QTAIM em 0,03 ps para o átomo de nitrogênio N(⁴ S) e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C ₇₀	38
Tabela 4. Ponto críticos gerados através de QTAIM em 1,14 ps para o átomo de nitrogênio N(⁴ S) e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C ₇₀	38
Tabela 5. Ponto críticos gerados através de QTAIM para o IAA com átomos de água mais interagentes.	65

LISTA DE SIGLAS

- BO** – Born-Oppenheimer
- cGMP** – *Cyclic guanosine monophosphate*
- CPMD** – *Code Car-Parrinello Molecular Dynamics*
- CP** – Car-Parrinello
- DFT** – *Density Functional Theory*
- DM** – Dinâmica Molecular
- DMAI** – Dinâmica Molecular *Ab Initio*
- DMBO** – Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer
- DMC** – Dinâmica Molecular Clássica
- DME** – Dinâmica Molecular de Ehrenfest
- DMCP** – Dinâmica Molecular de Car-Parrinello
- DMPP** – Dinâmica Molecular de Primeiros Princípios
- CCD, CCSD** – *Coupled- cluster Methods*
- CISD, CISDT** – *Configuration Interaction Methods*
- ESR** – *Spectroscopy Spin Resonance*
- FDRP** – Função de Distribuição Radial de Pares
- GGA** – *Generalized Gradient Approximation*
- GQTEA** – Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis
- HF** – Hartree-Fock
- IAA** – Ácido indol-3-acético
- IBA** – Ácido indol-3-butírico
- IPrA** – Ácido indol-3-propiónico
- KS** – Kohn-Sham
- LDA** – *Local Density Approximation*
- LSD** – *Local Spin Density*
- MP2, MP3, MP4** – *Perturbation Methods*
- MPE** – Mapa do Potencial Eletrostático
- NAA** – Ácido naftalenoacético
- N(²D)** – Primeiro estado excitado do nitrogênio atômico
- N(²P)** – Segundo estado excitado do nitrogênio atômico
- N(⁴S)** – Estado fundamental do nitrogênio atômico
- NCPPs** – *Pseudopotentials of Conserved Norm*

NSC – Correção não-autoconsistente

NO – Óxido nítrico

PAA – Ácido fenilacético

PBE – Perdew, Burke e Ernzerhof

QTAIM – Bader's *Quantum Theory of Atoms in Molecules*

PW – *Plane Waves*

RDG – *Reduced Density Gradient*

SCF – *Self-Consistent Field*

TMR – Tempo Médio de Residência

VMD – *Visual Molecular Dynamics*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 Fulereo C₇₀	1
1.2 Ácido indolacético	3
1.3 Estruturação da Tese	7
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
2.1 Introdução	8
2.2 A teoria do funcional da densidade	10
2.3 A dinâmica molecular de Ehrenfest	13
2.4 A dinâmica molecular de Born-Oppenheimer	14
2.5 A dinâmica molecular de Car-Parrinello	16
2.5.1 Conjunto de funções de base ondas planas.....	18
2.5.2 Pseudopotencial Ultrasoft de Vanderbilt.....	20
2.5.3 Termostatos de Nosé-Hoover	20
3. DETALHES COMPUTACIONAIS	22
3.1 Introdução geral	22
3.2 Nanoflasks	23
3.3 Solvatação do IAA	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1 Introdução geral	24
4.1 Reatividade do nitrogênio atômico no interior do fulereo C₇₀	24
4.1.1 Mapa do potencial eletrostático	25
4.1.2 Análise da simulação dinâmica para o nitrogênio (duplete)	26
4.1.3 Análise para a interação entre o átomo do nitrogênio (duplete) e a molécula de hidrogênio no interior do fulereo C ₇₀	30
4.1.4 Análise da simulação dinâmica para o nitrogênio (quarteto)	33
4.1.5 Análise para a interação entre o átomo do nitrogênio (quarteto) e a molécula de hidrogênio no interior do fulereo C ₇₀	36
4.1.6 Análise da simulação dinâmica para o átomo do nitrogênio (duplete) e a molécula de deutério no interior do fulereo C ₇₀	38
4.1.7 Análise da simulação dinâmica para o átomo do nitrogênio (quarteto) e a molécula de deutério no interior do fulereo C ₇₀	42

4.2 Solvatação do IAA	45
4.2.1 Mapa do potencial eletrostático	45
4.2.2 Análise da simulação dinâmica	46
4.2.3 Função distribuição radial de pares	49
4.2.4 Tempo médio de residência	53
4.3.5 Distâncias e ângulos de ligação para os átomos mais interagentes	56
4.3.6 Energia livre de Helmholtz	61
4.2.7 Investigação da natureza das interações intermoleculares para a solvatação do IAA	62
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	66
REFERÊNCIAS	68
ANEXO A	76
ANEXO B	78

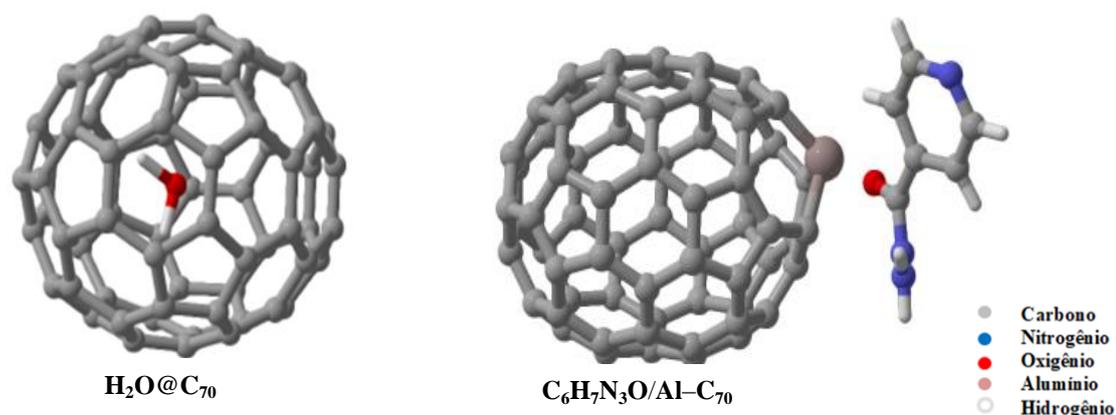
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

1.1 FULERENO C₇₀

Desde a sua descoberta em 1985, por Kroto e colaboradores (Kroto *et al.*, 1985), as pesquisas sobre fulerenos e derivados desses materiais tiveram um significativo crescimento (Martín, 2019). A molécula C₆₀ é alótropa do carbono, na qual os átomos ocupam os vértices de um poliedro convexo cujas faces são 12 pentágonos e 20 hexágonos regulares, similar a uma bola de futebol, em homenagem ao arquiteto norte-americano Buckminster Fuller. Essa molécula foi denominada fulereno (Kroto *et al.*, 1985). Após o fulereno C₆₀, o segundo mais estável e possivelmente mais estudado é o C₇₀ (Zope, 2007). Estas estruturas de aglomerados ocos de carbono têm atraído o interesse em vários campos da ciência (Czarnowski, von e Meiwes-Broer, 1995; Zope, 2007). Os fulerenos possuem propriedades biológicas, físicas e químicas excepcionais, o que os tornam candidatos adequados para uma ampla variedade de aplicações (Lemos Silva, Scalabrini Machado, Oliveira, de, *et al.*, 2022), desde sensores moleculares (Lemos Silva, Scalabrini Machado, Nunes Rodrigues, *et al.*, 2022) a computação quântica de estado sólido (Lee *et al.*, 2005).

A parede interna dos fulerenos é essencialmente quimicamente inerte devido à sua forma côncava (Dral e Clark, 2017) e uma das suas propriedades mais atraentes é a possibilidade de usá-los como recipientes robustos (nanoestruturas) para analisar diferentes substâncias (Popov, Yang e Dunsch, 2013). A fim de explorar as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte (Shokuhi Rad e Ayub, 2017), existem vários estudos sobre o fulereno endoédrico (Caliskan, 2019; Jaroš *et al.*, 2018; Meier *et al.*, 2015; Tučková *et al.*, 2023; Varadwaj, Varadwaj e Marques, 2019; Yin *et al.*, 2007), exoédrico e/ou dopado com metais (Al-Khaza'leh, Almahmoud e Talla, 2020; Anafcheh e Naderi, 2018; Caliskan, 2021; Lemos Silva, Scalabrini Machado, Nunes Rodrigues, *et al.*, 2022; Li, M. *et al.*, 2020; Sabirov, Khursan e Bulgakov, 2008; Salem-Bekhit *et al.*, 2023) (Figura 1) e que referem-se geralmente pela ligação realizada de espécies atômicas ou moleculares à gaiola de fulereno.

Figura 1. Exemplos representativos de um fulereno endoédrico e fulereno exoédrico dopado com metal, respectivamente.



Fonte: Autora

A partir de 1990, grandes esforços foram dedicados para inserir átomos ou moléculas dentro dos fulerenos (Popov, Yang e Dunsch, 2013). Atualmente, a especificação “endoédrica” é utilizada para fulerenos que encapsulam átomos (Bil, Hutter e Morrison, 2014; Caliskan, 2019, 2021; Javan *et al.*, 2011; Yin *et al.*, 2007), íons (Li, Z. *et al.*, 2020) ou moléculas (Varadwaj, Varadwaj e Marques, 2019) (Jaroš *et al.*, 2018). O fulereno endoédrico têm recebido grande atenção de pesquisadores em todo mundo nas últimas décadas devido à suas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas inerentes (Vinit, Sujith e Ramachandran, 2016).

Quando espécies químicas são encapsulados em fulerenos, na maioria das vezes é possível controlar suas propriedades e estudar essas espécies de maneira isolada (Kurotobi e Murata, 2011). O método para encapsulamento experimental de átomos e pequenas moléculas no interior do fulereno é chamado de “cirurgia molecular”, onde a estrutura de carbono é aberta e posteriormente fechada, em uma série de reações orgânicas (Bloodworth e Whitby, 2022; Komatsu, Murata e Murata, 2005).

O fulereno C_{70} já foi utilizado como um recipiente para o estudo de reações simples em seu interior (Morinaka *et al.*, 2017; Varadwaj, Varadwaj e Marques, 2019). Morinaka e colaboradores (Morinaka *et al.*, 2017) investigaram a reatividade química do átomo de nitrogênio utilizando um fulereno C_{70} como *nanoflask* (fulereno endoédrico utilizado como um nanofrasco). Estes autores utilizaram espectroscopia ESR (*Electron Spin Resonance*) e espectrometria de massa em solução para fazer as análises. Os resultados principais revelaram que no estado fundamental (quarteto) o átomo de nitrogênio não reage, mas interage fracamente com a molécula H_2 , demonstrando assim a

utilidade deste fulereno como um *nanoflask*. Esses resultados apresentam aplicabilidade para vários campos da ciência, principalmente para química de combustão, ciência atmosférica e mecânica quântica (Morinaka *et al.*, 2017).

Devido às diversas pesquisas com fulerenos nos últimos anos, a sua utilização de forma endoédrica, e especialmente o trabalho realizado por Morinaka e colaboradores (Morinaka *et al.*, 2017), o objetivo deste trabalho é investigar a reatividade atômica do átomo de nitrogênio no estado fundamental (quarteto) e primeiro estado excitado (duplete), interagindo com a molécula H_2 e também D_2 , para a temperatura de 300 K, utilizando o fulereno C_{70} como um *nanoflask*, como proposto por Morinaka e colaboradores. Sabe-se que o primeiro e segundo estados excitados do nitrogênio atômico, $N(^2D)$ e $N(^2P)$, são metaestáveis. O $N(^2P)$ e o estado fundamental do nitrogênio atômico $N(^4S)$ é menos reativo, enquanto a reatividade de $N(^2D)$ é alta (Takayanagi, Kurosaki e Yokoyama, 2000). Apresentamos neste trabalho a análise das propriedades geométricas deste sistema através de DMCP e propriedades eletrônicas utilizando DFT.

A fim de determinar os locais onde o ataque nucleofílico ou eletrofílico deve acontecer, analisamos o mapa do potencial eletrostático (MEP). Para investigar a natureza das interações interatômicas, utilizamos a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM). Fizemos uma análise topológica para propriedades estruturais das interações existentes utilizando o gradiente da densidade reduzida (RDG). Confirma-se que os átomos encapsulados não apresentam interações intermoleculares significativas com a gaiola, e principalmente que, para o estado fundamental de quarteto, o átomo de nitrogênio não reage com a molécula H_2 , mas já para o estado de duplete, a reação acontece, formando o radical $\bullet NH_2$. Estes resultados concordam plenamente com os resultados experimentais já citados. A utilidade do fulereno C_{70} como um *nanoflask* para este sistema é então demonstrada através dos cálculos teóricos apresentados neste trabalho.

1.2 ÁCIDO INDOLACÉTICO

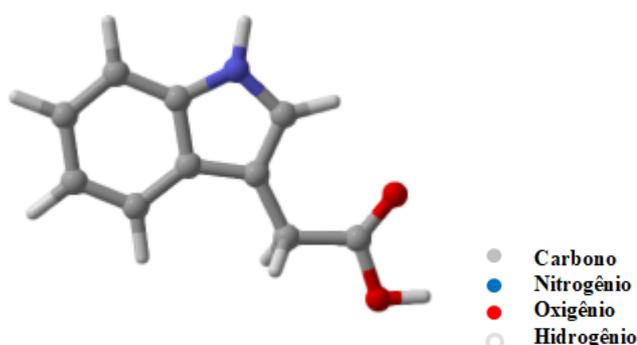
As auxinas foram os primeiros hormônios vegetais conhecidos. A partir da década de 1939, e especialmente com a publicação do artigo “*The relative activities of different auxins*” de Kenneth Thimann e Charles Schneider (Thimann e Schneider, 1939), as pesquisas sobre estrutura-atividade das auxinas foram amplamente desenvolvidas. O termo auxina é derivado da palavra grega “auxeína” e significa “crescer” (Enders e Strader, 2015; Huang *et al.*, 2016). As auxinas constituem um pequeno grupo de hormônios vegetais e desempenham um papel fundamental na regulação do crescimento e desenvolvimento das plantas (Gadallah, 2000).

A auxina está envolvida na regulação da maioria dos aspectos de crescimento e desenvolvimento de uma planta, incluindo a divisão celular, alongamento das células, organogênese, tecido de diferenciação vascular, dominância apical, gravitropismo e padronização de raiz. As primeiras auxinas encontradas foram o ácido auxenotriólico e o ácido auxenolônico, mas devido à dificuldade em seu isolamento, esses compostos foram tratados posteriormente como desconhecidos (Enders e Strader, 2015; Huang *et al.*, 2016; Pagnussat, Lanteri e Lamattina, 2003).

Podemos atualmente dividir as auxinas em naturais ativas ou inativas e sintéticas ativas ou inativas. As auxinas naturais ativas são: ácido indol-3-acético (IAA), ácido 4-cloro-indol-3-acético (4-Cl-IAA), ácido fenilacético (PAA) e as inativas são: ácido indol-3-butírico (IBA) e ácido indol-3-propiónico (IPrA). As sintéticas ativas são: ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), ácido naftalenoacético (NAA) e a inativa: ácido 2,4-diclorofenoxibutírico (2,4-DB)(Enders e Strader, 2015).

A principal e mais forte auxina encontrada devido ao seu potencial para indução na expansão em células de plantas foi descoberta e isolada a partir da urina humana e em fungos (ex. *Rhizopus suinus* e *Aspergillus*), esse novo composto é o ácido indolacético (IAA), que é um hormônio natural responsável por promover o crescimento das plantas e é encontrado em todos vegetais (Enders e Strader, 2015). O ácido indole-3-acético, Figura 2, é produzido em plantas nos ápices de cotilédones, em ápices caulinares, folhas jovens, flores, frutos e sementes(Förner e Badawi, 2014). O IAA possui fórmula molecular: $C_{10}H_9NO_2$, nome IUPAC: 2-(1H-indol-3-yl) acetic acid, número CAS: 87-51-4, ponto de fusão entre 168-170°C e moderada solubilidade em água.

Figura 2. Fórmula estrutural do ácido indolacético ($C_{10}H_9NO_2$).



Fonte: Autora

O fornecimento de água é um dos fatores ambientais que controlam o crescimento e desenvolvimento das plantas. O déficit hídrico afeta negativamente muitos processos fisiológicos nas plantas (Gadallah, 2000). O IAA estimula o movimento da água nas raízes das plantas e tem um grande efeito no crescimento dos frutos, bem como na dominância apical das plantas, no crescimento dos brotos, na divisão celular e na germinação das raízes. Como o IAA estimula o movimento da água nas raízes, e a fim de controlar bem o crescimento da planta, é necessário determinar a sua solubilidade (Gadallah, 2000; Li *et al.*, 2019). O papel do ácido indolacético como regulador do transporte de água pelas raízes e de resposta ao estresse hídrico ainda não é bem compreendido (Quiroga *et al.*, 2020).

As plantas e microorganismos, entre eles, bactérias e fungos podem produzir o IAA. Mesmo que o IAA seja um fitohormônio essencial para o crescimento vegetal, o conhecimento da evolução da biossíntese e o processo pelo qual a seleção natural molda as vias biossintéticas continuam a ser restritos. Plantas e microorganismos podem se comunicar uns com os outros através de mecanismos de sinalização permeados pelo IAA. Vários estudos mostram que o ácido indolacético é uma molécula de sinalização, pois afeta a expressão gênica em vários microorganismos (Fu *et al.*, 2015).

Admite-se que até 80% das bactérias isoladas a partir da rizosfera podem produzir o IAA. (Patten; Glick, 1996). O IAA atua como uma molécula efetora entre as bactérias produtoras do IAA e as plantas, as interações bactérias-bactérias são alvo de muitas pesquisas recentemente. No entanto, as vias de biossíntese do IAA e o seu papel na ecologia fúngica não foram amplamente investigados. A modificação genética de genes envolvidos na sinalização e biossíntese do IAA em fungos e em seus organismos associados são estratégias essenciais para compreender mais a fundo os mecanismos moleculares implícitos nas interações (Fu *et al.*, 2015).

Existem algumas pesquisas sobre a biossíntese das auxinas por diferentes bactérias, especialmente sobre combinações da molécula gasosa difusível de óxido nítrico (NO) com o IAA, a fim de atuar como sinalizadores em interações planta-micróbio à medida que regulam a expressão gênica em plantas e microorganismos. O óxido nítrico é uma molécula de sinalização celular essencial, multifuncional e difusível, não só em animais, mas também em plantas e bactérias. Regula positivamente os processos de desenvolvimento de raízes de plantas, ou seja, é um promotor do alongamento celular, atuando de forma semelhante à auxina (Koul, Adholeya e Kochar, 2015).

Para Koul, Adholeya e Kochar, 2014, é importante estudar o grau de influência dos reguladores de crescimento em plantas microbianas, como o IAA e NO, para análise do mecanismo de ação e possíveis aplicações ambientais. No entanto, o mecanismo exato de ação do NO e a interação com outras moléculas ainda precisa ser amplamente debatido devido à sua natureza

gasosa e alta reatividade, o que causa limitações experimentais. Os próximos passos devem ser feitos a fim de identificar genes diferencialmente expressos em resposta a estes reguladores de crescimento e sua relevância para melhorar o crescimento das plantas.

As plantas são muitas vezes expostas a uma infinidade de condições de estresse, como salinidade, temperaturas extremas, seca e metais pesados que podem afetar bastante o faturamento do agricultor. O óxido nítrico tem sido implicado na resistência a vários estresses de plantas e, portanto, ganhou a atenção crescente de pesquisadores de plantas. NO intermedia vários estresses abióticos e bióticos em plantas, incluindo o estresse por seca. No entanto, ainda não está claro qual o envolvimento real do NO nas respostas ao estresse por seca em todo o nível da planta. Se NO age sozinho ou em conjunto com outros fitohormônios e moléculas de sinalização ainda é uma questão aberta (Adimulam, Pooja e Parankusam, 2017).

Sendo altamente reativo, o óxido nítrico envolve interações com várias vias de sinalização para executar papéis específicos de células, tecidos ou organelas em plantas. Após uma série de relatórios experimentais na última década, a participação de NO nas respostas mediadas por hormônios vegetais foi destacada por vários grupos de pesquisa (Koul, Adholeya e Kochar, 2015). A interação do óxido nítrico com fitohormônios no stress da seca pode ocorrer de três maneiras (Adimulam, Pooja e Parankusam, 2017):

- 1) NO e os fitohormônios são induzidos mutuamente sob o estresse por seca;
- 2) NO é recrutado por hormônios vegetais sob condições de estresse;
- 3) NO atua como um canal de conversa cruzada para interação dos hormônios.

A auxina é conhecida por regular uma série de processos de crescimento da planta em associação com o NO. Por exemplo, o crescimento radicular e a estimulação da absorção de ferro são as duas respostas reguladas por auxina e que operam pela mediação de NO endógeno. Estudos recentes de análise farmacológica e mutante inferem que o NO atua juntamente da auxina através de uma via de sinalização direta durante o crescimento e o desenvolvimento da raiz com uma estreita cooperação com moléculas como, por exemplo, a cGMP (*Cyclic guanosine monophosphate*)(Adimulam, Pooja e Parankusam, 2017).

Além disso, a integração desses eventos de sinalização em relação às respostas de estresse individuais é muito importante para entender como essa molécula única modula outras moléculas de sinalização/hormônios para provocar respostas de estresse específicas e comuns (Adimulam, Pooja e Parankusam, 2017). As pesquisas sobre estudo da identificação e elementos de genes bacterianos que são influenciados pelo IAA podem produzir informações essenciais a serem aplicadas, por exemplo, na biotecnologia e agricultura microbiana incluindo biofertilizantes e biopesticidas

atuando assim na melhoria das interações de produtividade da planta e planta-micróbio (Koul, Adholeya e Kochar, 2015).

Com o objetivo de investigar o efeito da solvatação aquosa nos parâmetros geométricos do IAA, comparamos os resultados geométricos no vácuo e na água, obtidos por DMCP e DFT com o funcional PBE, com resultados experimentais. Este estudo teórico, também utilizando DMCP, foi desenvolvido neste doutorado, em paralelo a pesquisa principal do fulereno C_{70} . Com este estudo buscamos produzir aplicações, por exemplo, na biotecnologia e agricultura microbiana, incluindo biofertilizantes e biopesticidas para atuarem assim na melhoria das interações de produtividade da planta e atividade planta-micróbio. Como perspectiva futura, o estudo *ab initio* da interação entre o ácido indolacético e a molécula sinalizadora óxido nítrico, que é uma novidade, proporcionará resultados importantes sobre os mecanismos de interação envolvendo essas moléculas.

1.3 ESTRUTURAÇÃO DA TESE

A Tese está organizada em cinco capítulos. Iniciamos com uma revisão bibliográfica sobre o fulereno C_{70} e posteriormente sobre o IAA, com suas respectivas justificativas para a realização das pesquisas (Capítulo 1). Ambas as pesquisas foram desenvolvidas durante este doutorado. No Capítulo 2, apresentamos a fundamentação teórica para a realização da DMCP. O Capítulo 3 é dividido em detalhes computacionais na execução da DMCP para analisar a reatividade química do nitrogênio atômico no interior do fulereno C_{70} e nos detalhes computacionais para execução da DMCP na solvatação do IAA. No Capítulo 4, mostramos e discutimos, através de cálculos estáticos e dinâmicos, todos os resultados obtidos em ambas as pesquisas. No Capítulo 5 apresentamos as conclusões obtidas e as perspectivas futuras para as pesquisas realizadas. Para finalizar a Tese, nos anexos A e B, os valores de distâncias e ângulos de ligação para o IAA são expostos em tabelas.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INTRODUÇÃO

A interseção entre teoria e experimento é referida como química computacional e permite que o computador realize experimentos em condições perfeitamente controláveis e reproduzíveis (Kühne, 2014). Com modelos eficientes pode-se estudar a estrutura de diversos compostos, em escala molecular, através de cálculos computacionais. Métodos de mecânica molecular quântica são amplamente utilizados na busca da compreensão de vários tipos de estruturas moleculares. Pode-se utilizar métodos clássicos (mecânica molecular e dinâmica molecular) ou métodos quânticos (métodos *ab initio*, DFT e métodos semi-empíricos). Os critérios de escolha dependem das propriedades que precisam ser avaliadas, da precisão desejada e da capacidade computacional disponível para a realização dos cálculos (Sant'Anna, 2009).

Alguns dos elementos básicos que são comuns à maioria dos métodos *ab initio* são: a aproximação de Born-Oppenheimer, o princípio variacional, o conceito de orbitais e os conjuntos de base usados para construí-los (Santiso e Gubbins, 2004). Nos métodos *ab initio*, a função de onda pode ser sistematicamente melhorada escolhendo conjuntos de base maiores ou níveis de correlação mais altos, levando cada vez mais perto da solução exata da equação de Schrödinger (Rostami, Hosseinian e Monfared, 2018). Começando com o método Hartree-Fock (SCF- *Self-Consistent Field*), são exemplos de métodos *ab initio*, os métodos de interação de configuração (CISD, CISDT, entre outros), os métodos de perturbação (MP2, MP3, MP4, entre outros) e os métodos Coupled-cluster (CCD, CCSD, entre outros) (Santiso e Gubbins, 2004).

O método de Hartree-Fock (HF) às vezes não é o mais indicado devido ao erro da energia de correlação, e melhorar seus resultados exige um alto custo computacional. A DFT é uma abordagem alternativa que permite obter resultados razoavelmente precisos para sistemas complexos (Santiso e Gubbins, 2004). As duas técnicas computacionais mais comuns para fornecer resultados sobre o comportamento e dinâmica de um sistema são as simulações utilizando os métodos de Monte Carlo e de dinâmica molecular (DM). (Kühne, 2014)

Nas simulações com dinâmica molecular é possível controlar detalhadamente a evolução temporal do sistema. Além disso, em escala atômica, a dinâmica estrutural influencia fortemente a função e o comportamento eletrônico (Silva Oliboni, Da *et al.*, 2016). Para realizar uma simulação completa de DM é necessário seguir os seguintes passos (Verma *et al.*, 2018):

- 1- Especificar parâmetros como temperatura inicial, número de partículas, passo de tempo, densidade, entre outros;
- 2- Atribuir a posição inicial e as velocidades para todas as partículas no sistema;
- 3- Calcular a força entre as partículas, que é a parte mais demorada e decisiva;
- 4- Integrar a equação de movimento de Newton para todo o sistema.

As principais diferenças entre os métodos estão nos modos de amostragem do espaço de configuração disponível para o sistema. Em Monte Carlo uma nova configuração é gerada selecionando uma molécula aleatória, transladando-a, girando-a e realizando quaisquer variações estruturais internas e a função de energia potencial é calculada. Na DM as novas configurações são geradas quando calculamos as propriedades médias de tempo, de um sistema de muitos corpos, resolvendo as equações de movimento de Newton. Ou seja, as simulações de Monte Carlo são mais simples que DM, pois não requerem o cálculo de forças (Jorgensen e Tirado-Rives, 1996; Verma *et al.*, 2018).

Ao combinarmos o método de dinâmica molecular clássica com métodos para a resolução da estrutura eletrônica, obtemos um novo método conhecido como Dinâmica Molecular *Ab Initio* (DMAI) ou ainda como Dinâmica Molecular de Primeiros Princípios (DMPP). Nos métodos de DMAI os núcleos são tratados como partículas clássicas (contribuição do método de DMC) e os elétrons como partículas quânticas (contribuição dos métodos de estrutura eletrônica). Dentre os métodos DMAI, podemos destacar os seguintes: a dinâmica molecular de Ehrenfest (DME), a Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer (DMBO) e a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (DMCP)(Toledo, 2013).

A fim de buscar solucionar o desafio central de cálculos estruturais da equação de Schrödinger para a função de onda multieletrônica, recorre-se a aproximações. O teorema adiabático é uma ferramenta bastante utilizada para estudar a evolução dinâmica lenta de sistemas quânticos. Na aproximação adiabática, o movimento iônico permanece continuamente na curva de mais baixa energia, evitando qualquer cruzamento com movimento eletrônico (Nakatsukasa e Walet, 1998). As aproximações adiabáticas são amplamente utilizadas em investigações de reações em superfícies de estado fundamental. Uma grande limitação das trajetórias adiabáticas é que elas não são aplicáveis a reações envolvendo processos eletrônicos não adiabáticos, ou seja, múltiplas superfícies de energia potencial (Li *et al.*, 2005).

A primeira aplicação da DFT em dinâmica molecular foi proposta por Robert Car e Michelle Parrinello em 1985, na qual apresentaram uma abordagem revolucionária para a solução do problema de estrutura eletrônica de sistemas de estado sólido muito grandes (Car, R.; Parrinello,

1985; Tse, 2002). Apresentamos nas próximas seções o formalismo físico-matemático da dinâmica molecular de Car-Parrinello.

2.2 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Com o artigo intitulado “*Inhomogeneous electron gas*”, em 1964, Walter Kohn e Pierre Hohenberg (Hohenberg, P., 1964) elaboraram um método de aproximação para o tratamento de um sistema não homogêneo de elétrons que interagem entre si. Apresentaram nesta teoria uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas na densidade eletrônica representada por $\rho(\mathbf{r})$ (Marques e Botti, 2006). No entanto, existia um questionamento de como aplicar esta densidade para um sistema real. Foi então que, um ano depois, Walter Kohn e Lu Sham (Kohn e Sham, 1965) apresentavam a solução do problema, no artigo intitulado “*Self-consistent equations including exchange and correlation effects*”.

O teorema de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham são a base da bastante conhecida DFT. Em 1998, Walter Kohn e John Pople receberam o prêmio Nobel de química, pelo desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica, inclusive, Pople desenvolveu um programa de computador, o GAUSSIAN (Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E.; Robb, M. A., Cheeseman, J. R.; Scalmani, G., Barone, V.; Petersson, G. A., Nakatsuji, H.; Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratch, 2016), que é utilizado por cientistas do mundo todo, há vários anos, para realizar cálculos usando DFT (Marques e Botti, 2006).

Para obter as equações de Kohn-Sham, partimos da equação de Schrödinger não relativística, independente do tempo, para o problema de muitos corpos:

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

Onde \mathbf{r} representa as coordenadas para os elétrons e \mathbf{R} a coordenada para o núcleo atômico. O operador Hamiltoniano é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I \sum_J \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}. \end{aligned} \quad (2)$$

Ao analisar os termos da Equação (2), temos que o primeiro e o segundo representam a energia cinética nuclear e a energia cinética eletrônica, respectivamente. O terceiro representa a interação elétron-elétron, o quarto representa a interação elétron-núcleo e o quinto termo representa a interação núcleo-núcleo. O quarto termo torna muito complexo a resolução analítica da equação, necessita-se então recorrer a métodos numéricos (Marques e Botti, 2006)

A ideia de Walter Kohn e Pierre Hohenberg estabelecia novas bases para a mecânica quântica, onde ao invés de usar-se a função de onda como a variável fundamental para representar o sistema, usou-se a densidade eletrônica, que é a da probabilidade de encontramos um elétron em uma determinada coordenada \mathbf{r} , definida por $\rho(\mathbf{r})$ (Mardirossian e Head-Gordon, 2017; Santiso e Gubbins, 2004). Para conseguir descrever os orbitais atômicos, Walter Kohn e Lu Sham, tiveram a ideia construir um sistema de elétrons “fictícios”, onde estes “elétrons” não interagem entre si, mas cuja densidade é igual à densidade do sistema original.

A densidade eletrônica, dada pela Equação (3), pode ser escrita como um conjunto dos orbitais de Kohn-Sham (KS):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3)$$

Para tanto, imergiu-se esses elétrons fictícios em um potencial efetivo, o potencial de Kohn-Sham, dado pela Equação (4), escolhido de modo que esta condição seja satisfeita.

$$v(\mathbf{r})^{KS} = v_H(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Onde os termos apresentados representam os potenciais de Hartree, externo e de troca e correlação, respectivamente (Marx, D., Hutter, 2009). O potencial de Hartree, que representa a interação entre o elétron e a densidade média de carga de todos os elétrons do sistema e é dado por:

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (5)$$

A Equação (6) representa o potencial externo, que refere-se à interação Coulombiana elétron-núcleo e a núcleo-núcleo.

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}. \quad (6)$$

O potencial de troca e correlação inclui todos os termos não triviais da interação. É neste termo que faz-se necessário recorrer a aproximações. A energia de troca e correlação E_{XC} da interação do sistema com a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ é representada pela Equação (7) e através de sua minimização, obtém-se $v_{XC}(\mathbf{r})$.

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = E_X[\rho(\mathbf{r})] + E_C[\rho(\mathbf{r})]. \quad (7)$$

Onde o termo $E_X[\rho(\mathbf{r})]$ é conhecido como a energia de troca de HF e $E_C[\rho(\mathbf{r})]$ representa a energia de correlação eletrônica. O termo de troca é geralmente associado às interações entre elétrons de um mesmo spin, e o termo de correlação representa normalmente elétrons de spins opostos (Sousa, Fernandes e Ramos, 2007).

Ao contrário da parte de troca, nenhuma expressão exata para $E_C[\rho(\mathbf{r})]$ é conhecida, nem em termos de orbitais e nem de densidades (Kühne, 2014). Para aproximação do funcional da energia de troca e correlação na DFT, Kohn e Sham propuseram uma das aproximações mais simples para $E_{XC}(\mathbf{r})$, que é a aproximação da densidade local (LDA), nesta formulação admite-se que a energia de troca e correlação em qualquer ponto no espaço depende exclusivamente da densidade eletrônica. Tem-se também a aproximação do gradiente generalizada (GGA), que depende de $\rho(\mathbf{r})$ e do gradiente da densidade, que como em sistema real a densidade eletrônica varia espacialmente (Sousa, Fernandes e Ramos, 2007).

Obtém-se então, finalmente, as equações de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r})^{KS}\right)\varphi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i^{KS}(\mathbf{r}). \quad (8)$$

e

$$\hat{h}_i \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Temos que \hat{h}_i é o Hamiltoniano de Kohn-Sham, $\varphi_i^{KS}(\mathbf{r})$ são os orbitais e ε_i é a energia associada aos orbitais de KS. Os orbitais de Kohn-Sham permitem calcular a densidade eletrônica a partir da Equação (3). Os orbitais de KS, em cada iteração, são normalmente expressos em termos de um conjunto de funções de base (Sousa, Fernandes e Ramos, 2007). Na prática os orbitais φ_i^{KS} de Kohn-Sham são expandidos como combinações lineares das funções do conjunto de bases $\{\phi_i\}$. As funções de base mais usadas são as do tipo gaussianas ou ondas planas (Camargo, 2015).

2.3 A DINÂMICA MOLECULAR DE EHRENFEST

Em dinâmica molecular *ab initio*, as trajetórias dinâmicas de temperatura finita são geradas usando forças interatômicas que são calculadas em tempo real usando cálculos precisos de estruturas eletrônicas (Kühne, 2014). A dinâmica molecular de Ehrenfest é uma dinâmica molecular não adiabática (Horsfield *et al.*, 2004). Para descrever completamente efeitos não adiabáticos da mecânica quântica é necessário recorrer à dinâmica molecular não adiabática, que permitem transições quânticas eletrônicas entre diferentes superfícies de energia potencial. O tratamento exato da não-diabaticidade eletrônica pode ser obtido a princípio resolvendo a Equação de Schrödinger dependente do tempo, simultaneamente para elétrons e núcleos. No entanto, a integração numérica explícita não é computacionalmente possível, exceto para pequenos sistemas (Li *et al.*, 2005).

A DME foi proposta por Paul Ehrenfest em 1927 (Ehrenfest, 1927), e é frequentemente usada para estudar problemas do tipo colisão, espalhamento e sistemas com poucos graus de liberdade (Marx, D., Hutter, 2009). Entre as características deste método tem-se: (i) A descrição clássica dos íons pesados fornece uma maneira intuitiva de entender seu movimento e é facilmente manipulada usando a dinâmica molecular e (ii) Os elétrons podem ser tratados com precisão usando uma abordagem de partícula única, como a teoria funcional da densidade dependente do tempo (Horsfield *et al.*, 2004).

Na DME, a função de onda $\varphi(\mathbf{r}; \mathbf{R}, t)$ eletrônica é minimizada uma única vez e depois, sem perturbação externa, e é propagada mantendo-se no estado fundamental. O hamiltoniano do sistema depende do tempo via $\mathbf{R}(t)$. Como os elétrons são muito rápidos, o passo da dinâmica deve ser bastante pequeno. A DME usando as equações de movimento (Equações 10 e 11) constituem o limite clássico das equações TDSCF (Hartree–Fock dependente do tempo)(Camargo, 2011).

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}; t)}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \varphi(\mathbf{r}; t) + \hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \varphi(\mathbf{r}; t). & (10) \\ \mathbf{F}_\alpha = -\nabla_\alpha \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) \hat{\mathcal{H}}_r(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r} = - \int \varphi^*(\mathbf{r}; t) [\nabla_\alpha \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \varphi(\mathbf{r}; t) d\mathbf{r}, & (11) \end{cases}$$

onde, o operador $\hat{V}_{rR}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ representa todas as interações do tipo elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo.

2.4 A DINÂMICA MOLECULAR DE BORN-OPPENHEIMER

É uma dinâmica molecular adiabática. A energia potencial $E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}_I]$ é dada a cada passo de tempo em relação a função de onda $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ sob a restrição de ortonormalidade holonômica ($\langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_j(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{ij}$). Funções de onda convergentes para cada passo de tempo em um cálculo de trajetória tem um alto custo computacional. O tratamento *ab initio* dos elétrons e o tratamento clássico dos núcleos é unificado na formulação de uma lagrangeana de Born-Oppenheimer (Kühne, 2014):

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{BO}(\{\psi_i\}; \mathbf{R}_I, \dot{\mathbf{R}}_I) = & \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - \min_{\{\psi_i\}} E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}_I] E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}_I] \\ & + \sum_{i,j=1}^m \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}). \end{aligned} \quad (12)$$

Na Equação (12) o primeiro termo representa a energia cinética nuclear, o segundo termo é a minimização da energia eletrônica do sistema que é realizada em relação à $\{\psi_i\}$ a cada novo passo de tempo da simulação seguindo a restrição de ortonormalidade ($\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$) e o no terceiro termo, Λ_{ij} é um conjunto de multiplicadores de Lagrange que asseguram o cumprimento das restrições de ortonormalidade. Os coeficientes dos orbitais moleculares, ψ_j , são expandidos em um conjunto base de onda planas (Schlegel, 2003).

A partir das equações associativas de Euler- Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}_I} = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta R_I} \quad (13)$$

e

$$\frac{d}{dx} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{\psi}_i^*} = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*}. \quad (14)$$

As equações de movimento de Born-Oppenheimer são escritas assim:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left[\min_{\{\psi_i\}} E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}_I] \right]. \quad (15)$$

$$= \frac{\partial E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}_I]}{\partial R_I} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial R_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle - 2 \sum_i \frac{\partial \psi_i^*}{\partial R_I} \left[\frac{\delta E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}_I]}{\delta \psi_i^*} - \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \right]. \quad (16)$$

Na Equação (16) os termos depois da igualdade representam as forças de ação sobre o núcleo, o primeiro termo é a força de Hellmann-Feynman (Feynman, 1939; Hellmann, 1937), o segundo termo é chamado de “força da função de onda” ou força de Pulay (Pulay, 1969), o terceiro termo representa a “correção não-autoconsistente” (NSC).

Para dinâmica eletrônica temos que:

$$0 \approx - \frac{\delta E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}_I]}{\delta \psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j\rangle. \quad (17)$$

$$= - \hat{H}_{el} \left(\left| \psi_i \right\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \left| \psi_j \right\rangle \right). \quad (18)$$

Na Equação (18), $\mu_i \ddot{\psi}_i = 0$, isso significa que a energia eletrônica associada a uma dada conformação molecular é mínima ou está bem perto do mínimo (Marx, D., Hutter, 2009). Portanto, na aproximação BO, os subsistemas eletrônico e nuclear estão totalmente separados um do outro. Devido à separação adiabática, não há restrições adicionais no passo de tempo de integração máximo permitido, que pode ser escolhido até o limite de ressonância nuclear (Kühne, 2014).

2.5 A DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

O princípio da ação mínima, que é um postulado da mecânica clássica, afirma que a real trajetória seguida por um sistema físico é aquela que minimiza o funcional da ação, ou seja, que a ação dada por (Camargo, 2015):

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}[\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t)] dt. \quad (19)$$

seja estacionária. \mathcal{L} representa a Lagrangeana do sistema de partículas definida por

$$\mathcal{L}[\mathbf{R}(t), \dot{\mathbf{R}}(t)] = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 - E(\mathbf{R}). \quad (20)$$

O primeiro termo do lado direito representa a energia cinética do sistema de partículas e o segundo termo é a energia potencial do sistema. A lagrangeana é função de \mathbf{R} e $\dot{\mathbf{R}}$, ou seja, das posições das partículas e de suas respectivas velocidades. O ponto estacionário do funcional da ação é obtido usando as equações de Euler-Lagrange.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}}. \quad (21)$$

Isto significa que de todas as trajetórias possíveis que ligam os pontos $\mathbf{R}(t_1)$ e $\mathbf{R}(t_2)$, a trajetória seguida pelo sistema é aquela obtida resolvendo a Equação (21). Para reduzir os gastos computacionais da dinâmica molecular para sistemas muito maiores e desordenados, Robert Car e Michele Parrinello, em 1985, propuseram uma abordagem que combina a maioria das vantagens da BOMD e da DME (Kühne, 2014). Assim como na aproximação de Born-Oppenheimer, na dinâmica molecular de Car-Parrinello os elétrons são tratados quanticamente e os núcleos classicamente, de forma que a ligação entre eles é realizada através da lagrangeana estendida de Car-Parrinello.

A estrutura eletrônica é calculada autoconsistentemente, sendo que as funções de onda eletrônica seguem os íons adiabaticamente, levando os elétrons ao estado de menor energia, fazendo com que eles realizem pequenas oscilações ao redor do estado fundamental e a minimização do funcional energia é feita a partir das ideias de Recozimento Simulado desenvolvidas por Kirk-Patrick (Kirkpatrick, Gelatt e Vecchi, 1983). Na Lagrangeana de CP, tanto a função de onda, quanto os núcleos, são tratados como variáveis dinâmicas. A lagrangeana estendida é escrita na forma:

$$\mathcal{L}_{CP} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \psi_i(\vec{r}) | \dot{\psi}_i(\vec{r}) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\vec{R}_I\}] + \sum_{i,j=1}^m \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (22)$$

Na Equação 23, o primeiro termo depois da igualdade tem a função de propagar a função de onda eletrônica. Este termo é, geralmente, chamado pelos físicos de energia eletrônica fictícia. O parâmetro μ é chamado de “massa fictícia” que controla a adiabaticidade e mantém a função de onda otimizada na superfície de Born-Oppenheimer durante sua propagação temporal (Camargo, 2015; Marx, D., Hutter, 2009). O segundo termo é a energia cinética nuclear. O último termo é uma restrição implementada usando os multiplicadores de Lagrange, a fim de facilitar os cálculos, impõe-se uma restrição de ortonormalidade nas funções de onda eletrônicas, isto é, $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Então temos que:

$$\sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}) = 0, \quad (23)$$

onde, Λ_{ij} é um conjunto de multiplicadores de Lagrange que asseguram o cumprimento das restrições de ortonormalidade.

A partir das equações associativas de Euler-Lagrange, nas Equações 24 e 25.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{R}_I} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial R_I} \quad (24)$$

e

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}_i^*} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_i^*}. \quad (25)$$

As equações de Car-Parrinello para o movimento nuclear e eletrônico, respectivamente, são escritas assim (Kühne, 2014):

$$M_I \ddot{R}_I(t) = - \frac{\partial}{\partial R_I} E(\{\psi_i\}, \{R_I\}). \quad (26)$$

$$M_I \ddot{R}_I(t) = - \frac{\partial E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}_I]}{\partial R_I} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial R_I} \langle \psi_i | \psi_j \rangle. \quad (27)$$

e

$$\mu_i \ddot{\psi}_i = -\frac{\delta E[\{\psi_i\}; \mathbf{R}_I]}{\delta \psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j. \quad (28)$$

$$= -\hat{H}_{\text{el}} \left(\left| \psi_i \right\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \left| \psi_j \right\rangle \right) \quad (29)$$

Na Equação 28 o primeiro termo depois da igualdade é denominado força de Hellmann-Feynman e o segundo termo é denominado força de Pulay, que desaparece do cálculo das forças iônicas quando funções de base deslocalizadas são usadas. Na Equação 29 o primeiro termo depois da igualdade representa a força eletrônica para propagar a função de onda em relação ao movimento nuclear na fictícia dinâmica Newtoniana (Kühne, 2014).

2.5.1 Conjunto de funções de base ondas planas

Na DMCP, o conjunto de funções de base de ondas planas, que são funções de base deslocalizadas, apresenta boa qualidade nos resultados e são comumente usadas para expandir os orbitais atômicos. O conjunto de funções de base de ondas planas é representado matematicamente como:

$$f_{\mathbf{G}}^{PW}(\mathbf{r}) = N e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (30)$$

onde, a constante de normalização N é dada por $N = 1/\sqrt{\Omega}$, sendo Ω o volume da célula periódica e \mathbf{G} é um vetor da rede recíproca.

Para a realização da expansão do sistema em bases de ondas planas, os orbitais de KS para um sistema periódico são escritos na forma geral do Teorema de Bloch (Bloch, 1928) na Equação 30.

$$\varphi_j^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (31)$$

Temos que o vetor arbitrário na primeira zona de Brillouin \mathbf{k} é o número quântico associado ao momento para pontos discretos e é dado por: $\mathbf{k}_i = 2\pi n_i/N_i \mathbf{R}_i$; $i = 1,2,3$ e n_i são inteiros. As funções $u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ são periódicas em \mathbf{k} e em \mathbf{r} . Na expansão de bases de ondas planas $u_j(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ pode ser escrito como:

$$u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (32)$$

Sendo que, $C_{i,k+G}$ são os coeficientes da expansão de Fourier. Substituindo a Equação (32) na (31), temos os orbitais KS na Equação (33) expandidos em uma base de ondas planas até um corte de energia cinética E_{cutoff} na Equação (34).

$$\varphi_j^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,k+G} e^{i[\mathbf{k}+\mathbf{G}]\cdot\mathbf{r}}. \quad (33)$$

Temos que:

$$E_{cutoff} > \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2, \quad (34)$$

onde, \mathbf{k} é o vetor de Bloch dos estados eletrônicos. A energia cinética de corte geralmente é medida em unidades Ry (Rydberg).

Uma das vantagens de usar esse conjunto de base é a possibilidade de realizar testes e encontrar a energia de corte adequada em função da convergência da energia total do sistema. A convergência do cálculo pode ser controlada de uma maneira simples, uma vez que depende apenas do número de ondas planas incluídas na expansão da densidade eletrônica. O número de ondas planas depende do tamanho do sistema e da energia de corte necessária, é controlada por um único parâmetro, para uma descrição suficientemente precisa da estrutura eletrônica, conseqüentemente maior custo computacional. Uma desvantagem das PW é sua convergência extremamente lenta na descrição dos estados nucleares, sendo necessário então recorrer a pseudopotenciais. A energia de corte é uma propriedade dos pseudopotenciais, e às vezes pode afetar a viabilidade de uma simulação de Car-Parrinello (Giannozzi, Angelis, De e Car, 2004; Laasonen *et al.*, 1993).

2.5.2 Pseudopotencial Ultrasoft de Vanderbilt

A substituição de elétrons mais próximos ao núcleo atômico por pseudopotenciais é um método comum usado em muitos tipos de cálculos de estruturas eletrônicas. Os pseudopotenciais reduzem o número de elétrons no sistema permitindo um cálculo mais rápido ou o tratamento de sistemas maiores, e podem ser divididos em duas classes diferentes: os de norma conservada (NCPPs) e os de norma não conservada ou *ultrasoft* (Marx, D., Hutter, 2009).

Os NCPPs (Chiang, 1979) estão entre os primeiros pseudopotenciais que foram usados rotineiramente em cálculos realistas e abriram caminho para uma aplicação cada vez maior de DFT em sólidos (Setten, van *et al.*, 2018). O pseudopotencial *ultrasoft* foi proposto pela primeira vez por Vanderbilt (Vanderbilt, 1990) para reduzir drasticamente a energia de corte de ondas planas, oferecendo a possibilidade de introduzir os pseudopotenciais *ultrasoft* para representar os elementos O, N, F e metais de transição (Giannozzi, Angelis, De e Car, 2004).

As equações de Kohn-Sham com os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt (Laasonen *et al.*, 1993) são reescritas da seguinte forma, na Equação (35).

$$E_{tot}[\rho(\mathbf{r})] = \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{NL} \right| \varphi_i \right\rangle + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{nn}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int V_{loc}^{nuclear}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (35)$$

onde, o primeiro termo representa a derivada da energia de interação núcleo-núcleo, o segundo termo representa o potencial de interação elétron-elétron, o terceiro termo representa o potencial de interação núcleo-núcleo e o terceiro termo representa a interação elétron-núcleo. Um pseudopotencial não local é acrescentado juntamente ao termo da energia cinética fictícia e o potencial de interação elétron-núcleo é substituído por um pseudopotencial local. Para LSD (*Local Spin Density*)(Kurth, Perdew e Blaha, 1999) mostra-se que o emprego de pseudopotenciais *ultrasoft* pode ser usado de forma eficiente e com boa precisão para estudar o comportamento magnético e estrutural de sistemas magnéticos (Moroni *et al.*, 1997).

2.5.3 Termostatos de Nosé-Hoover

Os termostatos utilizados em simulações de dinâmica molecular são projetados para controlar a temperatura cinética. Ou seja, a temperatura foi baseada no termômetro de gás ideal. Essa abordagem é operacionalmente conveniente, pois essa definição de temperatura envolve apenas as variáveis de momento. Os dois principais métodos de controle da temperatura cinética são o termostato Nosé-Hoover e o termostato Gaussiano (Braga e Travis, 2005).

Associando o termostato de Nosé-Hoover 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 núcleo é mantido a 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 (Martyna, Klein e Tuckerman, 1992; Nosé, 1984).

A aplicação do termostato de Nosé-Hoover mantém os elétrons frios e assim eles permanecem adiabaticamente na superfície de Born-Oppenheimer. 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 (Albaugh, Demerdash e Head-Gordon, 2015).

No método proposto por Nosé-Hoover para DMCP, a energia conservada é reescrita da seguinte forma:

$$E_{cons} = \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^m \langle \dot{\psi}_i(r) | \dot{\psi}_i(r) \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \frac{1}{2} Q_e \dot{\eta}^2 + \frac{1}{2} Q_R \dot{\xi}^2 + 2E_e \eta + g k_B T \xi. \quad (36)$$

Onde, Q_e e Q_R são as massas dos termostatos eletrônicos e nucleares respectivamente, os termos η e ξ são as variáveis termostáticas para os elétrons e núcleos respectivamente, o termo E_e é a energia cinética associada ao movimento eletrônico, g são os graus de liberdade nucleares, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura associada ao movimento nuclear.

Assim, as equações de Car-Parrinello para o movimento com os termostatos de Nosé-Hoover são escritas desse modo:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = - \frac{\partial}{\partial R_I} E(\{\psi_I\}, \{R_I\}) = F_I - M_I \xi \dot{R}_I. \quad (37)$$

$$\mu_i |\ddot{\psi}_i\rangle = - \hat{h}_i^{KS} |\psi_i\rangle + \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j\rangle - \mu \dot{\eta} |\dot{\psi}_i\rangle. \quad (38)$$

Ao decorrer da simulação as velocidades são atualizadas a cada passo de integração, fazendo o ajuste entre temperatura adequada e a energia cinética do sistema (Namba, Silva, Da e Silva, Da, 2008).

CAPÍTULO 3 - DETALHES COMPUTACIONAIS

3.1 INTRODUÇÃO GERAL

Todos os dados estruturais das moléculas apresentadas nesta Tese foram levados para programa de química computacional CPMD (versão 4.1) (Dynamics, 2019) para a realização da dinâmica molecular de Car-Parrinello. O funcional de energia de troca e correlação utilizado foi o funcional do gradiente corrigido PBE (Perdew, Burke e Ernzerhof, 1996; Rodrigues *et al.*, 2021) tanto para os cálculos com DFT quanto para CPMD. Todos os cálculos estáticos, para estrutura geométrica e eletrônica foram realizados usando o programa *Gaussian 16* (Frisch *et al.*, 2016).

Para investigar a natureza das interações interatômicas, utilizamos a teoria quântica de Bader para átomos em moléculas. Fazemos uma análise topológica para propriedades estruturais das interações existentes utilizando o gradiente da densidade reduzida, ambos implementados no programa *multiwfn 3.7* (Lu e Chen, 2011). As trajetórias das simulações CPMD foram analisadas utilizando a rotina computacional (GQTEA) para obter informações sobre a função distribuição radial de pares (FDRP), tempo médio de residência (TMR) e ligação de hidrogênio. As Trajetórias da DMCP foram visualizadas utilizando o *software Visual Molecular Dynamics 1.9.3* (VMD) (William Humphrey, Andrew Dalke, 1996).

3.2 NANOFASKS

Os sistemas foram construídos, separadamente, em uma caixa cúbica com dimensões de 16 Å para o átomo de nitrogênio, no primeiro estado excitado (duplete) e no estado fundamental (quarteto) com a molécula de hidrogênio e do deutério, respectivamente. Em casos cujo sistema possua multiplicidade diferente do estado singleto, foi necessário incrementar a *keyword* LSD. Na simulação, a minimização das funções de onda foram realizadas usando o algoritmo GDIIS. Para integração das equações de movimento, foi empregado o algoritmo *Velocity-Verlet* (Swope *et al.*, 1982).

A temperatura do subsistema iônico foi mantida constante usando os termostatos Nosé-Hoover a 300 K. O *ensemble* estatístico utilizado é o NVE, em que N é o número de moléculas, V é o volume e E é a energia total. Utilizamos um tempo de 5.0 u.a.t. (unidade atômica de tempo) para cada passo de simulação (0,12 fs). Para manter a adiabaticidade do sistema foi utilizada uma massa

fictícia μ de 400 u.a. Para reduzir o custo computacional para o subsistema eletrônico, foi então utilizado o pseudopotencial *ultrasoft* Vanderbilt, juntamente com ondas planas (25 Ry).

3.3 SOLVATAÇÃO DO IAA

Os sistemas foram construídos, separadamente, em uma caixa cúbica com dimensões de 15 Å. Para a molécula do IAA isolada, o tempo total de simulação foi de aproximadamente 60 ps. Para a solvatação do IAA com 90 moléculas de água, o tempo total de simulação foi de aproximadamente 40 ps. Para garantir que os elétrons alcancem o mínimo global de energia, ou seja, a superfície de Born-Oppenheimer foi empregado o algoritmo *Polak-Ribiere* (Polak e Ribiere, 1969). Na simulação, a minimização das funções de onda foram realizadas usando o algoritmo ODIIS. Para integração das equações de movimento, foi empregado o algoritmo *Velocity-Verlet* (Swope *et al.*, 1982).

A temperatura do subsistema iônico foi mantida constante usando os termostatos Nosé-Hoover 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. Utilizamos um tempo de 5.0 u.a.t. (unidade atômica de tempo) para cada passo de simulação (0,12 fs). Para manter a adiabaticidade do sistema foi utilizada uma massa fictícia μ de 400 u.a. Para reduzir o cálculo para o subsistema eletrônico, foi utilizado o pseudopotencial *ultrasoft* Vanderbilt, juntamente com ondas planas (25 Ry).

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 INTRODUÇÃO GERAL

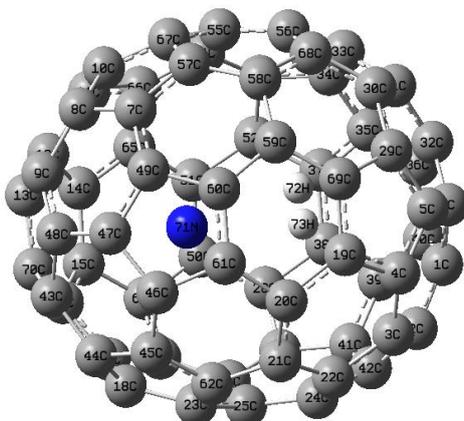
Nesta seção, apresentamos um estudo detalhado sobre a reatividade do nitrogênio atômico no interior de um fulereno C_{70} . Analisamos a dinâmica do sistema através da dinâmica molecular de Car-Parrinello. Mostramos o controle da adiabaticidade e a oscilação da temperatura, e em seguida, analisamos a estrutura geométrica, com as distâncias de ligação, entre as espécies encapsuladas durante a simulação. As espécies encapsuladas foram: $N(^4S) + H_2$, $N(^2D) + H_2$, $N(^4S) + D_2$ e $N(^2D) + D_2$. Para investigar a natureza das interações interatômicas, apresentamos o MEP, alguns pontos críticos (CP) gerados por QTAIM (Bader's *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) e fazemos a análise topológica com as isosuperfícies produzidas por RDG (*Reduced Density Gradient*).

Para a solvatação do IAA, utilizamos também a dinâmica molecular de Car-Parrinello. Apresentamos o controle da adiabaticidade, a oscilação da temperatura e analisamos a estrutura geométrica, com as distâncias e ângulos de ligação. Através do TMR foi possível observar o número de átomos das moléculas de água que interagiram com o IAA no decorrer da simulação em um intervalo de distância (r) para primeira camada de solvatação definido anteriormente pela FDRP. A energia livre de Helmholtz é analisada para as ligações de hidrogênio. Para investigar a natureza das interações interatômicas, apresentamos o MEP, alguns pontos críticos (CP) gerados por QTAIM e fazemos a análise topológica com as isosuperfícies produzidas por RDG. Definem-se então os locais da molécula para a formação das ligações de hidrogênio.

4.2 REATIVIDADE DO NITROGÊNIO ATÔMICO NO INTERIOR DO FULERENO C_{70}

Apresenta-se na Figura 3 os átomos de nitrogênio e hidrogênio no interior do fulereno C_{70} , com os rótulos numéricos usados durante a simulação de DMCP. Analisa-se, separadamente, na próximas seções, as interações atômicas e moleculares, para o átomo de nitrogênio, no primeiro estado excitado (duplete) e no estado fundamental (quarteto) com a molécula de hidrogênio (H_2) e do deutério (D_2), respectivamente. O primeiro estado excitado do nitrogênio atômico, ($N(^2D)$), é metaestável e mais reativo do que o nitrogênio atômico no estado fundamental, ($N(^4S)$) (Takayanagi, Kurosaki e Yokoyama, 2000).

Figura 3. Rótulos numéricos para cada átomo (H₂+N)₂@C₇₀ durante a simulação.



Analizamos a reatividade química do nitrogênio atômico com as moléculas de H₂ e D₂, utilizando DMCP.

4.2.1 Mapa do potencial eletrostático

O cálculo do potencial eletrostático $V(\mathbf{r})$ na superfície molecular mostra como os elétrons estão distribuídos, em três dimensões, em torno de uma molécula. O $V(\mathbf{r})$ criado em um ponto \mathbf{r} dado pelos núcleos e elétrons de uma molécula é dado por (Náray-Szabó e Ferenczy, 1995).

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}'. \quad (39)$$

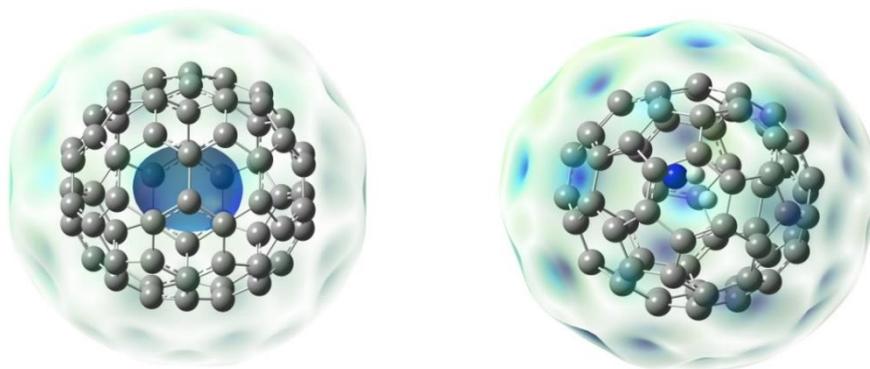
Onde Z_{α} significa a taxa sobre α núcleos localizados no ponto \mathbf{R}_{α} e $\rho(\mathbf{r}')$ é a função de distribuição de densidade de carga. A $\rho(\mathbf{r})$ é um observável da função de onda e pode ser calculado teoricamente e medido experimentalmente por métodos de difração (Náray-Szabó e Ferenczy, 1995). O potencial eletrostático molecular sobre uma superfície pode ser uma quantidade positiva ou negativa. Será positivo se as cargas positivas (de núcleos) predominam sobre a carga negativa (de elétrons).

O Mapa do Potencial Eletrostático (MPE) perto de uma superfície molécula pode ser entendido como uma força que atua num teste de carga positiva na vizinhança da molécula, através da nuvem de carga elétrica gerada pelos elétrons e núcleos da molécula. O MPE é geralmente visualizado por meio do mapeamento de seus valores sobre a superfície molecular refletindo as

fronteiras da molécula. Este mapa é uma ferramenta muito poderosa para descrever sítios moleculares de ataque eletrofílico, reações nucleofílicas e ligações de hidrogênio. Além disso, o MPE é muito utilizado para descrever as interações receptor-fármaco e enzima-substrato, pois é uma força que atua a longa distância.

A Figura 4 mostra o MEP para o fulereno C_{70} isolado e o átomo de nitrogênio atômico interagindo com a molécula de hidrogênio no interior do fulereno C_{70} , respectivamente. O cálculo do potencial eletrostático na superfície molecular mostra como os elétrons estão energeticamente distribuídos, em três dimensões, em torno de uma molécula. As regiões negativas (vermelho e amarelo) estão correlacionadas com sítios de ataque eletrofílicos e as regiões positivas (azul claro e escuro) estão correlacionadas com o ataque nucleofílico (Bulat *et al.*, 2010).

Figura 4. MEP do C_{70} e $(H_2+N)@C_{70}$, respectivamente.



Está evidenciado por meio da Figura 4, que o fulereno o C_{70} isolado apresenta uma região mais concentrada em seu interior para o ataque nucleofílico, e quando os átomos de nitrogênio e hidrogênio são encapsulados, essa região desaparece, tornando o MEP muito deslocalizado. Este resultado sugere que, as transferências de carga entre a estrutura de carbono e as espécies encapsuladas sejam desprezíveis.

4.2.2 Análise da simulação dinâmica para o nitrogênio (duplete)

Para garantir que os elétrons estejam na superfície de Bohr-Oppenheimer precisamos avaliar a separação adiabática dos subsistemas eletrônico e iônico. Fazemos isso através dos cálculos das energias cinética eletrônica e iônica e avaliamos a adiabaticidade analisando a separação de energia quando plotamos as energias em um gráfico conjunto para comparação. A Figura 5 mostra a

separação adiabática entres os subsistemas e confirma que esta foi alcançada durante toda a simulação, que durou aproximadamente 4,0 ps. A partir de aproximadamente 0,8 ps observa-se um aumento significativo no valor da energia iônica do sistema, mas a separação adiabática se mantém até o final da simulação. A Figura 6 mostra que durante a simulação de DMCP, a temperatura do subsistema nuclear foi controlada em 300 K.

Figura 5. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para as interações do átomo $N(^2D)$ e a molécula H_2 no interior do fulereno C_{70} .

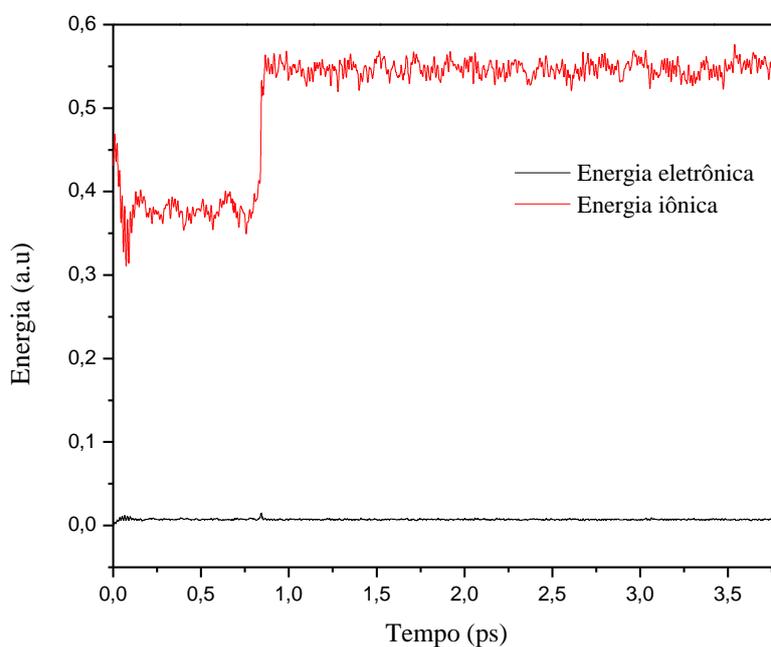
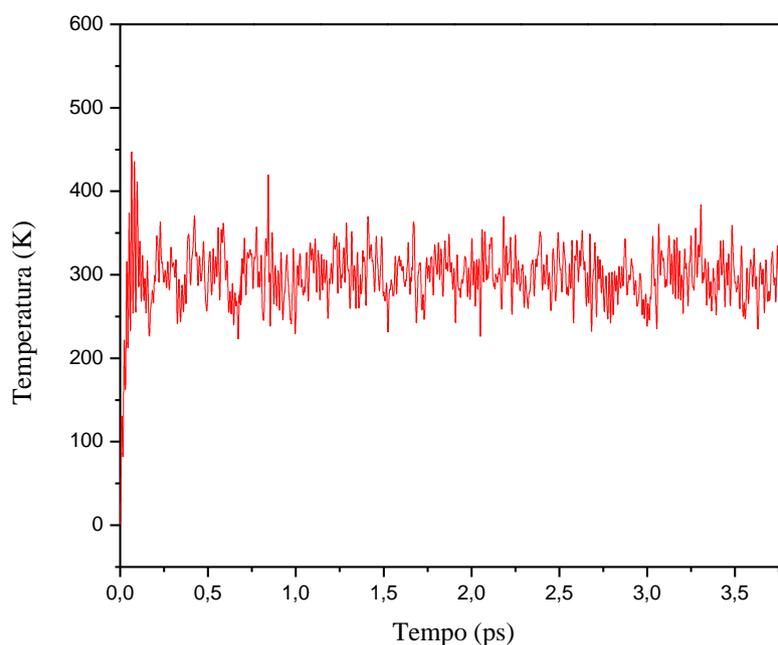
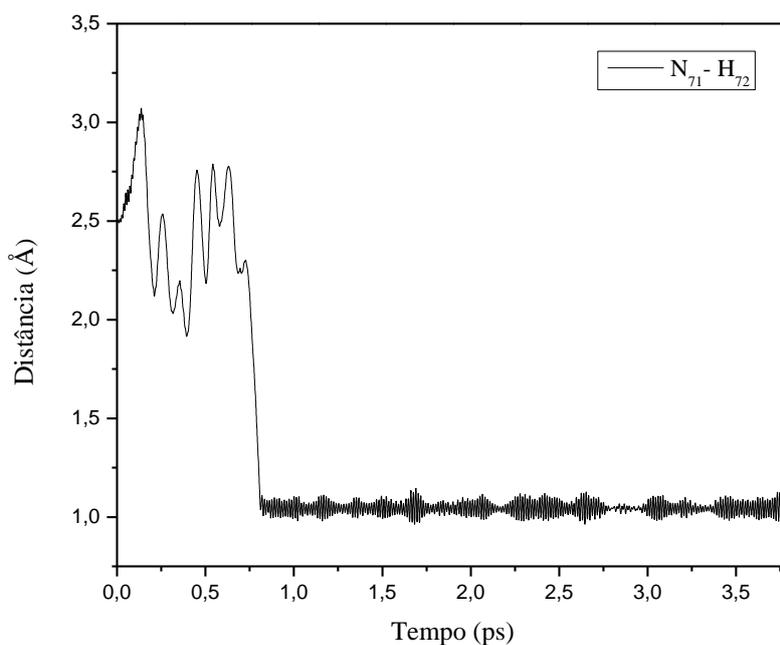


Figura 6. Oscilação da temperatura durante a simulação para as interações do átomo $N(^2D)$ e a molécula H_2 no interior do fulereno C_{70} .



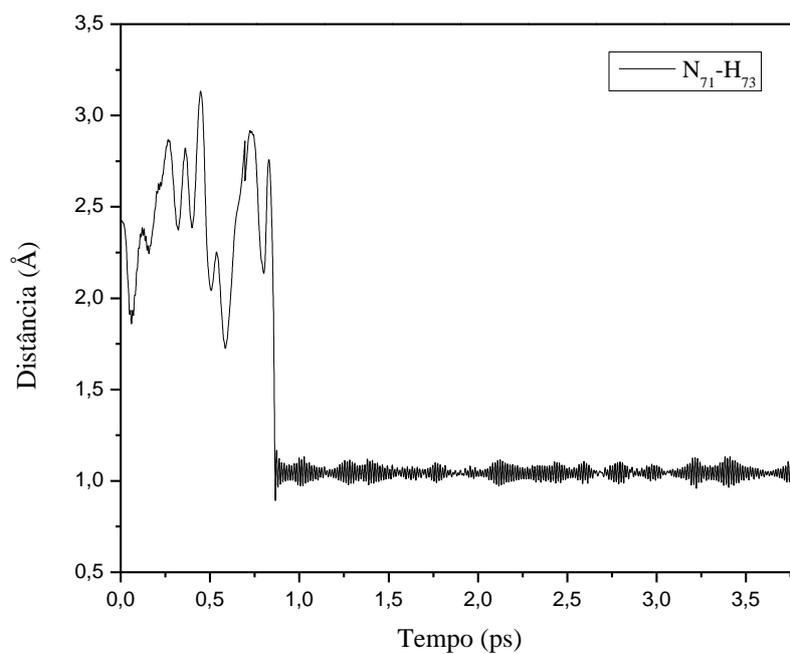
Na Figura 7 apresenta-se a distância de ligação entre os átomos N_{71} e H_{72} . O valor médio dessa distância é de aproximadamente $1,32 \text{ \AA}$.

Figura 7. Distância de ligação entre os átomos N_{71} e H_{72} durante a simulação.



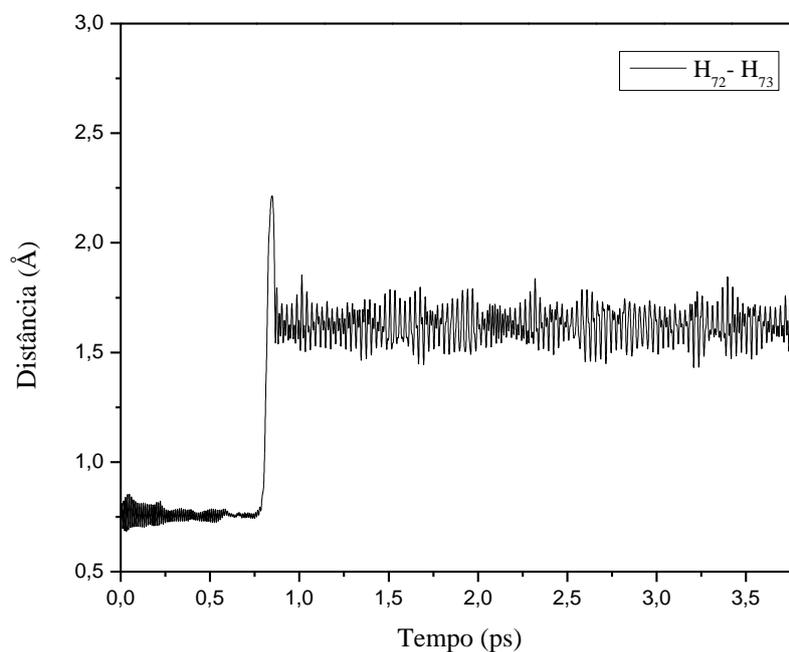
Pode-se observar que a partir de 0,8 ps há a formação de ligação de hidrogênio entre esses átomos. O mesmo pode-se observar na Figura 8, através da distância de ligação entre os átomos N₇₁ e H₇₃, com valor médio de aproximadamente 1,35 Å.

Figura 8. Distância de ligação entre os átomos N₇₁ e H₇₃ durante a simulação.



A Figura 9 mostra a distância de ligação entre os átomos H₇₂ e H₇₃, com valor médio de aproximadamente 1,45 Å.

Figura 9. Distância de ligação entre os átomos H₇₂ e H₇₃ durante a simulação.



Nota-se através destas distâncias de ligação, que a partir de aproximadamente 0,8 ps, ocorre as ligações de hidrogênio entre o nitrogênio atômico no primeiro estado excitado (duplete) e os átomos de hidrogênio, caracterizando uma reação química. Esse intervalo de tempo coincide com a alteração da energia iônica do sistema no gráfico da separação adiabática (Figura 5). Morinaka e colaboradores afirmam que, em comparação ao N(⁴S), uma pequena barreira de ativação deve fornecer o radical NH₂, para N(²D), como foi demonstrado através desta simulação com DMCP.

4.2.3 Análise para a interação entre o átomo do nitrogênio (duplete) e a molécula de hidrogênio no interior do fulereno C₇₀

A principal questão da utilização do fulereno endoédrico é se as espécies encapsuladas apresentam interações intermoleculares significativas com a estrutura de carbono (Varadwaj, Varadwaj e Marques, 2019). Após obtermos os resultados da dinâmica molecular de Car-Parrinello para o sistema (H₂+N)@C₇₀ investigamos a natureza das interações interatômicas. Fazemos a análise topológica com as isosuperfícies produzidas por RDG e apresentamos alguns pontos críticos (CP) utilizando QTAIM. Apresentamos alguns *snapshots*, nas Figuras 10 e 11, durante a simulação para demonstração as interações existentes.

RDG é uma abordagem para detectar interações não covalentes no espaço real, com base na densidade eletrônica e suas derivadas (Johnson *et al.*, 2010). Avalia e ilustra quais interações são mais fracas e quais são mais fortes (Hossain *et al.*, 2021). As cores representam a atração forte (azul), interação de Van der Waals (verde) e repulsão forte (vermelho) (Johnson *et al.*, 2010; Lefebvre *et al.*, 2018) Na análise dos gráficos de dispersão RDG, os picos de cor azul na faixa de $\lambda_2 = -0,02$ a.u. a $\lambda_2 = -0,05$ a.u. representam a forte interação atrativa, a repulsão forte é ilustrada pelos picos vermelhos na faixa de 0,01 a.u. a 0,05 a.u. e os picos verdes na região de $\lambda_2 = 0$ a.u. indicam a interação atrativa fraca ou interação Van der Waals (Hossain *et al.*, 2021).

O RDG pode ser definido da seguinte forma (Hossain *et al.*, 2021):

$$\text{RDG}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}} \quad (40)$$

Onde $\rho(\mathbf{r})$ representa a densidade eletrônica e $\nabla\rho(\mathbf{r})$ o gradiente da densidade eletrônica.

Para visualização de ligações covalentes a partir de propriedades da densidade eletrônica utilizamos QTAIM (Bader, 1991), que é uma das ferramentas teóricas amplamente utilizadas para compreender a interação da ligação de hidrogênio (Grabowski, 2006). Os parâmetros topológicos analisados foram, respectivamente, a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, o Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2[\rho(\mathbf{r})]$ a energia total da densidade eletrônica $E[\rho(\mathbf{r})]$, a energia cinética da densidade eletrônica $G[\rho(\mathbf{r})]$ e a energia potencial da densidade eletrônica $V[\rho(\mathbf{r})]$ (Rodrigues *et al.*, 2021).

De acordo com QTAIM, $\nabla^2[\rho(\mathbf{r})] < 0$ e $E[\rho(\mathbf{r})] < 0$ estão associados a ligações covalentes, onde há a concentração da densidade eletrônica, dentro da região internuclear (Grabowski, 2004; Rodrigues *et al.*, 2021). A energia total da densidade eletrônica é dada por $E[\rho(\mathbf{r})] = V + G$ (Rodrigues *et al.*, 2021) e seu valor positivo indica interações entre sistemas de camada fechada, como interações de van der Waals, iônicas e ligações de hidrogênio (Grabowski, 2004).

Figura 10. Gráficos $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ vs. RDG para o átomo de nitrogênio $\text{N}(^2\text{D})$ e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C_{70} em diferentes *snapshots* da simulação.

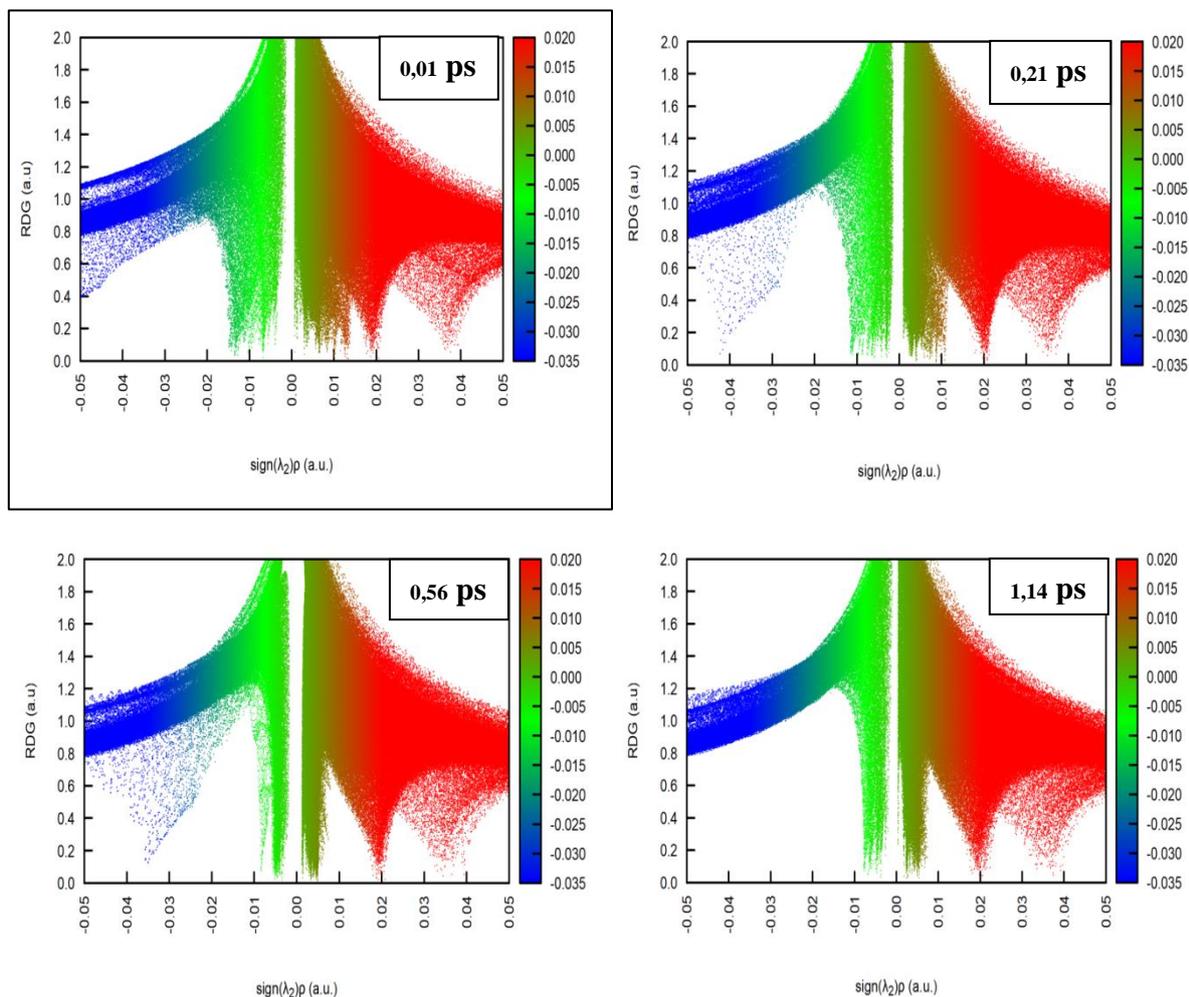
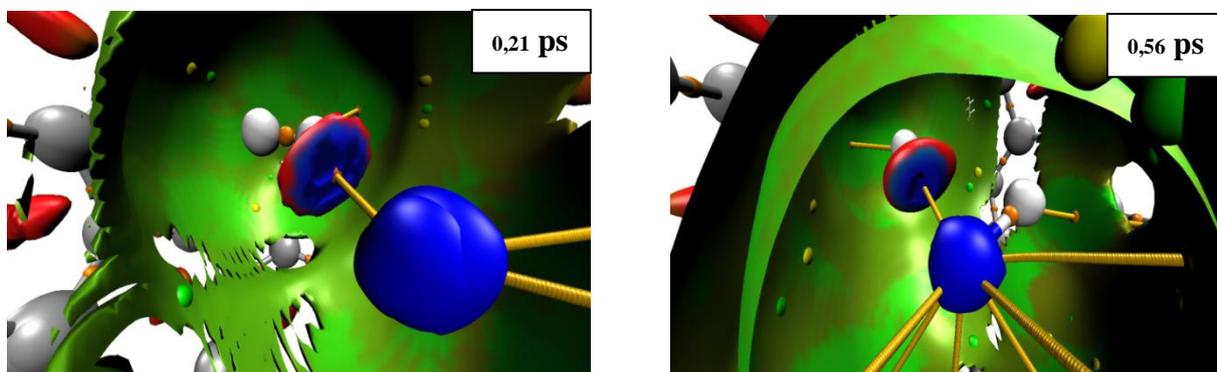


Figura 11. Isosuperfícies RDG e CP para o átomo de nitrogênio $\text{N}(^2\text{D})$ e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C_{70} em diferentes *snapshots* da simulação.



Os gráficos da Figura 10 e as isosuperfícies da Figura 11 mostram alguns instantes, produzidos a partir da DMCP, em que as interações entre o átomo de nitrogênio e molécula de hidrogênio ocorrem no interior do fulereno C₇₀. A partir destas imagens já é possível sugerir que a formação do radical NH₂ acontece. A Tabela 1 apresenta os resultados de QTAIM para (H₂+N)@C₇₀ no início da dinâmica em 0,01 ps, e comparamos com a Tabela 2, onde, a dinâmica está em 1,14 ps. É possível observar que a molécula de hidrogênio separa-se e posteriormente cada átomo une-se ao nitrogênio atômico, caracterizando a formação das ligações covalentes entre eles.

Tabela 1. Pontos críticos gerados através de QTAIM em 0,01 ps para o átomo de nitrogênio N(²D) e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C₇₀.

Átomos	Distância de ligação (Å)	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2[\rho(\mathbf{r})]$	$E[\rho(\mathbf{r})]$	$G[\rho(\mathbf{r})]$	$V[\rho(\mathbf{r})]$	Intensidade (Grabowski, 2004)
H–H	1,432	0,067	-0,079	-0,020	0,0002	-0,020	Forte
N–H	2,566	0,011	0,032	0,001	0,007	-0,006	Fraca
H–C	2,839	0,006	0,022	0,001	0,004	-0,004	Fraca

Tabela 2. Pontos críticos gerados através de QTAIM em 1,14 ps para o átomo de nitrogênio N(²D) e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C₇₀.

Átomos	Distância de ligação (Å)	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2[\rho(\mathbf{r})]$	$E[\rho(\mathbf{r})]$	$G[\rho(\mathbf{r})]$	$V[\rho(\mathbf{r})]$	Intensidade (Grabowski, 2004)
N–H	1,046	0,320	-1,610	-0,451	0,048	-0,499	Forte
N–H	1,054	0,315	-1,570	-0,439	0,046	-0,485	Forte
H–C	2,871	0,007	0,030	0,001	0,006	-0,005	Fraca

Além das distâncias de ligação já analisados por DMCP, através também dos resultados de QTAIM e RDG foi possível confirmar que, para o átomo de nitrogênio no primeiro estado excitado, a formação do radical NH₂ ocorre, conforme relatado nos resultados experimentais de Morinaka e colaboradores (Morinaka *et al.*, 2017).

4.2.4 Análise da simulação dinâmica para o nitrogênio (quarteto)

A Figura 12 mostra a separação adiabática entres os subsistemas eletrônico e iônico e confirma que esta foi alcançada durante toda a simulação, que durou aproximadamente 4,1 ps. A temperatura do subsistema nuclear foi controlada em 300 K, como pode-se observar na Figura 13.

Figura 12. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para as interações do átomo N(⁴S) e a molécula H₂ no interior do fulereno C₇₀.

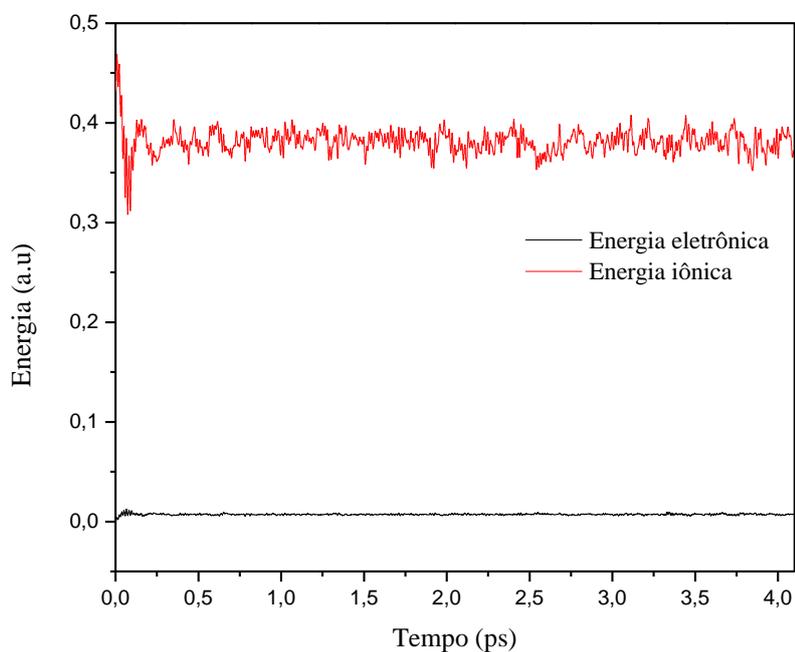
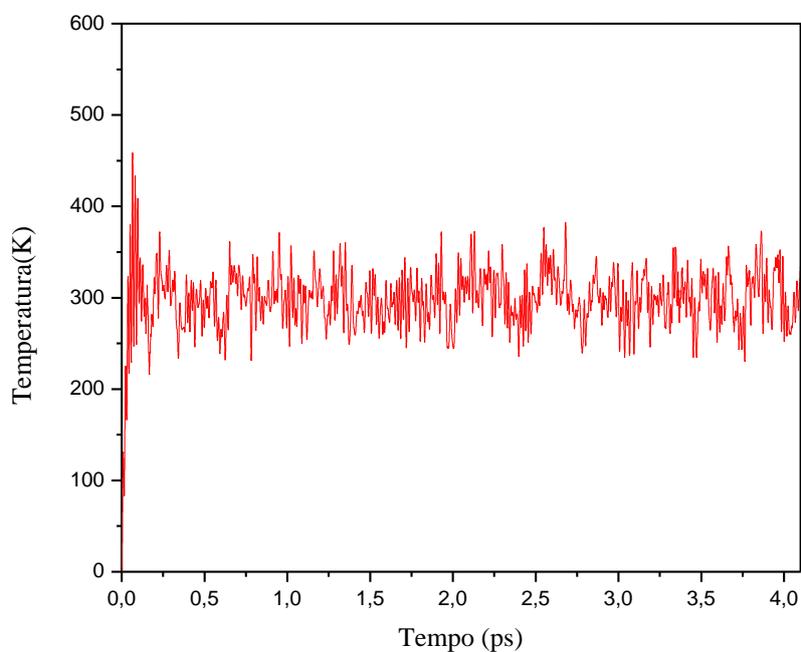
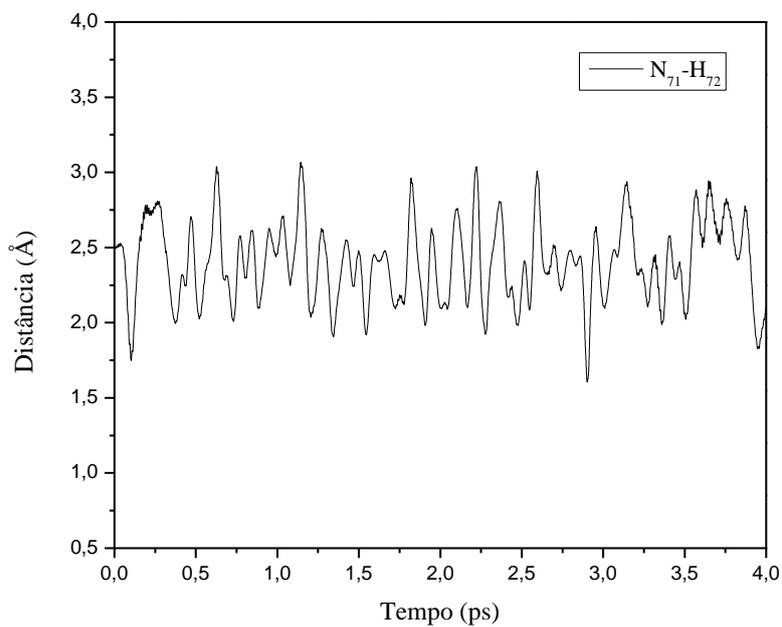


Figura 13. Oscilação da temperatura durante a simulação para as interações do átomo N(⁴S) e a molécula H₂ no interior do fulereno C₇₀.



A Figura 14 apresenta a distância de ligação entre os átomos N₇₁ e H₇₂. O valor médio dessa distância é de aproximadamente 2,40 Å.

Figura 14. Distância de ligação entre os átomos N_{71} e H_{72} durante a simulação.



Entre os átomos N_{71} e H_{73} (Figura 15) o valor médio da distância é de 2,45 Å e para os átomos H_{72} e H_{73} (Figura 16) o valor médio é de 0,76 Å.

Figura 15. Distância de ligação entre os átomos N_{71} e H_{73} durante a simulação.

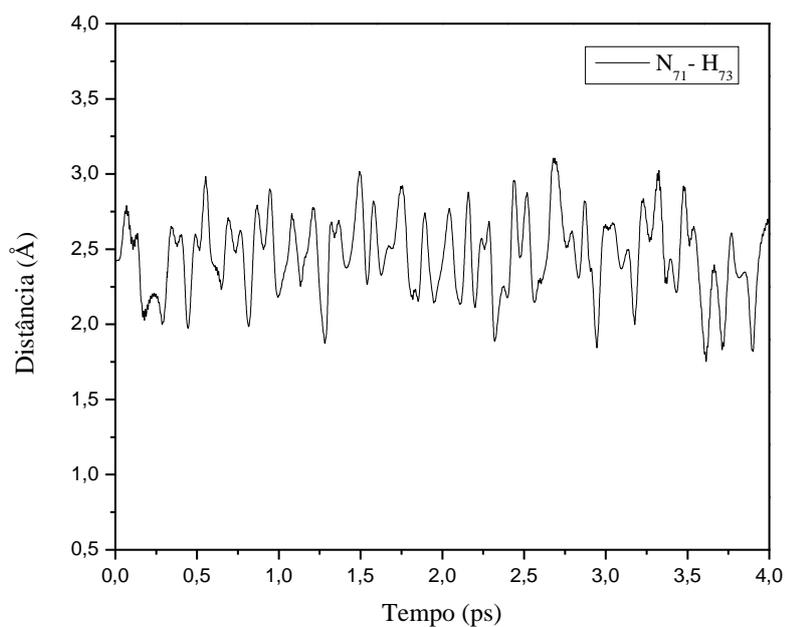
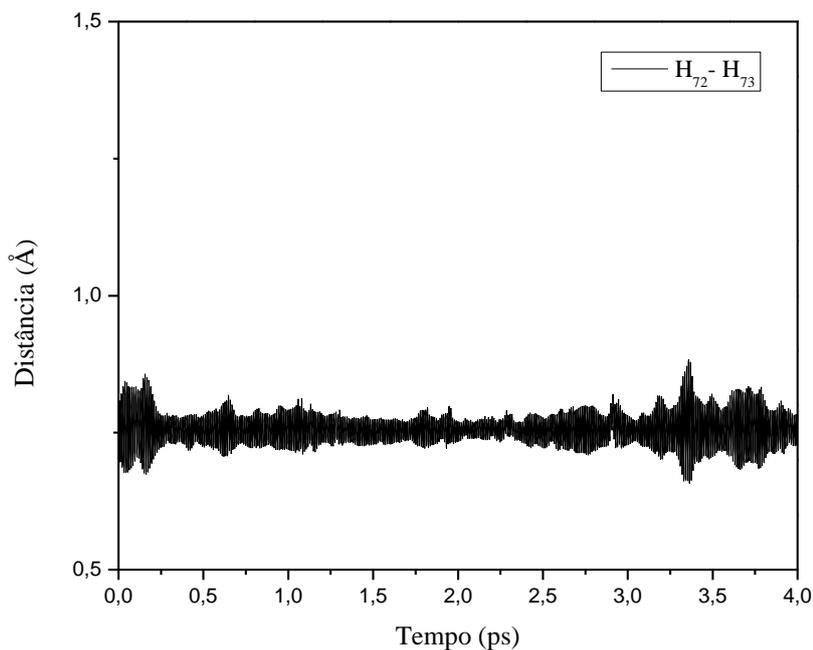


Figura 16. Distância de ligação entre os átomos H₇₂ e H₇₃ durante a simulação.



Pode-se observar que nessas condições de temperatura, a reação química entre o átomo de nitrogênio (quarteto) e a molécula de hidrogênio, não ocorre no nanoflask, como afirmado por Morinaka e colaboradores.

4.2.5 Análise para a interação entre o átomo do nitrogênio (quarteto) e a molécula de hidrogênio no interior do fulereno C₇₀

Como relatado sobre RDG e QTAIM na seção anterior, os gráficos da Figura 17 e as isosuperfícies da Figura 18 mostram alguns instantes, produzidos a partir da DMCP, em que as interações entre o átomo de nitrogênio e molécula de hidrogênio ocorrem no interior do fulereno C₇₀. A partir das imagens produzidas nas Figuras 17 e 18, e dos resultados obtidos por DMCP, já é possível sugerir que a formação do radical NH₂ não ocorre.

Figura 17. Gráficos $\text{sign}(\lambda_2) \times \rho$ vs. RDG para o átomo de nitrogênio $\text{N}(^4\text{S})$ e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C_{70} em diferentes *snapshots* da simulação.

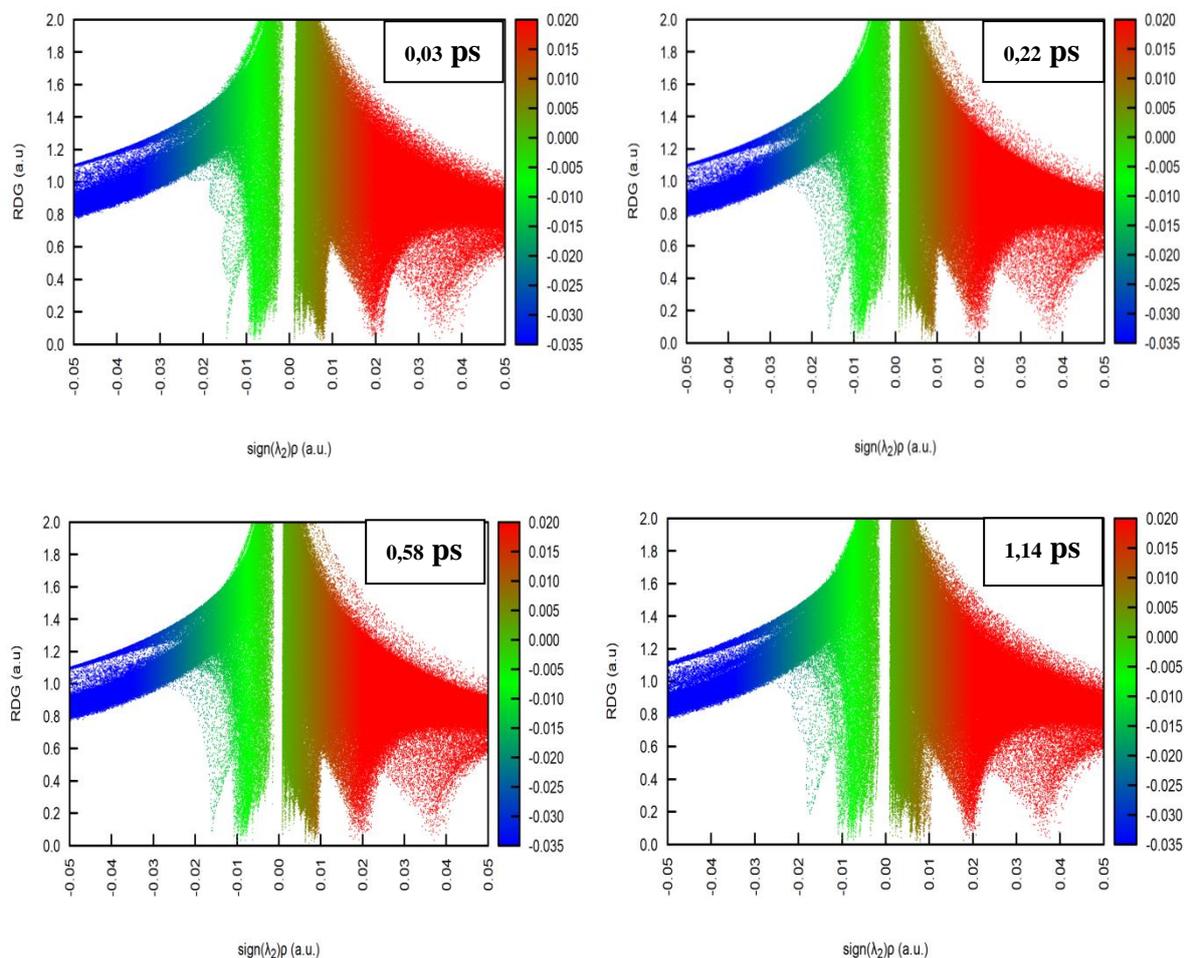
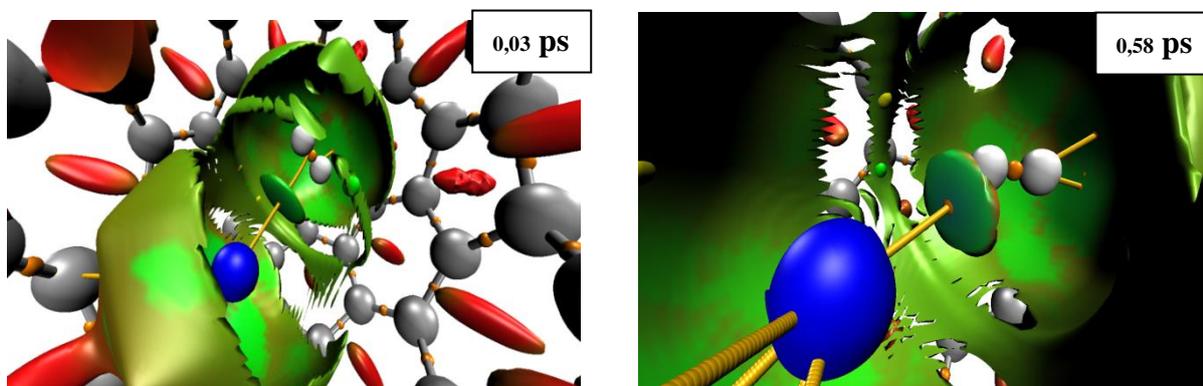


Figura 18. Isosuperfícies RDG e CP para o átomo de nitrogênio $\text{N}(^4\text{S})$ e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C_{70} em diferentes *snapshots* da simulação.



A Tabela 3 apresenta os resultados de QTAIM para $(\text{H}_2+\text{N})@\text{C}_{70}$ no início da dinâmica em 0,03 ps, e comparamos com a Tabela 4, onde, a dinâmica está em 1,14 ps. É possível observar que a molécula de hidrogênio permanece ligada e não reage com o átomo de nitrogênio no decorrer da dinâmica.

Tabela 3. Pontos críticos gerados através de QTAIM em 0,03 ps para o átomo de nitrogênio $\text{N}({}^4\text{S})$ e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C_{70} .

Átomos	Distância de ligação (Å)	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2[\rho(\mathbf{r})]$	$E[\rho(\mathbf{r})]$	$G[\rho(\mathbf{r})]$	$V[\rho(\mathbf{r})]$	Intensidade (Grabowski, 2004)
N–H	2,347	0,014	0,057	0,003	0,012	-0,009	Fraca
H–H	0,745	0,270	-1,330	-0,334	0,001	-0,335	Forte
H–C	2,700	0,010	0,035	0,002	0,007	-0,006	Fraca

Tabela 4. Pontos críticos gerados através de QTAIM em 1,14 ps para o átomo de nitrogênio $\text{N}({}^4\text{S})$ e os átomos de hidrogênio no interior do fulereno C_{70} .

Átomos	Distância de ligação (Å)	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2[\rho(\mathbf{r})]$	$E[\rho(\mathbf{r})]$	$G[\rho(\mathbf{r})]$	$V[\rho(\mathbf{r})]$	Intensidade (Grabowski, 2004)
N–H	2,102	0,017	0,083	0,001	0,019	0,017	Fraca
H–H	0,707	0,296	-1,630	-0,411	0,002	-0,414	Forte
H–C	2,511	0,010	0,037	0,001	0,008	-0,006	Fraca

Através dos resultados obtidos também por QTAIM e RDG foi possível confirmar que, o átomo de nitrogênio no estado fundamental não reage a com a molécula de hidrogênio (H_2), conforme relatado nos resultados experimentais de Morinaka e colaboradores (Morinaka *et al.*, 2017). Estes pesquisadores ainda afirmam que a alta energia de ativação para transformar $\text{N}({}^4\text{S})$ em $\text{N}({}_2\text{D})$ deve proibir esta reação, pois $\text{N}({}^4\text{S})$ não deve reagir com H_2 para formar um radical NH_2 , ao levar em consideração a regra de conservação do spin de Wigner.

4.2.6 Análise da simulação dinâmica para o átomo do nitrogênio (duplete) e a molécula de deutério no interior do fulereno C_{70}

A Figura 19 mostra a separação adiabática entres os subsistemas e confirma que esta foi alcançada durante toda a simulação, que durou aproximadamente 4,5 ps. A Figura 20 mostra que durante a simulação de DMCP, a temperatura do subsistema nuclear foi controlada em 300 K. A Figura 21 apresenta a distância de ligação entre os átomos N_{71} e D_{72} . O valor médio dessa distância

é de aproximadamente 1,05 Å. Na Figura 22 apresenta-se distância de ligação entre os átomos N_{71} e D_{73} . O valor médio dessa distância também é de aproximadamente 1,05 Å, caracterizando a formação de ligação química, resultando na formação do radical ND_2 . A Figura 23 mostra a distância de ligação entre os átomos D_{72} e D_{73} , com valor médio de aproximadamente 1,64 Å.

Figura 19. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para as interações do átomo $N(^2D)$ e a molécula D_2 no interior do fulereno C_{70} .

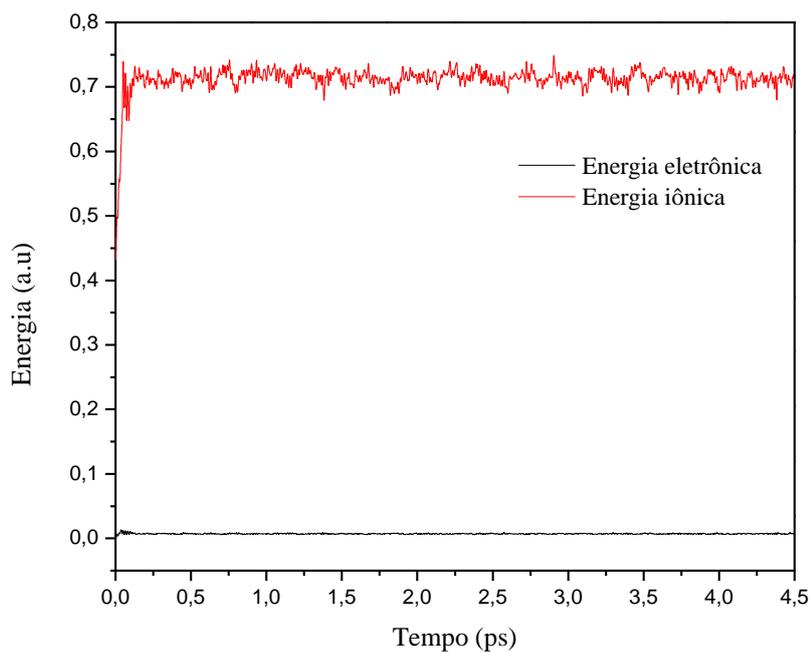


Figura 20. Oscilação da temperatura durante a simulação para as interações do átomo $N(^2D)$ e a molécula D_2 no interior do fulereno C_{70} .

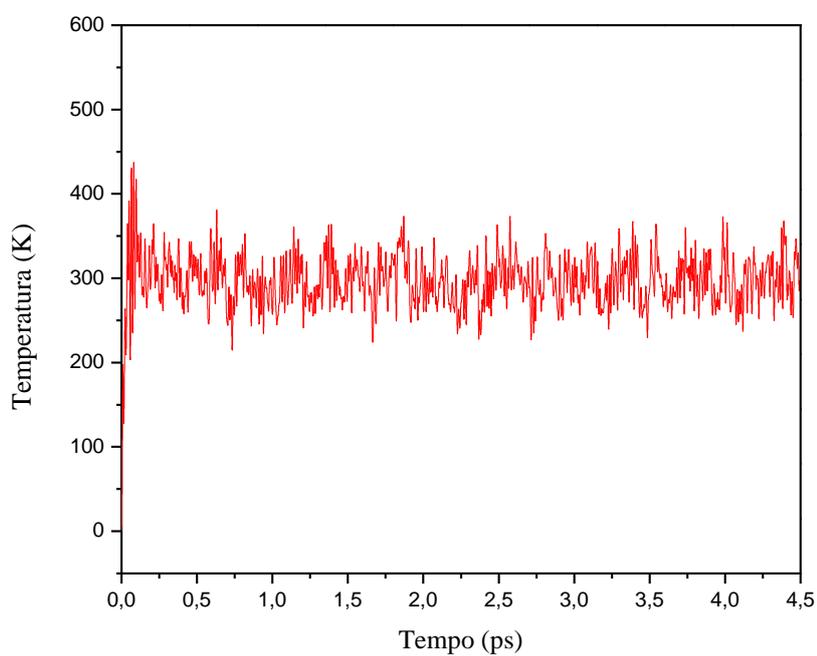


Figura 21. Distância de ligação entre os átomos N_{71} e D_{72} durante a simulação.

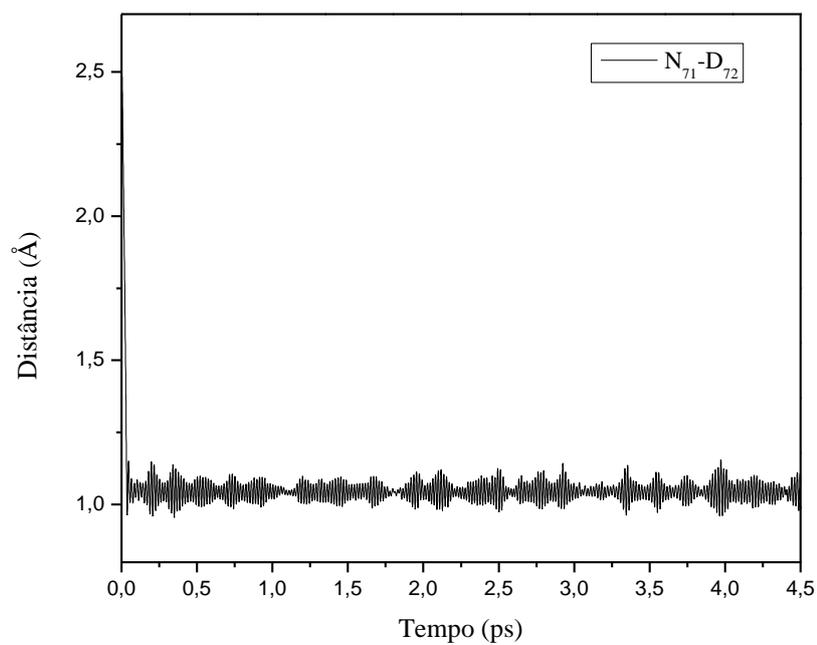


Figura 22. Distância de ligação entre os átomos N_{71} e D_{73} durante a simulação.

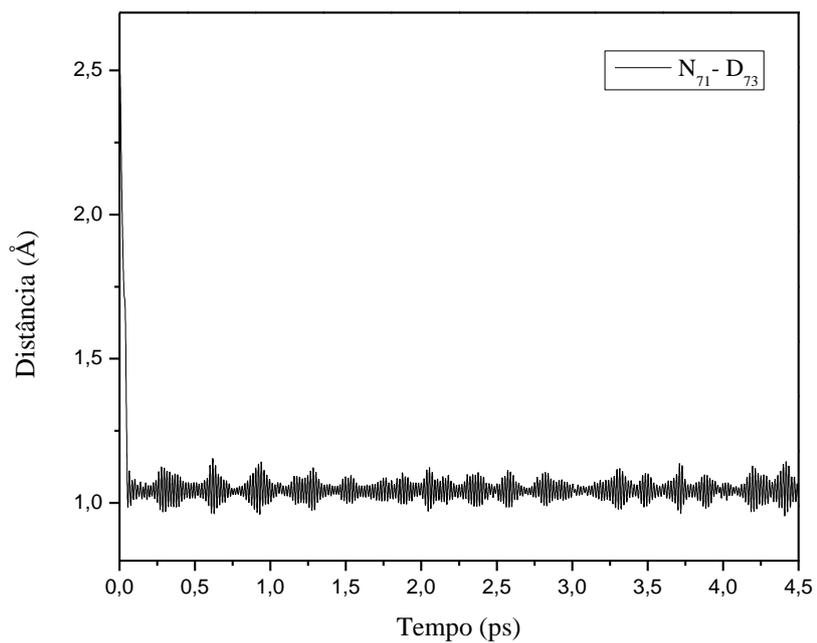
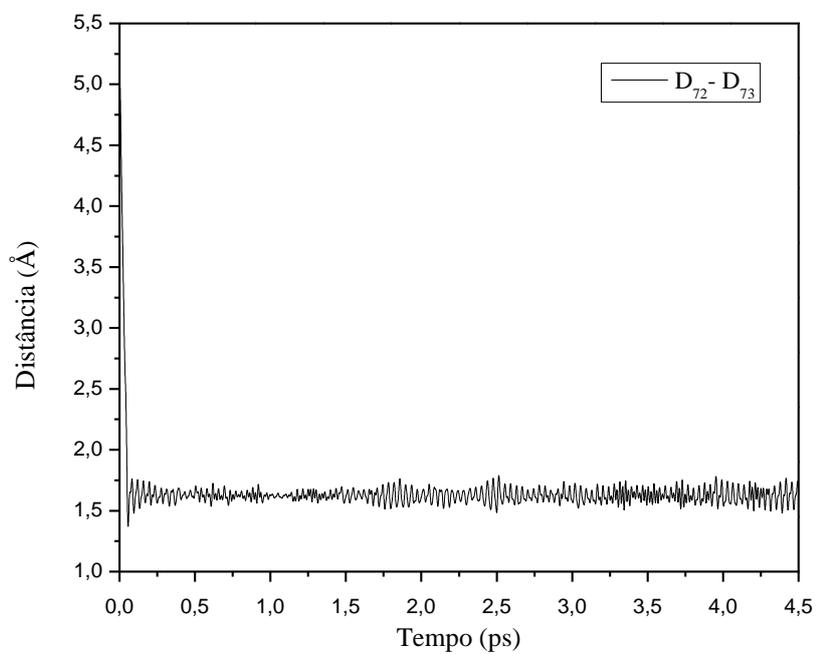


Figura 23. Distância de ligação entre os átomos D_{72} e D_{73} durante a simulação.



4.2.7 Análise da simulação dinâmica para o átomo do nitrogênio (quarteto) e a molécula de deutério no interior do fulereno C₇₀

A Figura 24 mostra a separação adiabática entre os subsistemas eletrônico e iônico e confirma que esta foi alcançada durante toda a simulação, que durou aproximadamente 6,0 ps. A temperatura do subsistema nuclear foi controlada em 300 K, como pode-se observar na Figura 25. A Figura 26 apresenta a distância de ligação entre os átomos N₇₁ e D₇₂. O valor médio dessa distância é de aproximadamente 2.21 Å.

Entre os átomos N₇₁ e D₇₃ (Figura 27) o valor médio da distância é de 2,47 Å e para os átomos D₇₂ e D₇₃ (Figura 28) o valor médio é de 0,97 Å. Pode-se observar que nessas condições de temperatura, a reação química entre o átomo de nitrogênio (quarteto) e a molécula de deutério, não ocorre no *nanoflask*, como afirmado por Morinaka e colaboradores.

Figura 24. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para as interações do átomo N(⁴S) e a molécula D₂ no interior do fulereno C₇₀.

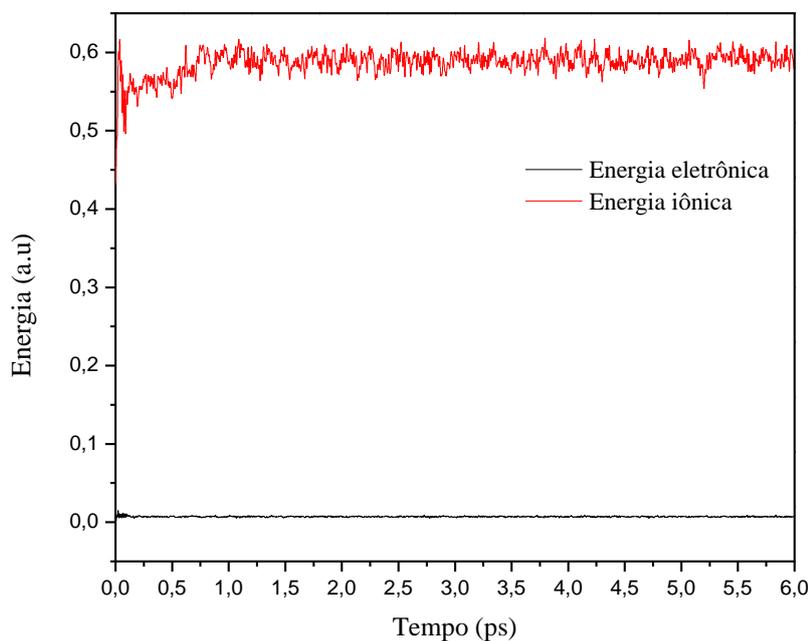


Figura 25. Oscilação da temperatura durante a simulação para as interações do átomo N(⁴S) e a molécula D₂ no interior do fulereno C₇₀.

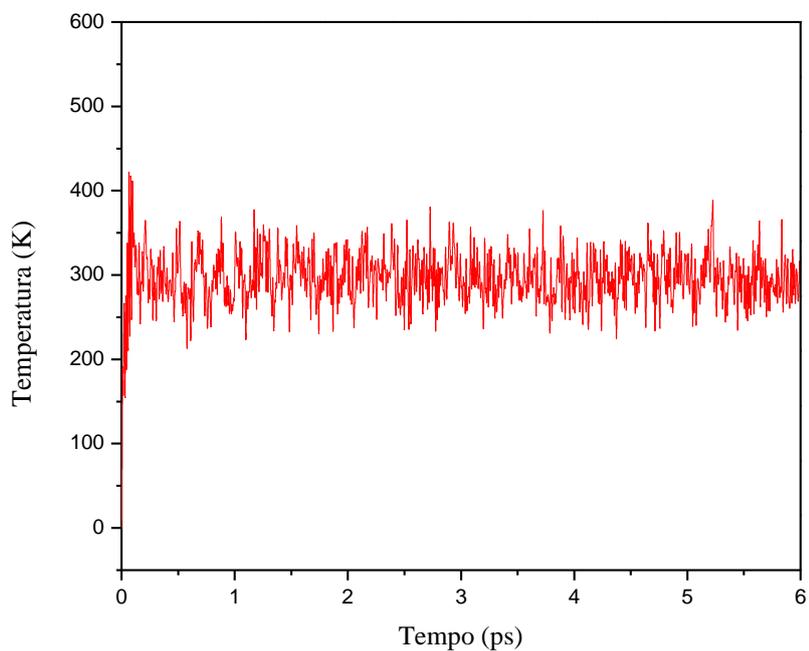


Figura 26. Distância de ligação entre os átomos N₇₁ e D₇₂ durante a simulação.

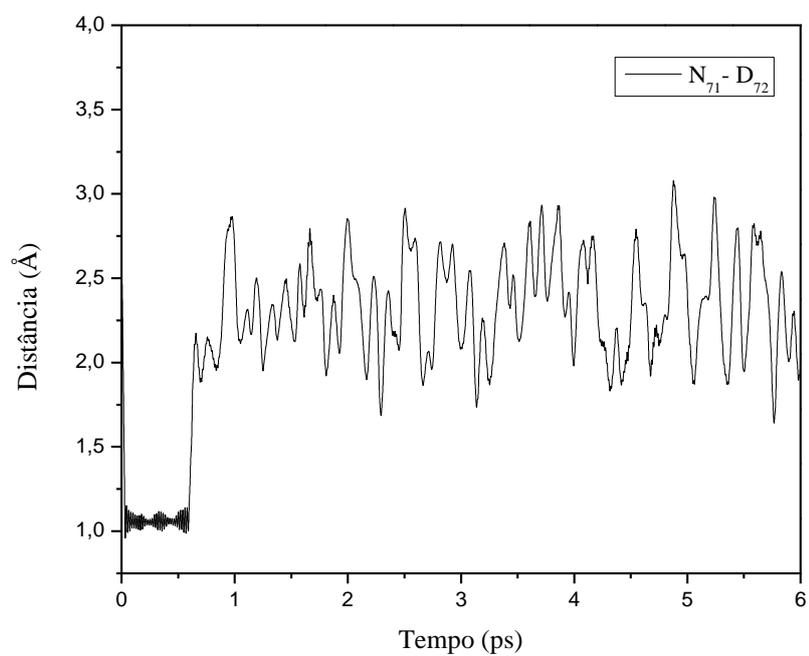


Figura 27. Distância de ligação entre os átomos N_{71} e D_{73} durante a simulação.

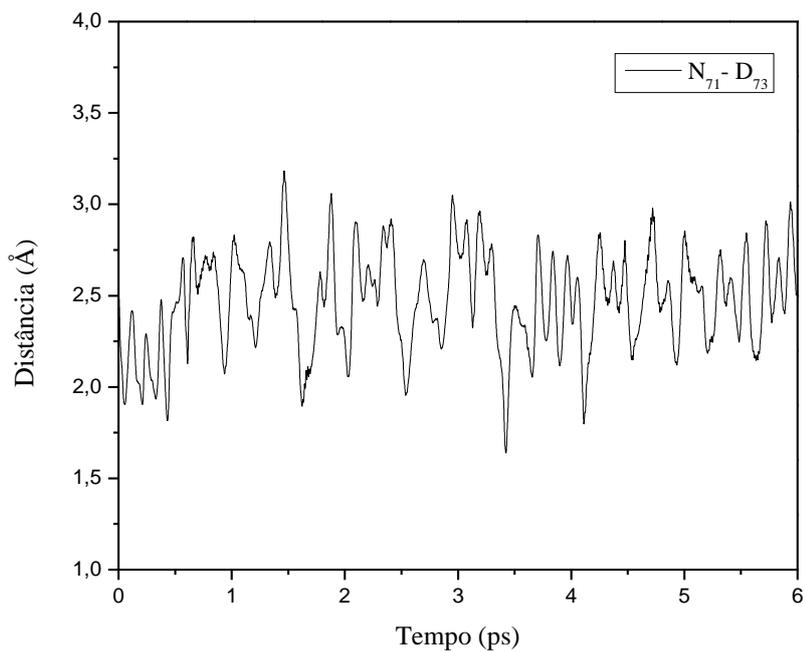
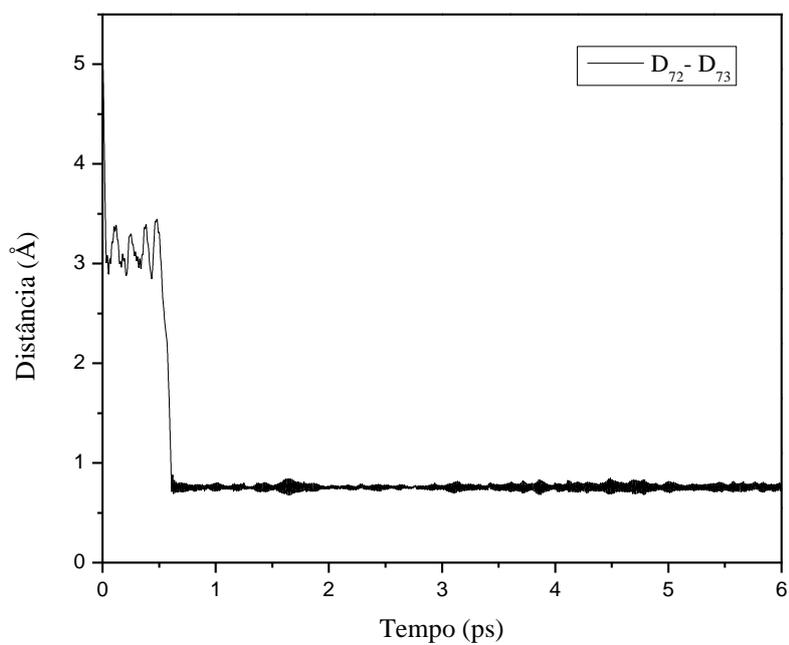


Figura 28. Distância de ligação entre os átomos D_{72} e D_{73} durante a simulação.

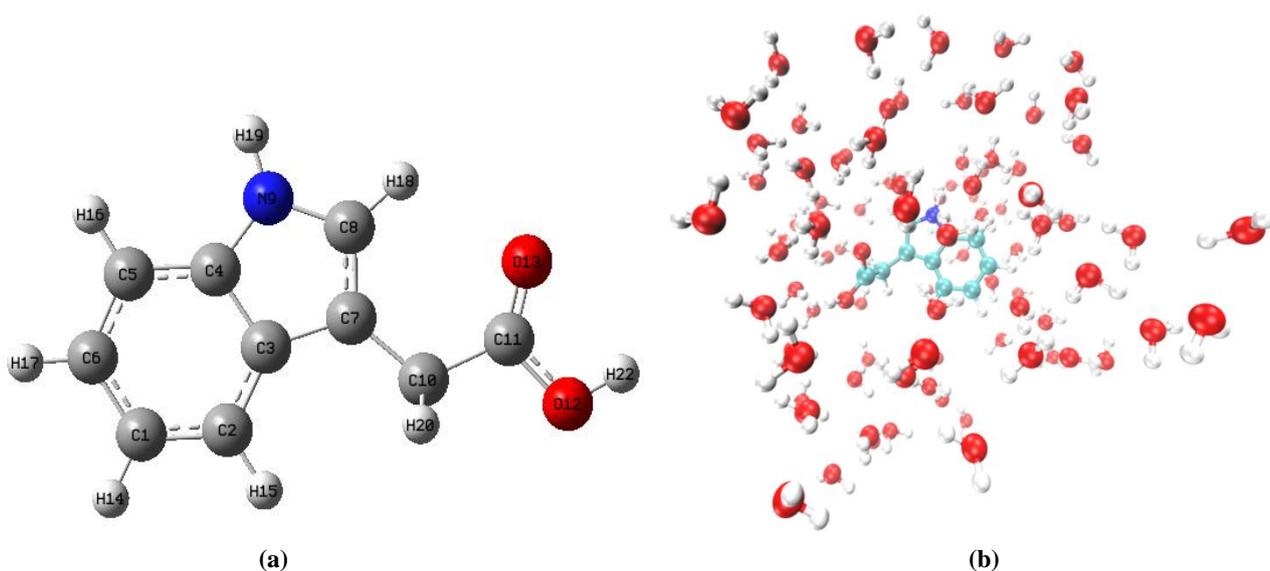


Como para a molécula de hidrogênio, na dinâmica para o átomo do nitrogênio (quarteto) e a molécula de deutério no interior do fulereno C_{70} , a reação não ocorre.

4.3 SOLVATAÇÃO DO IAA

Apresentamos nas próximas seções os resultados teóricos obtidos através do método de dinâmica molecular de Car-Parrinello, para o estudo das propriedades estruturais (comprimento de ligação e ângulo de ligação) da molécula do IAA no vácuo (Figura 29, a) e com 90 moléculas de água (Figura 29, b). Para análise da solvatação, analisamos a FDRP e TMR. Para os cálculos estáticos, utiliza-se DFT. Apresenta-se o mapa do potencial eletrostático (MPE) do IAA, a fim de mapear as regiões de maiores e menores densidades eletrônicas da molécula e os resultados de comprimento de ligação e ângulo de ligação no vácuo, para comparar com os resultados experimentais e de DMCP.

Figura 29. a) Estrutura molecular do IAA (vácuo) com os rótulos numéricos. b) Solvatação do IAA durante a simulação.

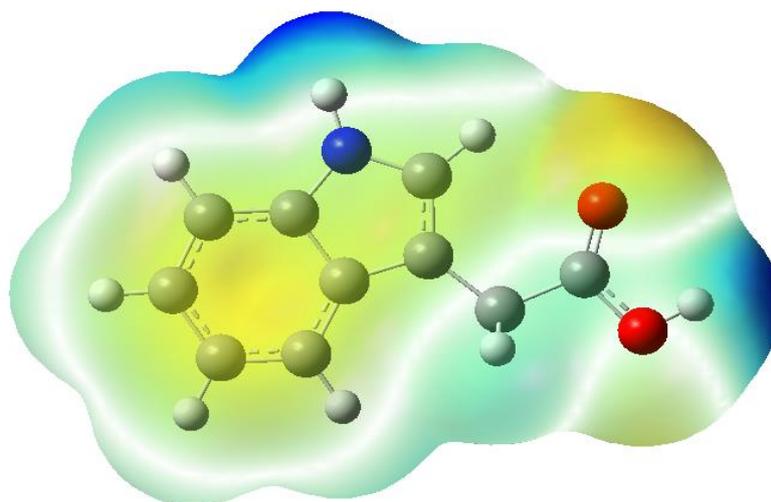


O número de moléculas de água e o IAA fornece uma densidade aproximadamente $0,9 \text{ g/cm}^3$.

4.3.1 Mapa do potencial eletrostático

Como descrito na seção 4.2.1, o MEP foi utilizado para determinar os locais do IAA onde o ataque nucleofílico ou eletrofílico deve acontecer. Foi utilizada DFT com o nível de teoria em PBE/PBE/ 6-311++G(d,p) para a geometria totalmente otimizada. Os resultados do MPE (Figura 30) mostram claramente que os potenciais mais negativos eletrostáticos estão nos átomos de oxigênio e os locais de potenciais positivos estão nos átomos de hidrogênio.

Figura 30. MPE – Mapa do potencial eletrostático para a molécula do IAA.



4.3.2 Análise da simulação dinâmica

Para garantir que os elétrons estejam na superfície de Bohr-Oppenheimer precisamos avaliar a separação adiabática dos subsistemas eletrônico e iônico. Fazemos isso através dos cálculos das energias cinética eletrônica e iônica e avaliamos a adiabaticidade analisando a separação de energia quando plotamos estas energias em um gráfico conjunto para comparação. A Figura 31 e a Figura 32 mostram a separação adiabática entre os subsistemas e confirma que esta foi alcançada durante toda a simulação, que durou aproximadamente 60,0 ps para a molécula do IAA no vácuo e aproximadamente 40,0 ps na água. As Figuras 33 e 34 mostram que durante a simulação de DMCP, a temperatura do subsistema nuclear foi controlada em 300 K.

Figura 31. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para o IAA no vácuo.

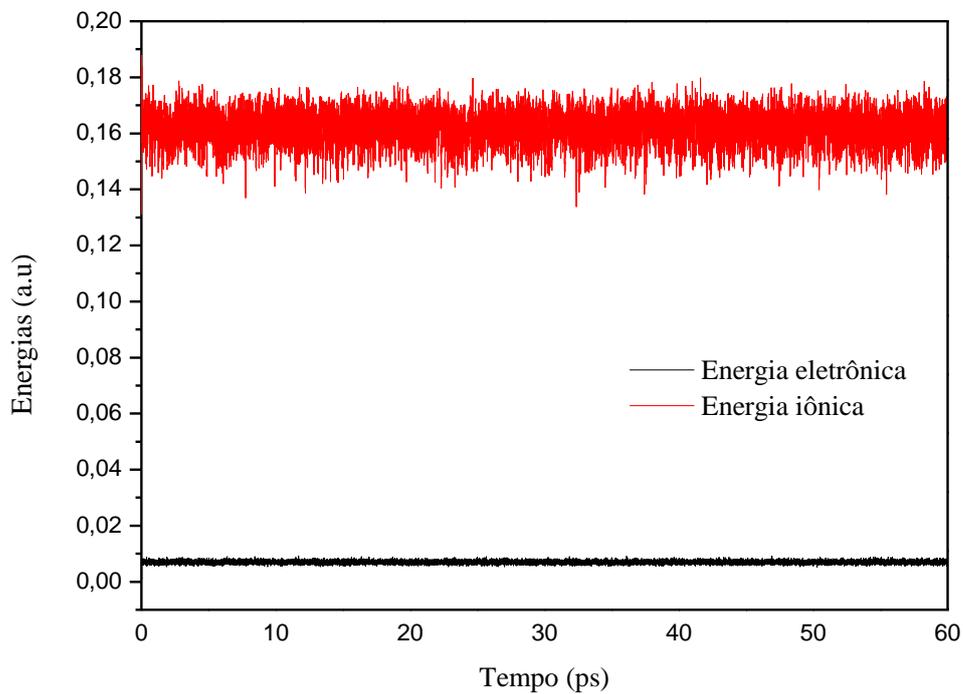


Figura 32. Separação entre energia cinética eletrônica e iônica para o IAA na água.

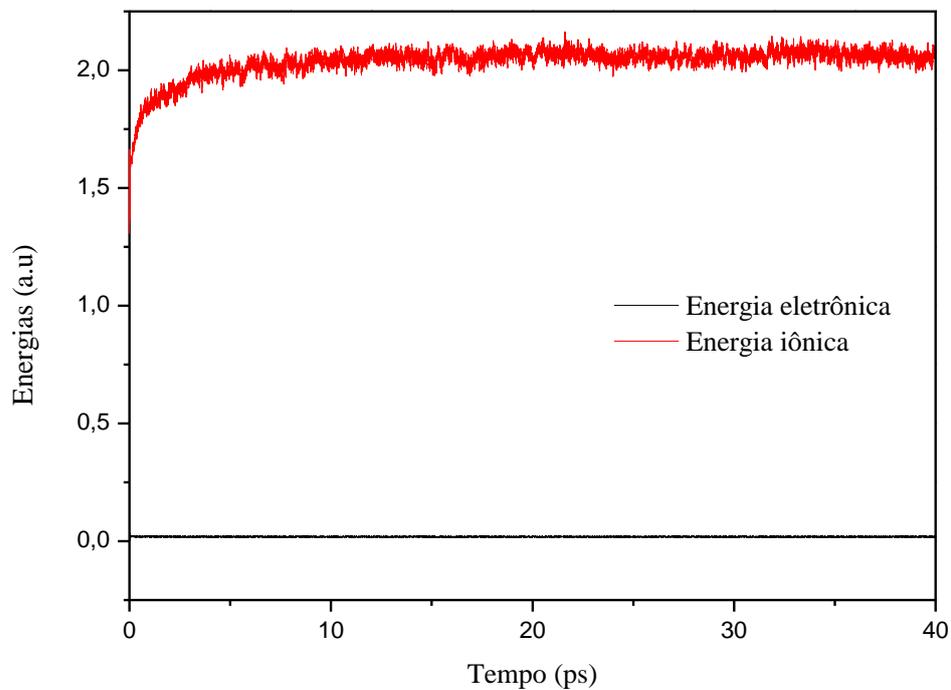


Figura 33. Oscilação da temperatura durante a simulação para o IAA no vácuo.

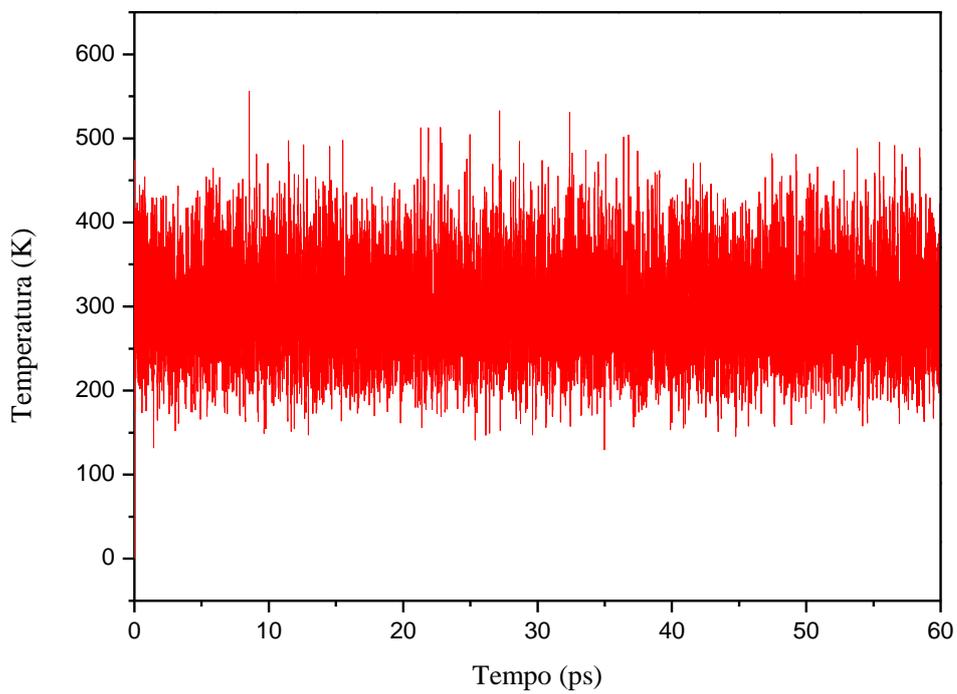
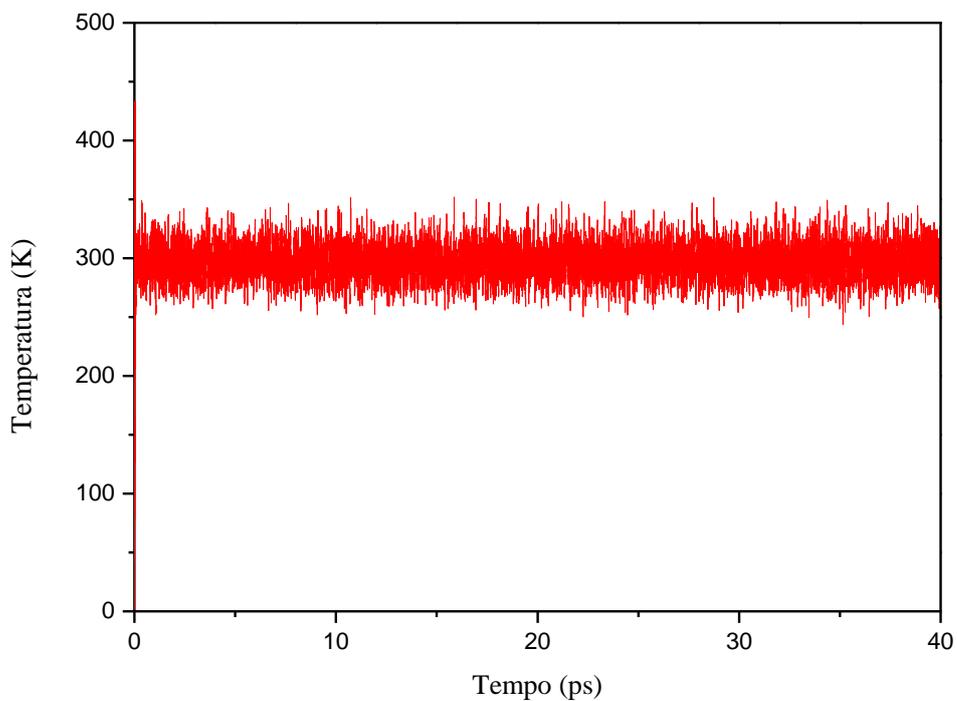


Figura 34. Oscilação da temperatura durante a simulação para o IAA na água.



Comparamos os resultados obtidos para distâncias (Anexo A) e ângulos (Anexo B) da

molécula do IAA no vácuo, para os cálculos estáticos utilizando DFT com nível de teoria PBE/6-31G** e para os cálculos dinâmicos usando DMCP a resultados experimentais obtidos Förner e Badawi (Förner e Badawi, 2014). Durante a solvatação as distâncias de ligação que apresentaram maiores variações foram: O₁₂-H₂₂, C₁₁-O₁₂, C₁₁=O₁₃ e N₉-H₁₉, respectivamente. E os ângulos de ligação que apresentaram maiores variações foram: H₂₂-O₁₂-C₁₁, C₁₀-C₁₁=O₁₃, C₁₀-C₁₁-O₁₂, C₇-C₁₀-C₁₁ e H₂₀-C₁₀-C₁₁, respectivamente.

4.3.3 Função distribuição radial de pares

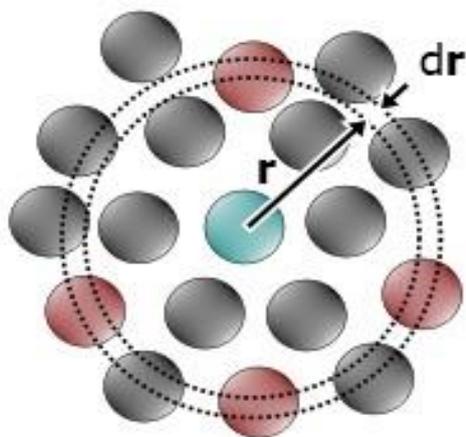
A função distribuição de pares representa a probabilidade de encontrar um par de átomos a uma determinada distância r de outra que se encontra na posição r_0 , para um sistema de muitos corpos e que é normalizada pela densidade média do líquido e relacionado com o potencial intermolecular (Madeira e Vitiello, 2012). Os arranjos desordenados de um líquido são analisados por meio da FDRP, $g(r)$, que é diretamente calculada através das configurações atômicas que são produzidas durante a simulação de Car- Parrinello.

De acordo com a disposição espacial do sistema através do gráfico de $g(r)$, é possível obter informações sobre o estado em que a matéria encontra-se (sólido, líquido ou gasoso). Através da integral de $g(r)$ obtém-se o número de átomos ou moléculas nas distâncias correspondentes a camada de solvatação (Madeira e Vitiello, 2012). Os picos nas distâncias representam os primeiros átomos vizinhos, ou seja, regiões de maior densidade de átomos. Podemos definir a $g(r)$, para átomos em moléculas interagentes em uma simulação é dado por:

$$g(r) = \frac{N(r, r + \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho} \quad (41)$$

Onde temos um átomo centrado em um determinado ponto e $N(r, r + \Delta r)$ é o número médio de átomos interagentes com o átomo central em uma região entre r e $r + \Delta r$, ρ é a densidade média de dos átomos interagentes e $4\pi r^2 \Delta r$ a área da região esférica, como mostra a Figura 35.

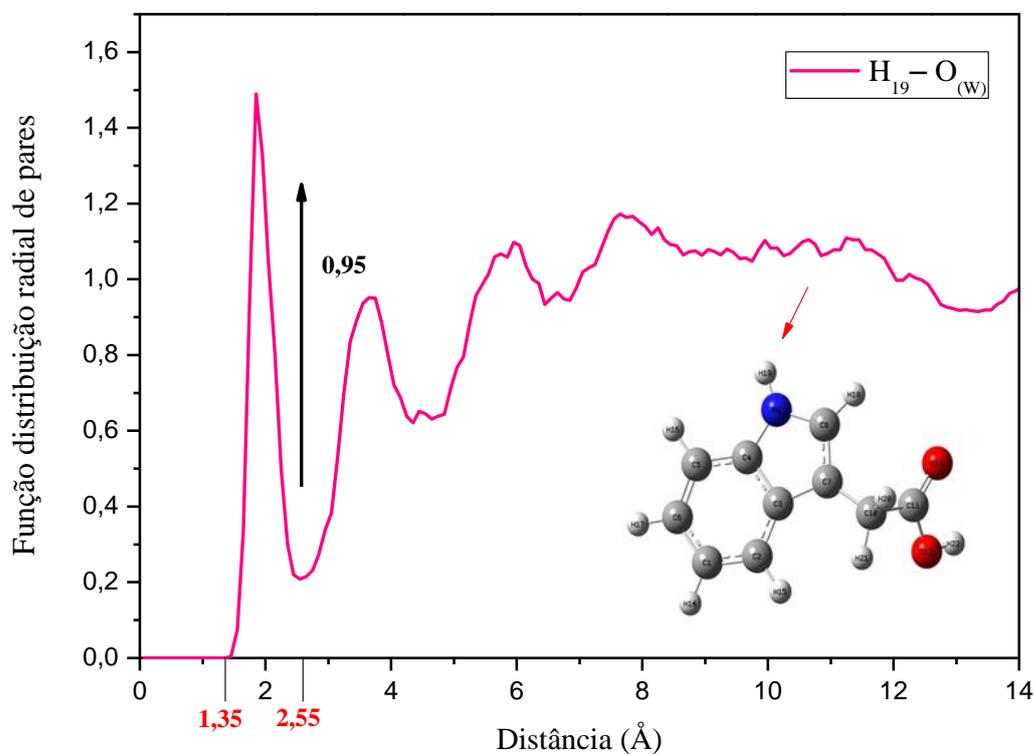
Figura 35. Figura esquemática da FDRP.



Fonte: Autora

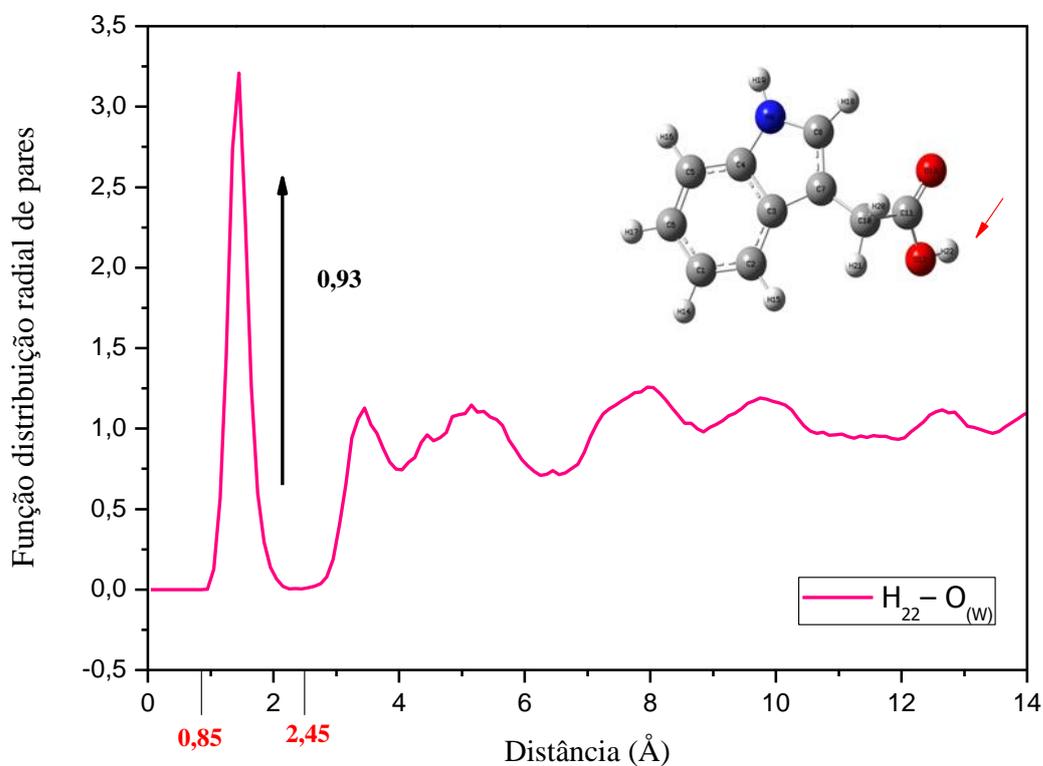
De cada sítio analisado pela FDRP, os átomos do IAA que mostraram maior evidência de formação de ligação de hidrogênio com moléculas de água, foram: H₁₉, H₂₂ e O₁₃. Sendo que, em todos os casos, em média, apenas uma molécula de água, ou um hidrogênio da molécula de água H_(w), permaneceu na primeira esfera de hidratação. Os sítios que interagem com o oxigênio da molécula de água O_(w), foram analisados em relação ao número de moléculas de água. Sítios cuja interação é com o hidrogênio da água, foram analisados em relação ao número de H_(w).

Figura 36. FDRP para átomo H₁₉ do IAA com átomos da água durante a simulação.



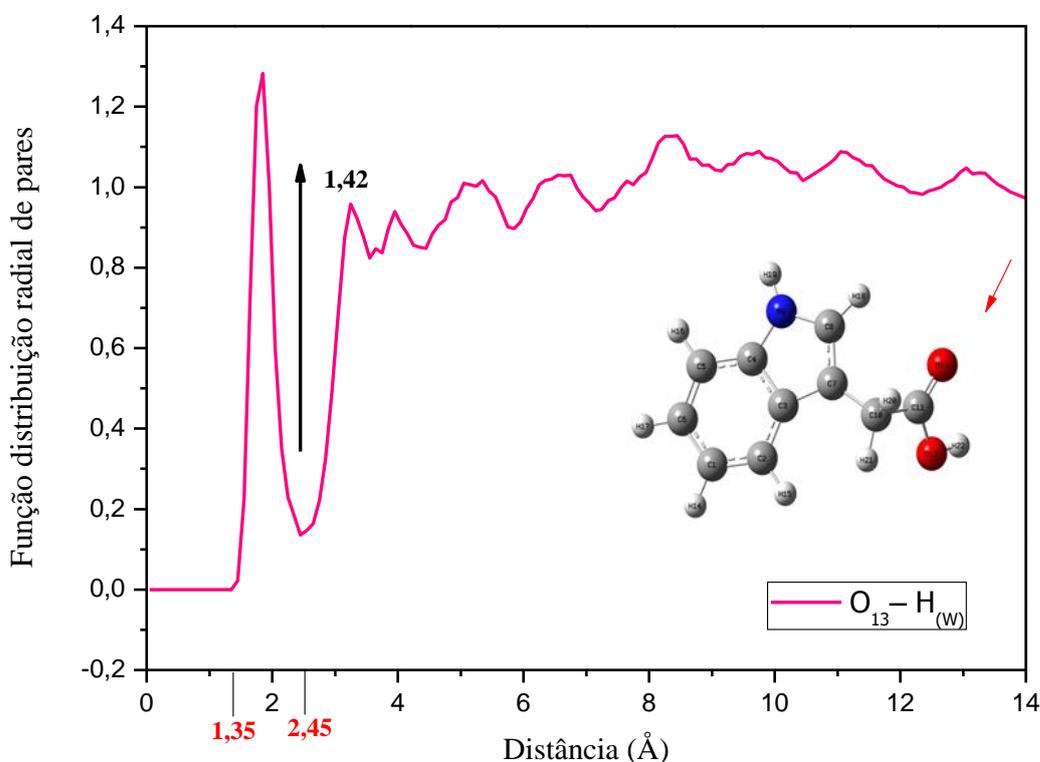
A Figura 36 mostra um pico bem definido para o átomo H₁₉ do IAA com um oxigênio da água. A primeira esfera de hidratação tem máxima distribuição em 1,95 Å. Os números de H_(w) ou de O_(w) encontrado dentro da primeira camada de hidratação foram obtidos pela integral da função $g(\mathbf{r})$ (Madeira e Vitiello, 2012). Neste sítio, observa-se 0,95 molécula de água na primeira esfera de hidratação.

Figura 37. FDRP para átomo H₂₂ do IAA com átomos da água durante a simulação.



A Figura 37 mostra um pico bem definido para o átomo H₂₂ do IAA com um oxigênio da água. A primeira esfera de hidratação tem máxima distribuição em 1,45 Å. Neste sítio, observa-se 0,93 molécula de água na primeira esfera de hidratação. Os sítios do N₉ e do O₁₂ não apresentaram um pico nítido, (a FDRP foi menor que 1) na primeira esfera de hidratação e possivelmente não formam ligação de hidrogênio.

Figura 38. FDRP para átomo O₁₃ do IAA com átomos da água durante a simulação.

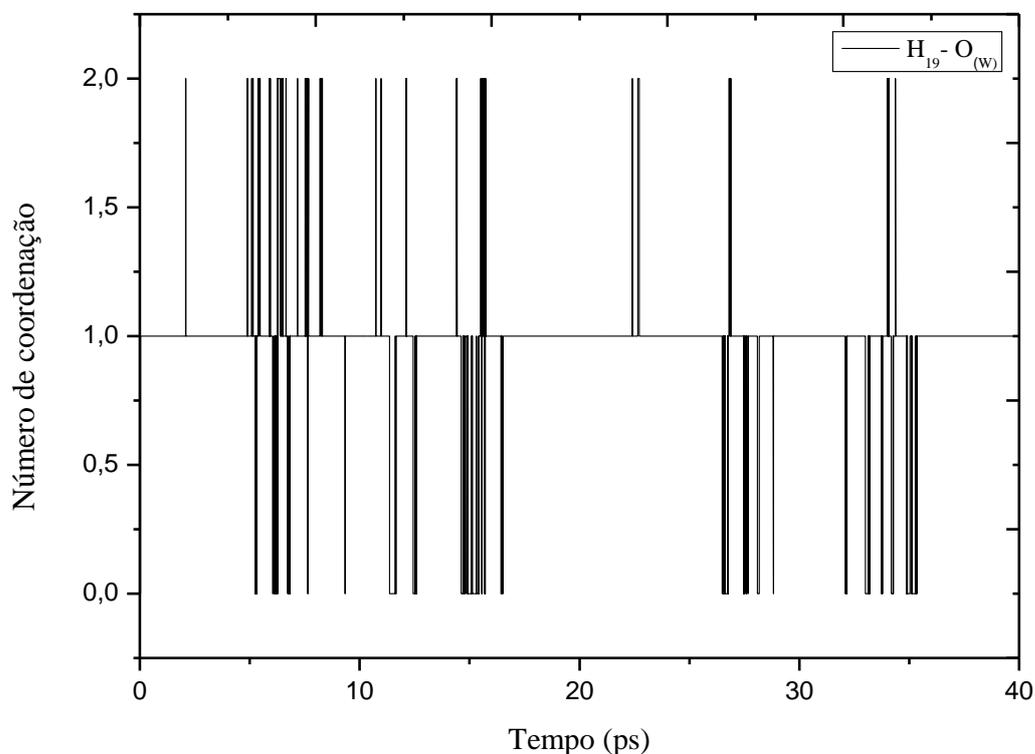


A Figura 38 mostra um pico bem definido para o átomo do IAA com um oxigênio da água. A primeira esfera de hidratação tem máxima distribuição em 1,85 Å. Neste sítio, observa-se 1,42 molécula de água na primeira esfera de hidratação.

4.3.4 Tempo médio de residência

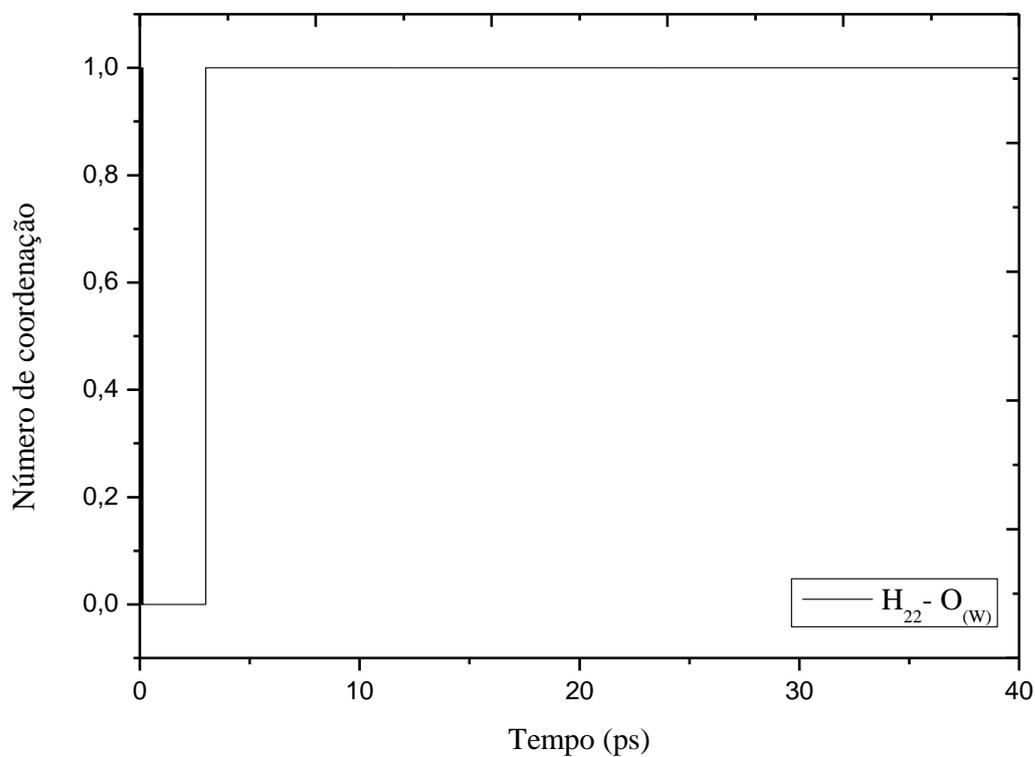
O tempo médio que um átomo permanece em uma determinada região do sistema é chamado de Tempo Médio de Residência. Esse tempo de residência começa a ser acompanhado no instante em que os átomos entram em uma região característica da primeira camada de solvatação e assim também termina quando determinado átomo abandona a região específica (Rodrigues *et al.*, 2021). Para caracterizar uma ligação de hidrogênio, tem-se um TMR de no mínimo 0,5 ps de duração (Vchirawongkwin, Kritayakornupong e Rode, 2010). O intervalo entre os raios máximos e mínimos da primeira camada de solvatação foram obtidos com base nos gráficos da FDRP para cada par de átomos. O tempo total da simulação na água foi de aproximadamente 40,0 ps.

Figura 39. TMR para átomo H₁₉ do IAA com átomos da água durante a simulação.



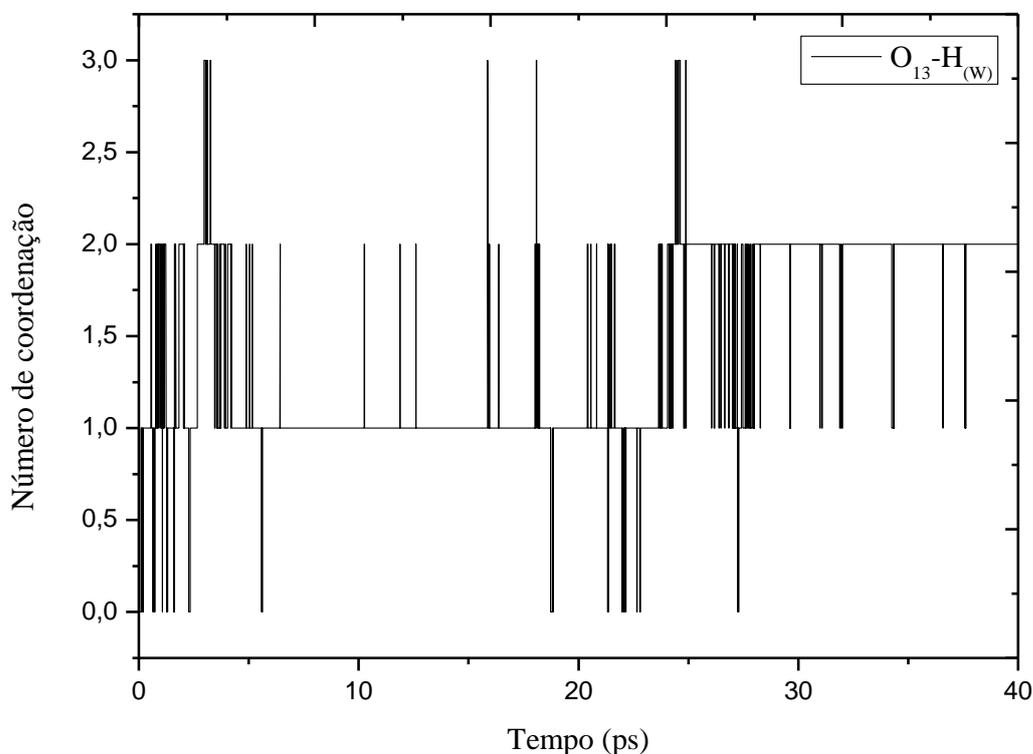
A Figura 39 mostra o TMR para átomo H₁₉ do IAA com átomos da água. Este sítio apresentou TMR total de 0,132 ps e uma taxa média de troca de aproximadamente 0,0032 trocas por ps. Durante quase todo o tempo de simulação duas moléculas de água coordenada na primeira esfera de hidratação. Essa interação permaneceu por aproximadamente 37,143 ps, quase todo tempo de simulação (40,188 ps) e entrou e saiu da esfera de hidratação 84 vezes, resultando em um TMR de 0,442 ps para esta interação.

Figura 40. TMR para átomo H₂₂ do IAA com átomos da água durante a simulação.



A Figura 40 mostra que durante quase todo o tempo de simulação há apenas uma molécula de água coordenada na primeira esfera de hidratação. Este sítio apresentou TMR total de 18,76 ps e uma taxa média de troca de aproximadamente 0,0000746 trocas por ps. Essa interação permaneceu por 37,182 ps, quase todo tempo de simulação (40,188 ps) e entrou e saiu da esfera de hidratação 1 vez. O que indicou uma interação bastante estável.

Figura 41. TMR para átomo O₁₃ do IAA com átomos da água durante a simulação.



Na Figura 41, mostra-se que para o sítio O₁₃ – H_(w) tem-se o TMR total de 0,199 ps e uma taxa média de troca de aproximadamente 0,0036 trocas por ps. Durante a simulação em determinados intervalos de tempo haviam uma única molécula de água coordenada, em outros intervalos, 2 e até 3 moléculas de água coordenaram ao mesmo tempo. A molécula de água que ficou coordenada na primeira esfera de hidratação por mais tempo, permaneceu por 36,425 ps, quase todo tempo de simulação (40,188 ps) e entrou e saiu da esfera de hidratação 45 vezes, resultando em um TMR de 0,81 ps, para esta interação. O que indicou uma interação estável.

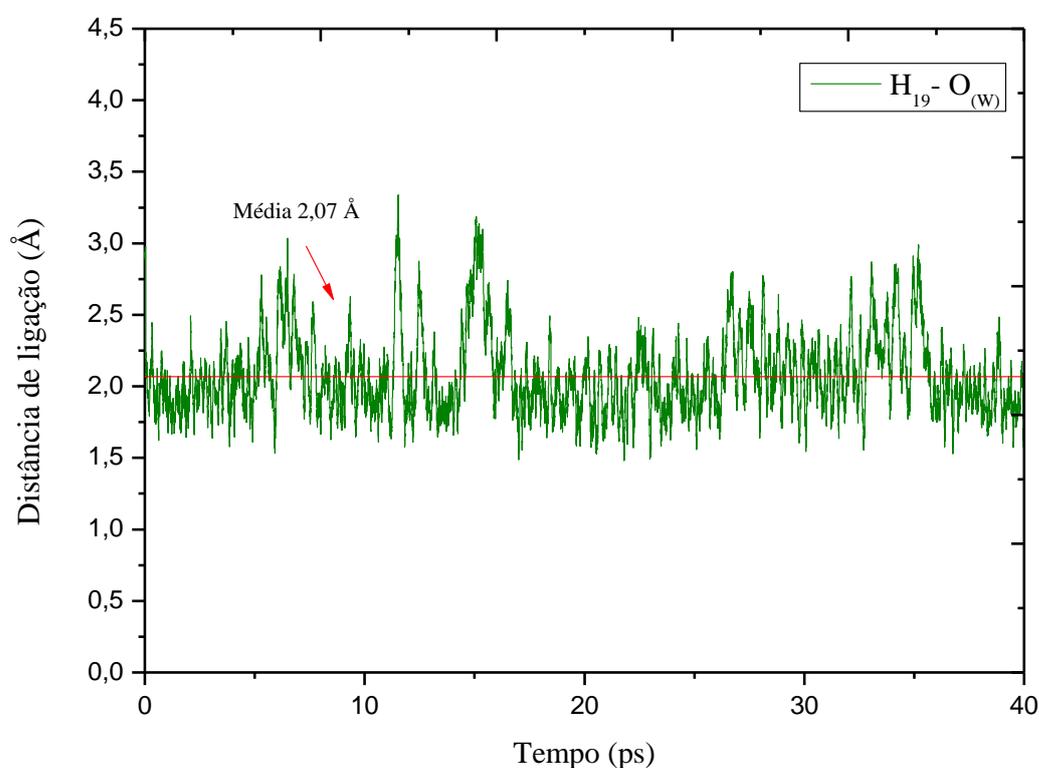
4.3.5 Distâncias e ângulos de ligação para os átomos mais interagentes

A ligação de hidrogênio é uma das interações mais importantes encontradas nos estados gasoso, líquido e sólido (Grabowski, 2004). Estas interações ocorrem entre átomos de hidrogênio e átomos eletronegativos (especialmente N, O e F)(Karas *et al.*, 2020). Uma ligação de hidrogênio pode ser caracterizada por distância de ligação de até 3,0 Å ou até mesmo 3,2 Å e por ângulo de ligação de valores > 90° ou até mesmo > 110° (Steiner, 2002). Apresenta-se nesta e na próxima seção,

distâncias e ângulos de ligação, somente entre átomos em que foram observadas as menores variações e ligações permanentes ao decorrer de toda simulação em meio aquoso.

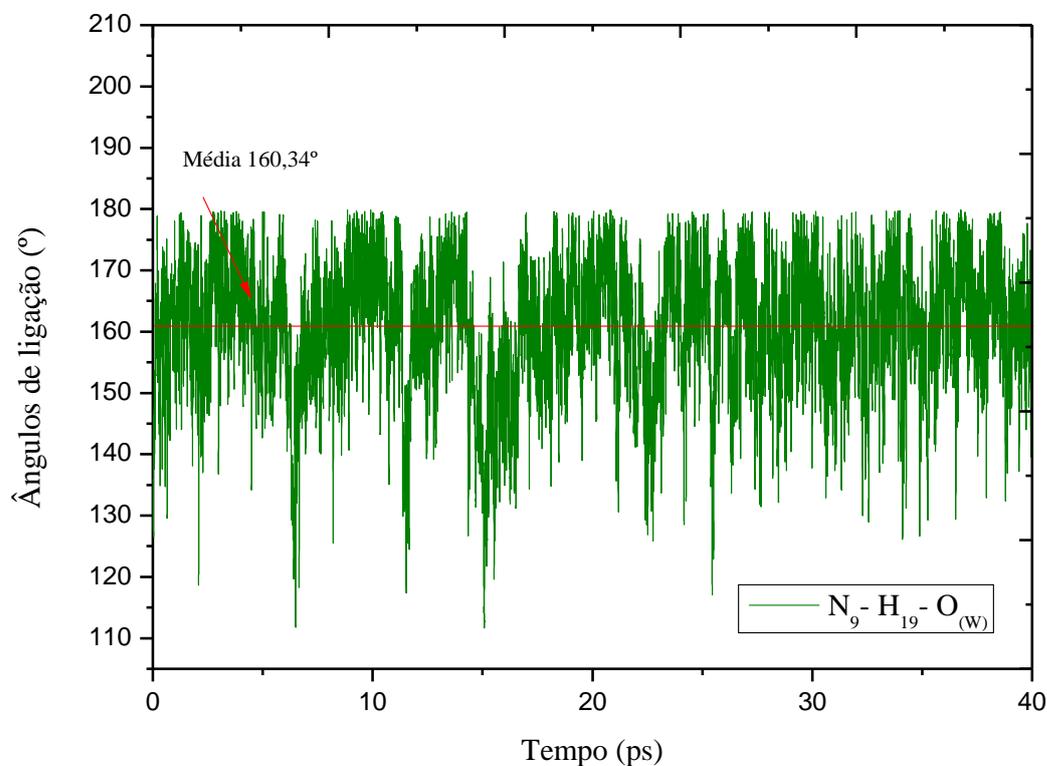
Ao analisar a FDRP e o TMR, foi possível verificar os intervalos da primeira camada de solvatação e o número de moléculas a serem encontradas em cada variação de tempo durante toda simulação. Utilizar o programa VMD, foi determinante para visualizar a numeração correta e trajetória do átomo de H ou O que tiveram interações próximas ou permanentes com cada átomo do IAA. A Figura 42 mostra que um átomo de oxigênio da água interage permanentemente com o átomo H₁₉ do IAA. A distância média de ligação entre eles é de 2,07 Å.

Figura 42. Distância média de ligação (linha vermelha) entre os átomos H₁₉ do IAA e o O_(w).



Na Figura 43 o ângulo médio de ligação entre os átomos N₉, H₁₉ e O_(w) é de 160,34°. O átomo H₁₉ da molécula do IAA é um local doador de hidrogênio, formando-se assim uma ligação de hidrogênio.

Figura 43. Ângulo médio de ligação (linha vermelha) entre os átomos N_9 e H_{19} do IAA e $O_{(w)}$.



Ao analisar o gráfico da Figura 44 e da Figura 45 observa-se que na distância de ligação entre o átomo H_{22} do IAA e um oxigênio da água encontra-se uma ligação permanente com valor médio de 1,72 Å e ângulo de ligação entre os átomos O_{12} , H_{22} e $O_{(w)}$ com valor médio de 165,48°. Nota-se que no início da simulação o átomo de oxigênio da água analisado está afastado, mas depois de aproximadamente 3,0 ps, aproxima-se e permanece durante o tempo restante de simulação, caracterizando uma ligação de hidrogênio.

Figura 44. Distância média de ligação (linha vermelha) entre os átomos H_{22} do IAA e o $O_{(w)}$.

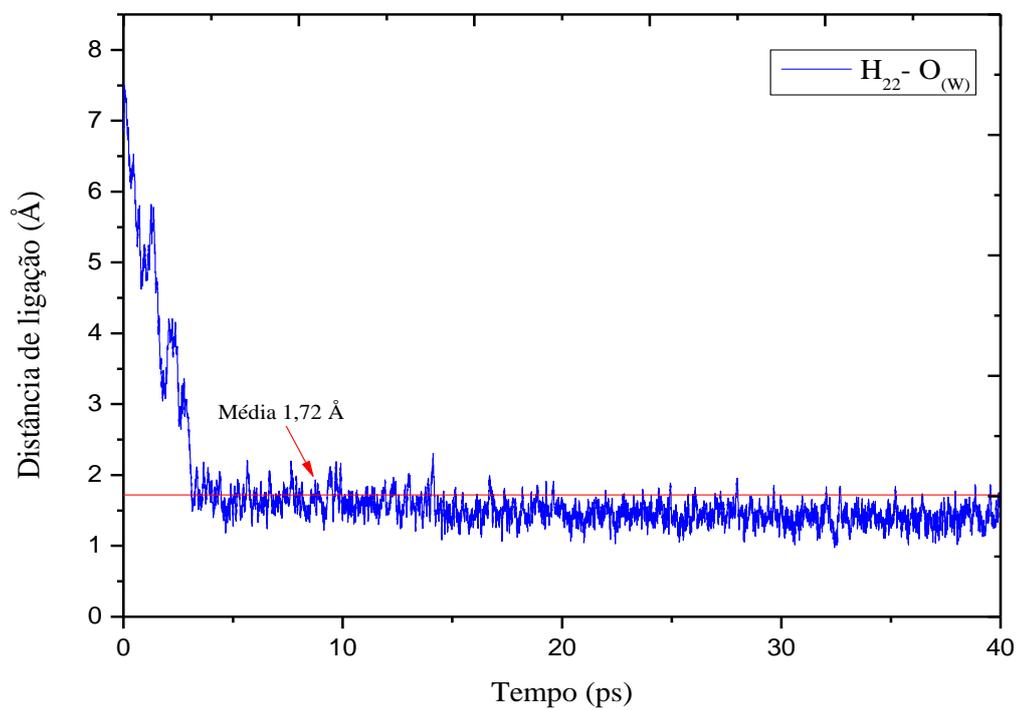
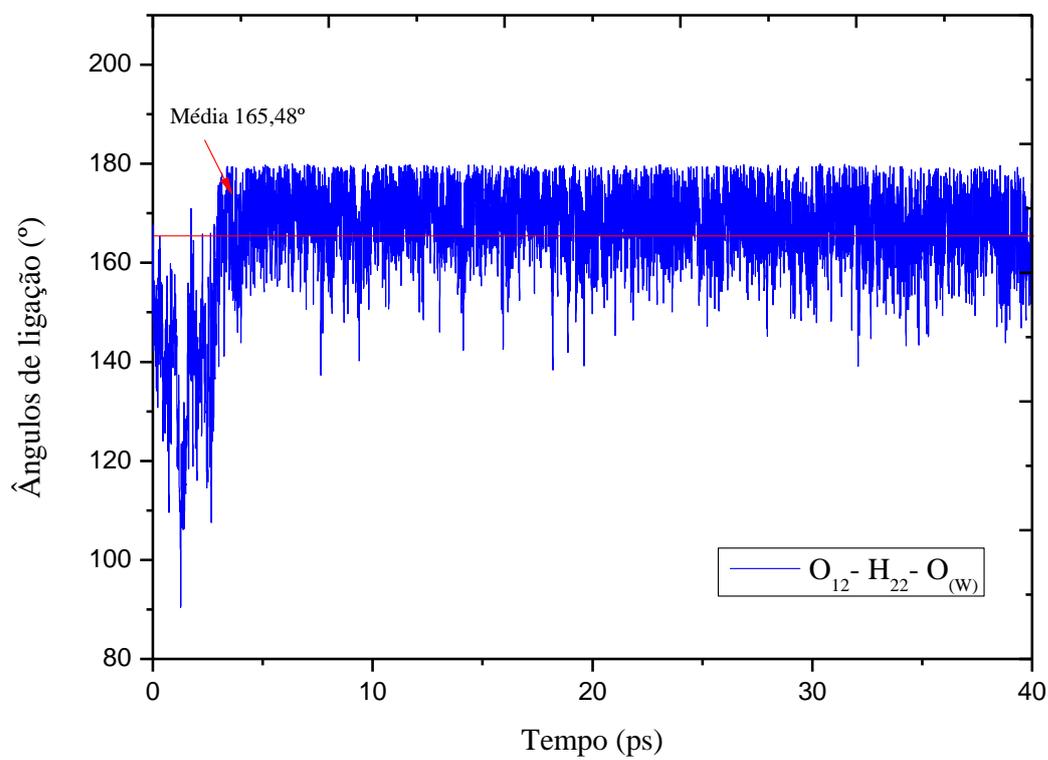
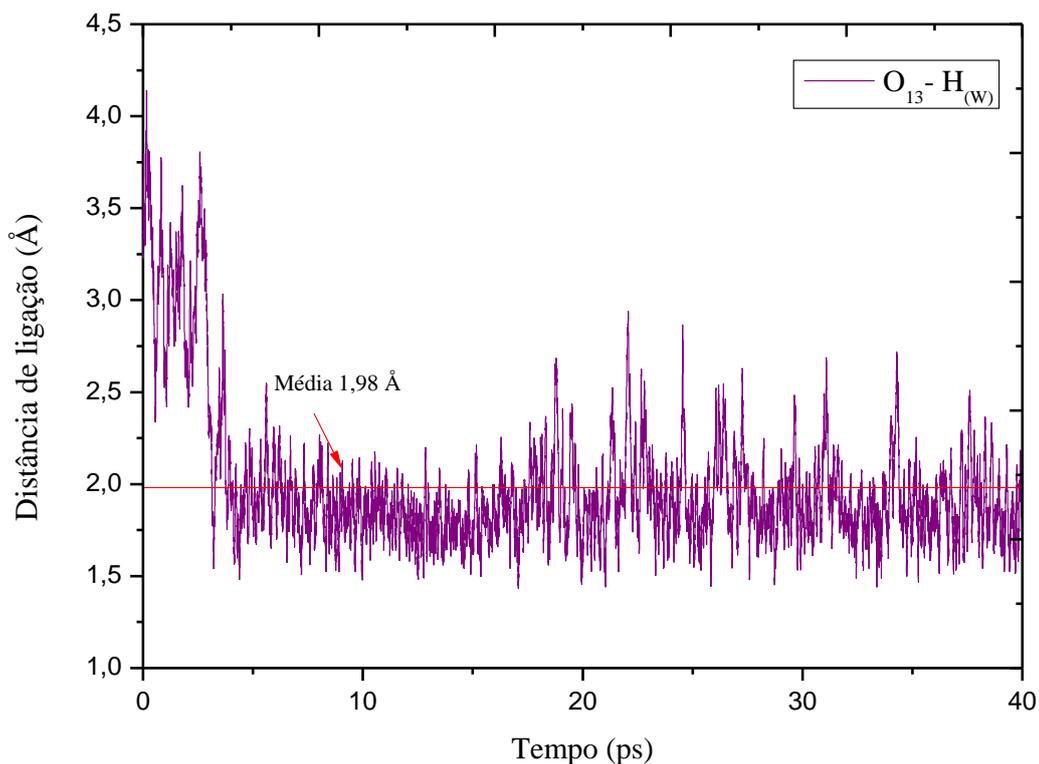


Figura 45. Ângulo médio de ligação (linha vermelha) entre os átomos O_{12} e H_{22} do IAA e $O_{(w)}$.



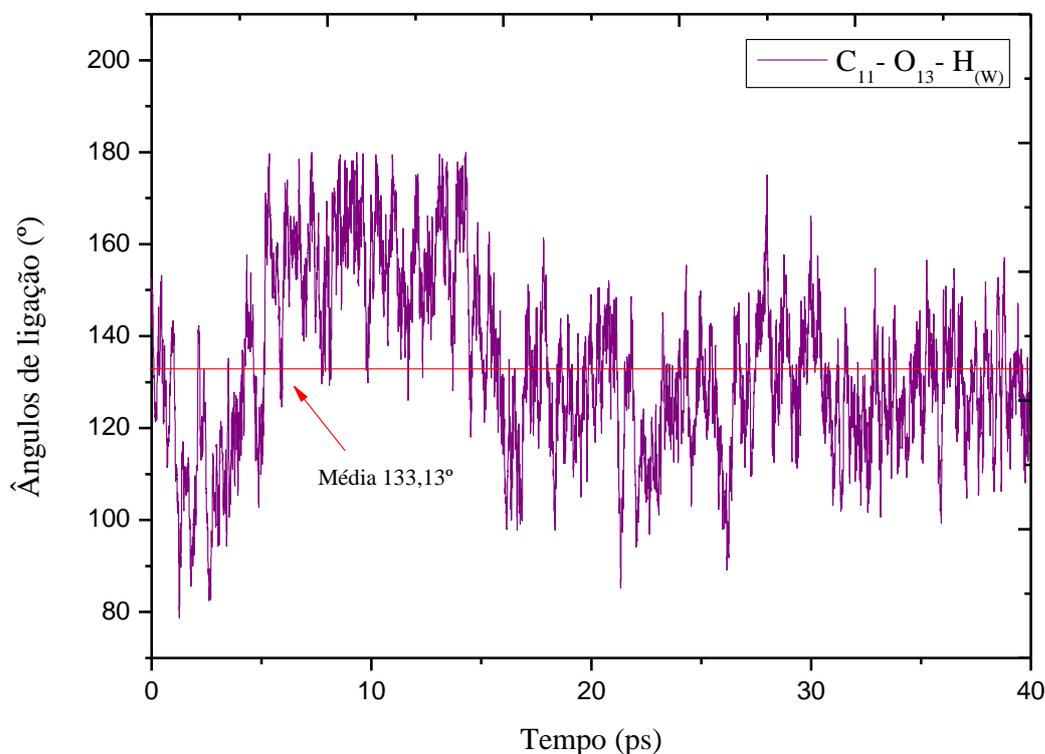
O gráfico da Figura 46 mostra que a distância média de ligação entre o átomo O₁₃ do IAA e um átomo de hidrogênio da água é de 1,98 Å. Para o ângulo de ligação entre os átomos C₁₁, O₁₃ e H_(w), o valor médio é de 133,13° como no gráfico apresentado na Figura 47.

Figura 46. Distância média de ligação (linha vermelha) entre os átomos O₁₃ do IAA e o H_(w).



No início da simulação o átomo de oxigênio da água analisado está afastado, mas depois de também aproximadamente 3,0 ps, aproxima-se e permanece durante o tempo restante de simulação, caracterizando uma ligação de hidrogênio. Essa interação acontece, pois o átomo O₁₃ da molécula do IAA é uma região mais eletronegativa e um local aceptor de hidrogênio.

Figura 47. Ângulo médio de ligação (linha vermelha) entre os átomos C₁₁ e O₁₃ do IAA e H_(w).



4.3.6 Energia livre de Helmholtz

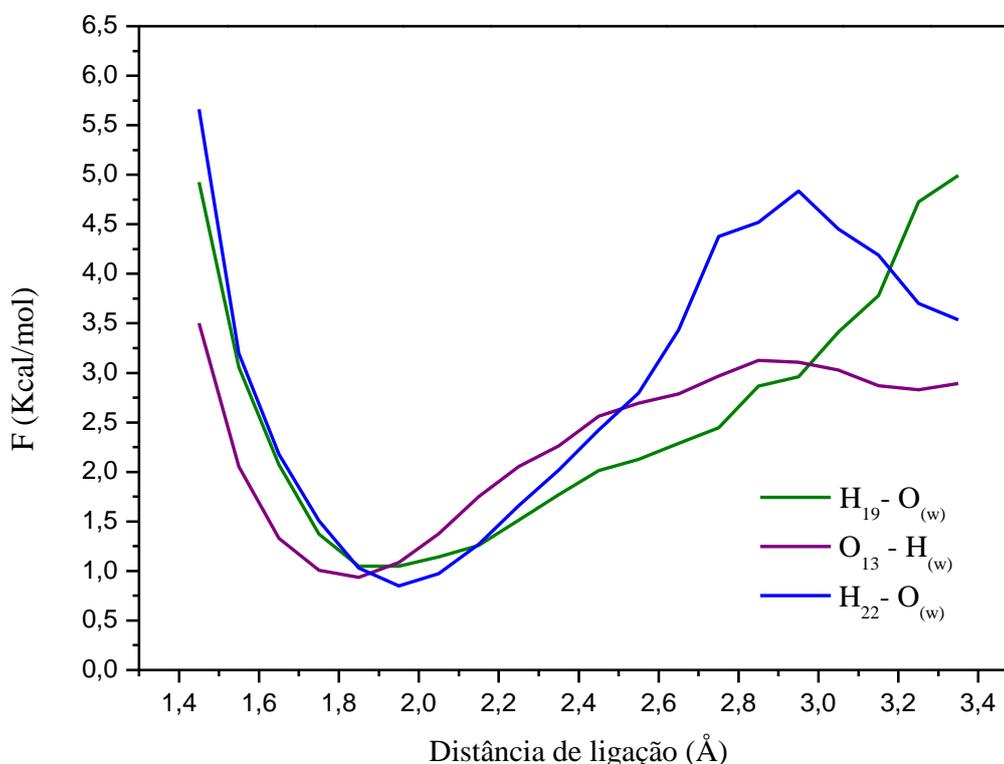
A energia livre de Helmholtz (F), das interações atômicas é relacionada à função de distribuição radial de pares, $g(r)$, e dada pela Equação 43 (Sippl *et al.*, 1996):

$$F = -kT \ln[g(\mathbf{r})]. \quad (42)$$

Onde kT é a constante de Boltzmann multiplicada pela temperatura absoluta; e $g(\mathbf{r})$ é a função distribuição radial das distâncias (probabilidade de encontrar dois átomos a determinada distância).

A formação das ligações de hidrogênio ocorre entre os átomos H₁₉, O₁₃ e H₂₂ durante a simulação dinâmica para solvatação do IAA. Os resultados das propriedades geométricas obtidas concordam com a energia livre de Helmholtz, mostrada na Figura 48. Neste gráfico é possível observar que o mínimo da energia livre de Helmholtz ocorre próximo aos valores médios do comprimento da ligação de hidrogênio.

Figura 48. Energia livre de Helmholtz para as ligações de hidrogênio da solvatação do IAA.



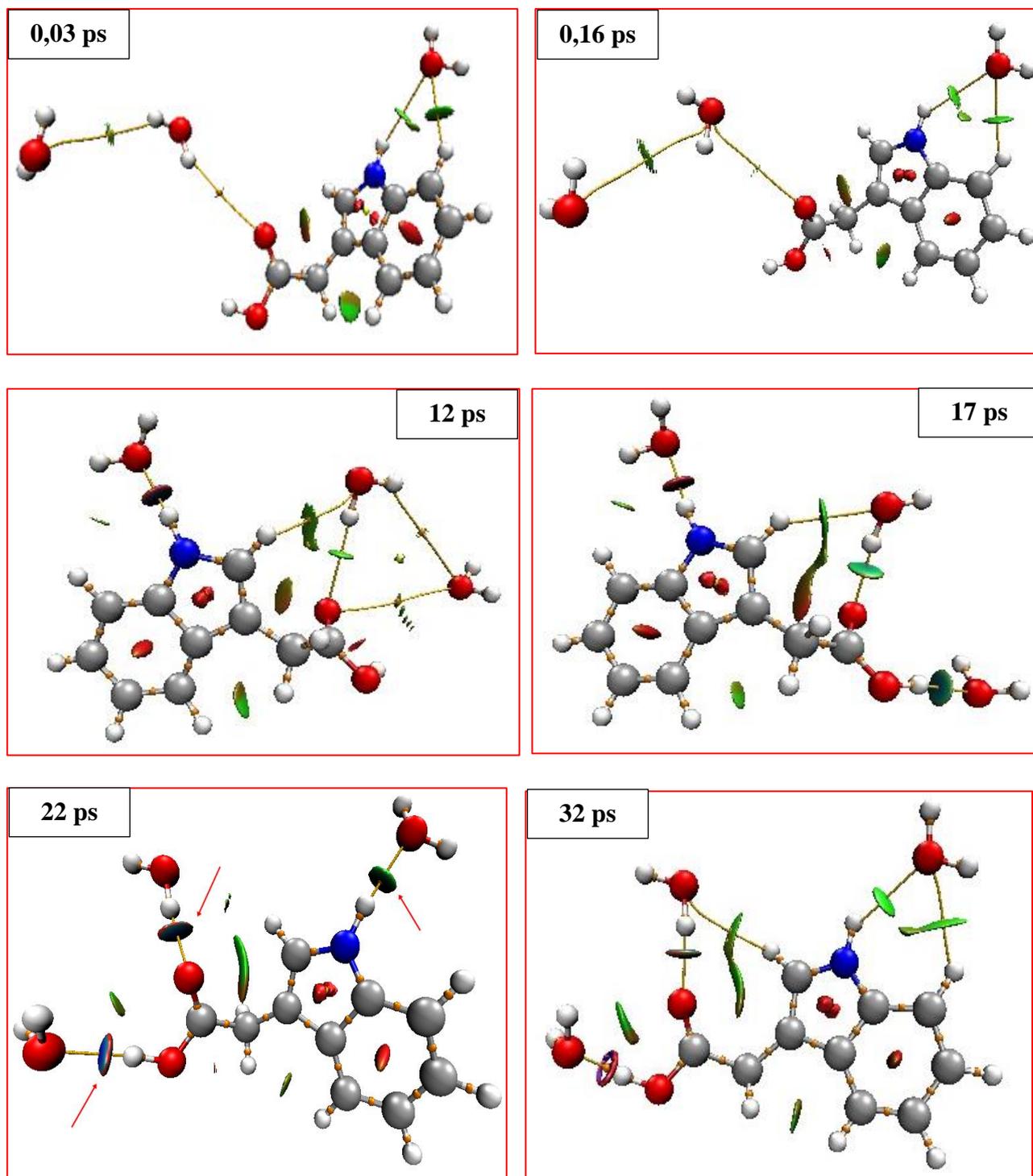
Pode-se observar na Figura 48 que as três ligações de hidrogênio são termodinamicamente favoráveis. Do ponto de vista energético, a ligação de hidrogênio mais intensa observada é interação entre H₂₂ - O_(w).

4.3.7 Investigação da natureza das interações intermoleculares para a solvatação do IAA

Como descrito na seção 4.2.3, fazemos também a análise de QTAIM e RDG para a molécula do IAA com os átomos de água mais interagentes. Os resultados das análises apresentam boa concordância com os resultados obtidos durante a simulação de DMCP. Para análise dos pontos críticos, foram selecionados dois *snapshots* para cada possível ligação de hidrogênio: um para a menor distância de ligação e outro para a maior distância de ligação, com valores aproximados. A análise topológica realizada através de RDG mostrada na Figura 49 demonstra as regiões de interação para formação de uma ligação permanente entre os átomos H₁₉, H₂₂ e O₁₃ e as moléculas de água. Onde é possível observar a predominância da cor azul e formato circular, existe uma

atração forte entre os átomos, como pode-se notar a partir de 22,0 ps (onde apontam as setas vermelhas).

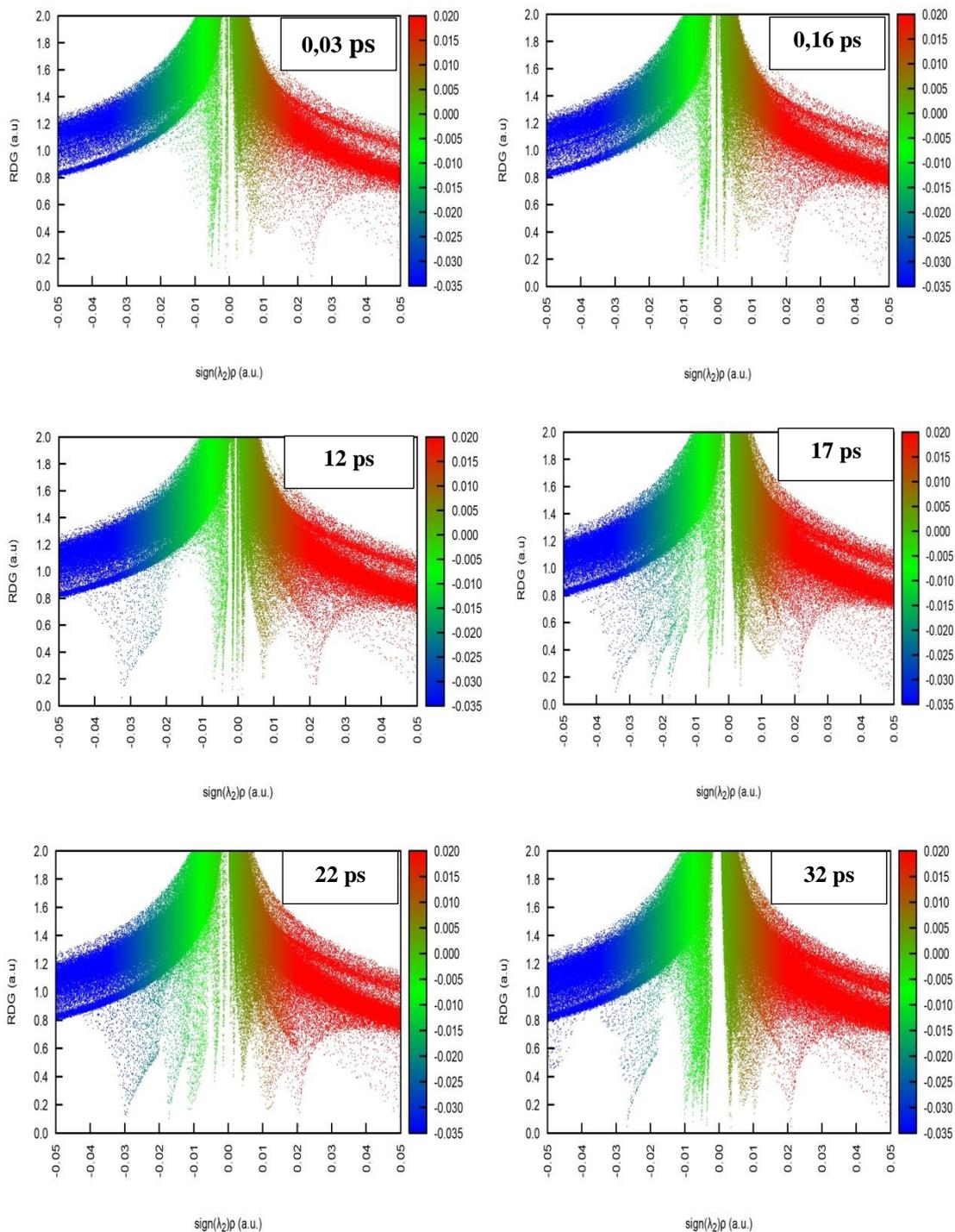
Figura 49. RDG e CP do IAA com as moléculas de água mais interagentes em diferentes *snapshots* da simulação.



Os picos na cor azul observados na Figura 50, que estão na faixa de $\lambda_2 = -0,02$ a.u. a $\lambda_2 = -0,05$ a.u., representam a forte interação atrativa, a repulsão forte é ilustrada pelos picos vermelhos na

faixa de 0,01 a.u. a 0,05 a.u. e os picos verdes na região de $\lambda_2 = 0$ a.u. indicam a interação atrativa fraca ou interação Van der Waals.

Figura 50. Gráfico $sign(\lambda_2) \times \rho$ vs. RDG para o IAA com as moléculas de água mais interagentes em diferentes *snapshots* da simulação



A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos dos pontos críticos gerados através de QTAIM. Foram analisados valores para menor e maior distância de ligação entre os átomos H₁₉, H₂₂ e O₁₉ do IAA e átomos das moléculas de água mais interagentes e que formaram ligação permanente durante a simulação da DMCP. A classificação do tipo de ligação foi determinada de acordo com Grabowski, 2004. As análises dos pontos críticos da Tabela 5 foram feitas para as menores distâncias de ligação.

Tabela 5. Pontos críticos gerados através de QTAIM para o IAA com átomos de água mais interagentes.

Átomos	Menor distância de ligação (Å)	Maior distância de ligação (Å)	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2[\rho(\mathbf{r})]$	$E[\rho(\mathbf{r})]$	$G[\rho(\mathbf{r})]$	$V[\rho(\mathbf{r})]$	Intensidade (Grabowski, 2004)
H ₁₉ -O _(w)	1,479	3,336	0,017	0,059	0,203	0,012	- 0,011	Fraca
H ₂₂ -O _(w)	0,979	7,497	0,068	0,169	- 0,016	0,058	- 0,074	Moderada
O ₁₃ -H _(w)	1,432	4,140	0,018	0,064	0,002	0,014	- 0,011	Fraca

A menor e maior distância de ligação para átomo H₁₉ com O_(w) foi de 1,479 Å e 3,336 Å com o tempo de simulação de 22,0 ps e 12,0 ps, respectivamente. Para a menor e maior distância de ligação para átomo H₂₂ com O_(w) foi de 0,979 Å e 7,497 Å com o tempo de simulação de 32,0 ps e 0,03 ps, respectivamente. E menor e maior distância de ligação para átomo O₁₃ com H_(w) foi de 1,432 Å e 4,140 Å com o tempo de simulação de 17,0 ps e 0,16 ps, respectivamente.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Analisamos neste trabalho as distâncias de ligação entre o átomo de nitrogênio (duplete e quarteto) com as moléculas de hidrogênio e deutério, respectivamente, no interior do fulereno C_{70} , através de cálculos *ab initio* de dinâmica molecular de Car-Parrinello. Comparamos com os resultados experimentais obtidos por Morinaka e colaboradores. Foi possível confirmar que o átomo de nitrogênio (N) no estado fundamental não reage a com a molécula de hidrogênio (H_2) sob a temperatura de 300 K. O mesmo também ocorre para a molécula de deutério (D_2). Para o átomo de nitrogênio no primeiro estado excitado, é possível observar a reação química, formando os radicais $\bullet NH_2$ e $\bullet ND_2$.

Foi possível confirmar também através de RDG e QTAIM que para o átomo de nitrogênio (N) no primeiro estado excitado (duplete), a reação química ocorre, formando o radical $\bullet NH_2$. E que o átomo de nitrogênio no estado fundamental (quarteto) não reage a com a molécula de hidrogênio (H_2), ambos como relatado por Morinaka e colaboradores. A utilidade do fulereno C_{70} como *nanoflasks* é então demonstrada. Como perspectiva futura para esta pesquisa, é sugerido investigar a natureza das interações interatômicas, utilizando QTAIM e RDG para o sistema $(D_2+N)@C_{70}$, realizar a simulação de DMCP para temperaturas superiores a 700 K também realizar a simulação para o nitrogênio atômico com diferentes multiplicidades.

A partir da análise dos resultados dos parâmetros geométricos obtidos, pode-se concluir que a presença de água altera comprimento e ângulos de ligação do IAA. Em especial, observou-se a formação de ligação de hidrogênio entre os átomos H_{19} , H_{22} e O_{13} do IAA e átomos da água. Essa investigação sugere que um estudo detalhado com um solvente, como a água, forneceu resultados interessantes sobre a solvatação do IAA. As distâncias de ligação que mais variaram durante a solvatação foram: $C_{11}=O_{13}$, $C_{11}-O_{12}$ e $O_{12}-H_{22}$, com diferenças percentuais relativas de aproximadamente 1,64%, 2,82% e 9,32%, respectivamente. Os ângulos de ligação que mais variaram foram: $C_{10}-C_{11}-O_{12}$, $C_{10}-C_{11}=O_{13}$ e $H_{22}-O_{12}-C_{11}$, com diferenças percentuais relativas de aproximadamente 2,24 %, 2,46 % e 5,29 %, respectivamente.

Para a primeira camada de solvatação, os átomos que apresentaram menores variações de distância e permanentes interações ao longo da simulação foram: $H_{19} - O_{(w)}$, $H_{22} - O_{(w)}$ e $O_{13} - H_{(w)}$. Em todos os casos, em média, apenas uma molécula de água, ou um hidrogênio da molécula de água $H_{(w)}$ ou um oxigênio da água $O_{(w)}$, permaneceu na primeira esfera de hidratação, fazendo a análise pela FDRP e pelo TMR. Esses efeitos para a solvatação são atribuídos principalmente às formações de ligações de hidrogênio.

O estudo *ab initio* dos mecanismos de interação para a molécula do ácido indolacético com a molécula sinalizadora, óxido nítrico, é uma novidade, e como perspectiva futura, pretende-se dar continuidade aos estudos sobre o IAA, agora, analisando os mecanismos de interação do IAA com o NO e suas difuzibilidades em um sistema vegetal usando dinâmica molecular de Car-Parrinello. Com este estudo buscaremos produzir aplicações, por exemplo, na biotecnologia e agricultura microbiana, incluindo biofertilizantes e biopesticidas, para atuarem assim na melhoria das interações de produtividade da planta e planta-micróbio.

REFERÊNCIAS

- ADIMULAM, S. S.; POOJA, B.-M.; PARANKUSAM, S. Interaction of Nitric Oxide with Phytohormones under Drought Stress. **Journal of Plant Studies**, v. 6, n. 1, p. 58–61, 21 jan. 2017.
- AL-KHAZA'LEH, K.; ALMAHMOUD, E. A.; TALLA, J. A. Glucose/Fe-doped C70 fullerene hybrid biosensor: theoretical study. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 28, n. 9, p. 761–768, 2020.
- ALBAUGH, A.; DEMERDASH, O.; HEAD-GORDON, T. An efficient and stable hybrid extended Lagrangian/self-consistent field scheme for solving classical mutual induction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 143, n. 17, p. 174104-1-174104–13, 7 nov. 2015.
- ANAFICHEH, M.; NADERI, F. The interaction of hydrogen with Li-coated C70 fullerene: A DFT study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 27, p. 12271–12277, 2018.
- BADER, R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 5, p. 893–928, 1991.
- BIL, A.; HUTTER, J.; MORRISON, C. A. Electron transfer modifies chemical properties of C70 fullerene surface: An ab initio molecular dynamics study of C70O3 molozonides doped with light atoms. **Chemical Physics Letters**, v. 605–606, p. 93–97, 2014.
- BLOCH, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. **Zeitschrift für Physik**, v. 40, p. 555–600, 1928.
- BLOODWORTH, S.; WHITBY, R. J. Synthesis of endohedral fullerenes by molecular surgery. **Communications Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 1–14, 2022.
- BRAGA, C.; TRAVIS, K. P. A configurational temperature Nosé-Hoover thermostat. **Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 13, p. 0–15, 2005.
- BULAT, F. A. *et al.* Quantitative analysis of molecular surfaces: Areas, volumes, electrostatic potentials and average local ionization energies. **Journal of Molecular Modeling**, v. 16, n. 11, p. 1679–1691, 2010.
- CALISKAN, S. A first principles study on spin resolved electronic properties of X@C70 (X = N, B) endohedral fullerene based molecular devices. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 108, p. 83–89, 2019.
- CALISKAN, S. Structural, Electronic and Adsorption Characteristics of Transition Metal doped TM@C70 Endohedral Fullerenes. **Journal of Cluster Science**, v. 32, n. 1, p. 77–84, 24 jan. 2021.
- CAMARGO, A. J. Métodos de Dinâmica Molecular. **Notas de aula**, 2011. *In*: Anápolis-GO: [s.n].
- .

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

CHIANG, D. R. H. M. . S. AND C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, n. 20, p. 20–23, 1979.

CZARNOWSKI, A. VON; MEIWES-BROER, K. H. Infrared-active vibrational modes in C70 fullerene. **Chemical Physics Letters**, v. 246, n. 3, p. 321–324, 1995.

DRAL, P. O.; CLARK, T. On the feasibility of reactions through the fullerene wall: a theoretical study of NH_x@C 60. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 26, p. 17199–17209, 2017.

DYNAMICS, C. M. **CPMD manual 4.3**.

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

ENDERS, T. A.; STRADER, L. C. Auxin activity: Past, present, and future. **American Journal of Botany**, v. 102, n. 2, p. 180–196, 2015.

FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. **Physical Review**, v. 56, n. 4, p. 340–343, 1939.

FÖRNER, W.; BADAWI, H. M. A study of the conformational profile and the vibrational spectra of the plant hormone indole-3-acetic acid. **Journal of Theoretical and Computational Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 1–19, 2014.

FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G., BARONE, V.; PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H.; LI, X., CARICATO, M., MARENICH, A. V., BLOINO, J., JANESKO, B. G., GOMPERTS, R., MENNUCCI, B., HRATCH, D. J. **Gaussian 16 Revision C.01**, Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2016.

FU, S.-F. *et al.* Indole-3-acetic acid: A widespread physiological code in interactions of fungi with other organisms. **Plant Signaling & Behavior**, v. 10, n. 8, p. e1048052, 3 ago. 2015.

GADALLAH, M. A. A. Effects of indole-3-acetic acid and zinc on the growth, osmotic potential and soluble carbon and nitrogen components of soybean plants growing under water deficit. **Journal of Arid Environments**, v. 44, n. 4, p. 451–467, 2000.

GIANNOZZI, P.; ANGELIS, F. DE; CAR, R. First-principle molecular dynamics with ultrasoft pseudopotentials: Parallel implementation and application to extended bioinorganic systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 13, p. 5903–5915, 1 abr. 2004.

GRABOWSKI, S. J. Hydrogen bonding strength - Measures based on geometric and topological parameters. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 18–31, 2004.

GRABOWSKI, S. J. **Hydrogen Bonding—New Insights**. Springer ed. Springer Netherlands, 2006.

GRABOWSKI, S. J. What is the covalency of hydrogen bonding? **Chemical Reviews**, v. 111, n. 4, p. 2597–2625, 2011.

HELLMANN, H. Einführung in die Quantenchemie. **Leipzig: Deuticke**, 1937.

HOHENBERG, P., W. K. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3 B, p. B864–B871, 1964.

HORSFIELD, A. P. *et al.* Beyond Ehrenfest: Correlated non-adiabatic molecular dynamics. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 16, n. 46, p. 8251–8266, 2004.

HOSSAIN, M. R. *et al.* DFT and QTAIM investigations of the adsorption of chlormethine anticancer drug on the exterior surface of pristine and transition metal functionalized boron nitride fullerene. **Journal of Molecular Liquids**, v. 323, p. 114627. 2021.

HUANG, Z. *et al.* Retention, Molecular Evolution, and Expression Divergence of the Auxin/Indole Acetic Acid and Auxin Response Factor Gene Families in Brassica Rapa Shed Light on Their Evolution Patterns in Plants. **Genome Biology and Evolution**, v. 8, n. 2, p. 302–316, fev. 2016.

JAROŠ, A. *et al.* How Does a Container Affect Acidity of its Content: Charge-Depletion Bonding Inside Fullerenes. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 17, p. 4245–4249, 2018.

JAVAN, M. B. *et al.* First principles calculations of C70 fullerene nano-cage doped with transition metal atoms (Fe, Co). **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 43, n. 7, p. 1351–1359, 2011.

JOHNSON, E. R. *et al.* Revealing noncovalent interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 18, p. 6498–6506, 2010.

JORGENSEN, W. L.; TIRADO-RIVES, J. Monte Carlo vs molecular dynamics for conformational sampling. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 34, p. 14508–14513, 1996.

KARAS, L. J. *et al.* Hydrogen bond design principles. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 10, n. 6, p. 1–15, 16 nov. 2020.

KIRKPATRICK, S.; GELATT, C. D.; VECCHI, M. P. Optimization by simulated annealing. **Science**, v. 220, n. 4598, p. 671–680, 1983.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965.

KOMATSU, K.; MURATA, M.; MURATA, Y. Encapsulation of molecular hydrogen in fullerene C60 by organic synthesis. **Science**, v. 307, n. 5707, p. 238–240, 2005.

KOUL, V.; ADHOLEYA, A.; KOCHAR, M. Sphere of influence of indole acetic acid and nitric oxide in bacteria. **Journal of Basic Microbiology**, v. 55, n. 5, p. 543–553, 2015.

KROTO, H. W. *et al.* C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162–163, nov. 1985.

KÜHNE, T. D. Second generation Car–Parrinello molecular dynamics. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 4, n. 4, p. 391–406, 12 jul. 2014.

KUROTOBI, K.; MURATA, Y. A single molecule of water encapsulated in fullerene C 60. **Science**, v. 333, n. 6042, p. 613–616, 2011.

KURTH, S.; PERDEW, J. P.; BLAHA, P. Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and Meta-GGAs. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 75, n. 4–5, p. 889–909, 1999.

LAASONEN, K. *et al.* Car-Parrinello molecular dynamics. **Physical Review B**, v. 47, n. 16, p. 142–153, 1993.

LEE, S. M. *et al.* Electron energy loss spectra of C60 and C70 fullerenes. **Chemical Physics Letters**, v. 404, n. 1–3, p. 206–211, 2005.

LEFEBVRE, C. *et al.* The Independent Gradient Model: A New Approach for Probing Strong and Weak Interactions in Molecules from Wave Function Calculations. **ChemPhysChem**, v. 19, n. 6, p. 724–735, 2018.

LEMOS SILVA, R. A.; SCALABRINI MACHADO, D. F.; OLIVEIRA, H. C. B. DE; *et al.* Theoretical study of the interaction of fullerenes with the emerging contaminant carbamazepine for detection in aqueous environments. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–11, 2022.

LEMOS SILVA, R. A.; SCALABRINI MACHADO, D. F.; NUNES RODRIGUES, N. M.; *et al.* Harnessing Greenhouse Gases Absorption by Doped Fullerenes with Externally Oriented Electric Field. **Molecules**, v. 27, n. 9, p. 2968, 6 maio 2022.

LI, M. *et al.* A DFT study on the detection of isoniazid drug by pristine, Si and Al doped C70 fullerenes. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 118, p. 113878, abr. 2020.

LI, X. *et al.* Ab initio Ehrenfest dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 8, p. 084106-1- 084106–7, 22 ago. 2005.

LI, Z. *et al.* Activation of the Unreactive Bond in C70 Fullerene toward Diels-Alder Reaction by Encapsulation of a Lithium Atom. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 15, n. 19, p. 3096–3103, 2020.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn : A Multifunctional Wavefunction Analyzer. **J. Comput. Chem**, v. 33, p. 580–592, 2011.

MADEIRA, L.; VITIELLO, S. A. A função radial de distribuição de pares para sistemas Lennard-Jones bidimensionais. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4303-1-4303–7, dez. 2012.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: An overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, n. 19, p. 2315–2372, 2017.

MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S. O que é e para serve a teoria dos funcionais da densidade? **Gazeta da Física**, v. 29, n. 4, p. 10–15, 2006.

MARTÍN, N. The Legacy of Sir Harold W. Kroto: Fullerenes and Beyond. **Chem**, v. 5, n. 4, p. 733–738, 2019.

MARTYNA, G. J.; KLEIN, M. L.; TUCKERMAN, M. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 4, p. 2635–2643, 1992.

MARX, D., HUTTER, J. **Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory And Advanced Methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

MEIER, B. *et al.* Electrical detection of ortho-para conversion in fullerene-encapsulated water. **Nature Communications**, v. 6, p. 10–13, 2015.

MORINAKA, Y. *et al.* Fullerene C70 as a Nanoflask that Reveals the Chemical Reactivity of Atomic Nitrogen. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 23, p. 6488–6491, 2017.

MORONI, E. G. *et al.* Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni: From atoms to solids. **Physical Review B**, v. 56, n. 24, 1997.

NAKATSUKASA, T.; WALET, N. R. Diabatic and adiabatic collective motion in a model pairing system. **Physical Review C - Nuclear Physics**, v. 57, n. 3, p. 1192–1203, 1998.

NAMBA, A. M.; SILVA, V. B. DA; SILVA, C. H. T. P. DA. Dinâmica molecular: Teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Eclética Quimica**, v. 33, n. 4, p. 13–24, 2008.

NÁRAY-SZABÓ, G.; FERENCZY, G. G. Molecular Electrostatics. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 4, p. 829–847, 1995.

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

PAGNUSSAT, G. C.; LANTERI, M. L.; LAMATTINA, L. Nitric oxide and cyclic GMP are messengers in the indole acetic acid-induced adventitious rooting process. **Plant Physiology**, v. 132, n. 3, p. 1241–1248, 2003.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

POLAK, E.; RIBIERE, G. Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées. **Revue Française d'Informatique et de Recherche Operationelle**, v. 16, p. 35–43, 1969.

POPOV, A. A.; YANG, S.; DUNSCH, L. **Endohedral fullerenes** *Chemical Reviews*, 2013.

PULAY, P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Molecular Physics*, v. 17, n. 2, p. 197–204, 1969.

QUIROGA, G. *et al.* Radial water transport in arbuscular mycorrhizal maize plants under drought stress conditions is affected by indole-acetic acid (IAA) application. *Journal of Plant Physiology*, v. 246–247, n. January, p. 153115, mar. 2020.

RODRIGUES, A. C. C. *et al.* Aqueous solvation study of melatonin using ab initio molecular dynamics. *Journal of Molecular Liquids*, v. 343, p. 117451, dez. 2021.

ROSTAMI, Z.; HOSSEINIAN, A.; MONFARED, A. DFT results against experimental data for electronic properties of C60 and C70 fullerene derivatives. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, v. 81, p. 60–67, 2018.

SABIROV, D. S.; KHURSAN, S. L.; BULGAKOV, R. G. Ozone addition to C60 and C70 fullerenes: A DFT study. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, v. 27, n. 2, p. 124–130, 2008.

SALEM-BEKHIT, M. M. *et al.* Metal-doped fullerenes as promising drug carriers of hydroxycarbamide anticancer: Insights from density functional theory. *Chemical Physics Impact*, v. 7, n. September, p. 100347, dez. 2023.

SANT'ANNA, C. M. R. Molecular modeling methods in the study and design of bioactive compounds: An introduction. *Revista Virtual de Química*, v. 1, n. 1, p. 49–57, 2009.

SANTISO, E. E.; GUBBINS, K. E. Multi-scale Molecular Modeling of Chemical Reactivity. *Molecular Simulation*, v. 30, n. 11–12, p. 699–748, set. 2004.

SCHLEGEL, H. B. Ab initio molecular dynamics with born-oppenheimer and extended Lagrangian methods using atom centered basis functions. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 24, n. 6, p. 837–842, 2003.

SETTEN, M. J. VAN *et al.* The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Computer Physics Communications*, v. 226, p. 39–54, maio 2018.

SHOKUHI RAD, A.; AYUB, K. Substitutional doping of zirconium-, molybdenum-, ruthenium-, and palladium: An effective method to improve nonlinear optical and electronic property of C20 fullerene. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1121, p. 68–75, 2017.

SILVA OLIBONI, R. DA *et al.* A nonadiabatic excited state molecular mechanics/extended hu?ckel ehrenfest method. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 48, p. 27688–27698, 2016.

SIPPL, M. J. *et al.* Helmholtz free energies of atom pair interactions in proteins. *Folding and*

- Design**, v. 1, n. 4, p. 289–298, 1996.
- SOUSA, S. F.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. General Performance of Density Functionals. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 42, p. 10439–10452, out. 2007.
- STEINER, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. **Proceedings of the IEEE Conference on Decision and Control**, v. 41, p. 48–76, 2002.
- SWOPE, W. C. *et al.* A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 76, n. May 1984, p. 637–649, 1982.
- TAKAYANAGI, T.; KUROSAKI, Y.; YOKOYAMA, K. Ab initio molecular orbital calculations of potential energy surfaces for the $N(4S, 2D, 2P)+H_2$ reactions. **Chemical Physics Letters**, v. 321, n. 1–2, p. 106–112, 2000.
- THIMANN, V.; SCHNEIDER, C. L. The relative activities of different auxins. **American Journal of Botany**, v. 26, n. 5, p. 328–333, 1939.
- TOLEDO, E. M. **Estudo das propriedades estruturais da curcumina no vácuo usando dinâmica molecular de Car-Parrinello**. Universidade Estadual de Goiás, 2013.
- TSE, J. S. Ab initio molecular dynamics with density functional theory. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 53, p. 249–290, 2002.
- TUČKOVÁ, L. *et al.* A quest for ideal electric field-driven MX@C70 endohedral fullerene memristors: which MX fits the best? **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 25, n. 20, p. 14245–14256, 2023.
- VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. v. 41, n. 11, p. 7892–7895, 1990.
- VARADWAJ, P. R.; VARADWAJ, A.; MARQUES, H. M. C70 Fullerene Cage as a Novel Catalyst for Efficient Proton Transfer Reactions between Small Molecules: A Theoretical study. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–14, 2019.
- VCHIRAWONGKWIN, V.; KRITAYAKORNUPONG, C.; RODE, B. M. Structural and dynamical properties and vibrational spectra of bisulfate ion in water: A study by ab initio quantum mechanical charge field molecular dynamics. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 35, p. 11561–11569, 2010.
- VERMA, C. *et al.* Molecular dynamics and Monte Carlo simulations as powerful tools for study of interfacial adsorption behavior of corrosion inhibitors in aqueous phase: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 260, n. 2017, p. 99–120, 2018.
- VINIT; SUJITH, K. S.; RAMACHANDRAN, C. N. Spin–Spin Coupling in Nitrogen Atom

Encapsulated C₆₀, C₅₉N, and Their Respective Dimers. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 120, n. 35, p. 6990–6997, 8 set. 2016.

WILLIAM HUMPHREY, ANDREW DALKE, AND K. S. VMD: Visual Molecular Dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, p. 33–38, 1996.

YIN, J. *et al.* Interactions between C₇₀ and encapsulated Beryllium atom. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 816, n. 1–3, p. 53–57, 2007.

ZOPE, R. R. The static dipole polarizability of C₇₀ fullerene. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 40, n. 17, p. 3491–3496, 2007.

ANEXO A – TABELA S1

Tabela 1S. Valores dos comprimentos de ligação obtidos por resultados experimentais, DFT e método de DMCP (valores médios), para o IAA no vácuo e na água. A diferença percentual refere-se apenas a comparação entre os valores obtidos no vácuo e na água. Para a rotulagem numérica dos átomos, consultar a Figura 29(a).

No.	Átomos	EXP ¹	PBEPBE	CP (vácuo) D1	CP (água) D2	Diferença D1-D2	Diferença relativa (%) D1-D2 /D1
1	C1-C2	1,381	1,395	1,397	1,397	0,000	0
2	C2-C3	1,404	1,410	1,413	1,413	0,000	0
3	C3-C4	1,413	1,429	1,431	1,435	0,004	0,27952
4	C4-C5	1,388	1,401	1,404	1,406	0,002	0,14245
5	C5-C6	1,378	1,396	1,399	1,401	0,002	0,14296
6	C1-C6	1,404	1,412	1,417	1,418	0,001	0,07057
7	C1-H14		1,092	1,098	1,097	0,001	0,091075
8	C2-H15		1,093	1,098	1,099	0,001	0,09107
9	C6-H17		1,092	1,098	1,099	0,001	0,09107
10	C5-H16		1,093	1,099	1,099	0,000	0
11	C4-N9	1,380	1,381	1,390	1,384	0,006	0,431655
12	N9-H19		1,013	1,019	1,033	0,014	1,3739
13	N9-C8	1,366	1,386	1,392	1,386	0,006	0,431034
14	C8-H18		1,084	1,093	1,093	0,000	0
15	C8-C7	1,367	1,382	1,383	1,388	0,005	0,36153
16	C3-C7	1,434	1,443	1,447	1,443	0,004	0,276434
17	C7-C10	1,492	1,498	1,507	1,511	0,004	0,26543
18	C10-H20		1,107	1,108	1,106	0,002	0,180505
19	C10-H21		1,106	1,109	1,110	0,001	0,09017
20	C10-C11	1,506	1,512	1,526	1,525	0,001	0,065531

21	C11=O13	1,224	1,216	1,222	1,242	0,020	1,63666
22	C11-O12	1,314	1,369	1,382	1,343	0,039	2,821997
23	O12-H22		0,978	0,987	1,079	0,092	9,32118

¹(FÖRNER & BADAWI, 2014).

ANEXO B – TABELA S2

Tabela 2S. Valores dos ângulos de ligação obtidos por resultados experimentais, DFT e método de DMCP (valores médios), para o IAA no vácuo e na água. A diferença percentual refere-se apenas a comparação entre os valores obtidos no vácuo e na água. Para a rotulagem numérica dos átomos, consultar a Figura 29(a).

No.	Átomos	EXP ¹	PBEPBE	CP (vácuo) D1	CP (água) D2	Diferença D1-D2	Diferença relativa (%) D1-D2 /D1
1	H17-C6-C5		119,4	119,2	119,4	0,2	0,16779
2	C6-C5-H16		121,0	120,9	121,1	0,2	0,16543
3	C6-C5-C4	117.5	117,5	117,3	117,4	0,1	0,08525
4	H16-C5-C4		121,5	121,2	120,4	0,8	0,660066
5	C5-C4-C3	122.6	122,3	122,3	122,1	0,2	0,163532
6	C4-C3-C2	118.5	118,8	118,6	118,7	0,1	0,08432
7	C3-C2-C1	119.1	119,1	118,8	118,9	0,1	0,08418
8	C2-C1-C6		121,1	121,1	121,1	0	0
9	C3-C2-H15		120,7	120,4	120,7	0,3	0,24917
10	C1-C2-H15		120,2	120,2	119,8	0,4	0,332779
11	H14-C1-C2		119,6	119,4	119,3	0,1	0,083752
12	H17-C6-C1		119,4	119,3	119,1	0,2	0,167645
13	C5-C4-N9	130.7	130,8	130,1	130,0	0,1	0,076864
14	C4-N9-H19		125,5	124,4	124,5	0,1	0,08039
15	C4-N9-C8	109.5	109,8	109,0	108,9	0,1	0,091743
16	H19-N9-C8		124,7	124,1	124,7	0,6	0,48348
17	N9-C8-H18		121,3	120,4	120,0	0,4	0,332226
18	H18-C8-C7		129,3	129,2	129,4	0,2	0,1548
19	C4-C3-C7	107.4	107,3	107,1	106,8	0,3	0,280112
20	N9-C8-C7		109,5	109,8	110,0	0,2	0,18215
21	C8-C7-C3		106,6	106,6	106,4	0,2	0,187617

22	C2-C3-C7	134.1	133,9	133,9	134,0	0,1	0,07468
23	C3-C7-C10		123,7	126,5	126,0	0,5	0,395257
24	C8-C7-C10		129,7	126,4	127,1	0,7	0,5538
25	C7-C10-H20		110,7	110,5	110,0	0,5	0,452489
26	C7-C10-H21		110,7	110,4	110,8	0,4	0,36232
27	C7-C10-C11	115.0	117,4	114,6	112,4	2,2	1,919721
28	H20-C10-C11		106,5	106,9	109,0	2,1	1,96445
29	H21-C10-C11		106,5	106,7	106,8	0,1	0,09372
30	C10-C11-O13	123.8	127,8	125,8	122,7	3,1	2,464229
31	C10-C11-O12	113.2	110,2	111,5	114,0	2,5	2,24215
32	O12-C11-O13	123.0	122,0	122,4	123,0	0,6	0,4902
33	H22-O12-C11		105,8	105,8	111,4	5,6	5,29301
34	H21-C10-H20		104,1	106,6	107,1	0,5	0,46904
35	N9-C4-C3	106.7	106,9	107,2	107,5	0,3	0,27985
36	C1-C6-C5		121,2	121,0	121,0	0	0
37	H14-C1-C6		119,2	119,0	119,1	0,1	0,08403

¹(FÖRNER & BADAWI, 2014).