



CÂMPUS  
HENRIQUE SANTILLO



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS



UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E  
TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS  
MOLECULARES

JOÃO ALVES BENTO

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS DO  
ACETATO DE SÓDIO NO VÁCUO E HIDRATADO USANDO A  
DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO**

ANÁPOLIS – GO  
2014

JOÃO ALVES BENTO

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES  
GEOMÉTRICAS DO ACETATO DE SÓDIO  
NO VÁCUO E HIDRATADO USANDO A  
DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-  
PARRINELLO**

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

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira

Anápolis – GO  
2014

Bento, João Alves.

Estudo Teórico das Propriedades Geométricas do Acetato de Sódio no Vácuo e Hidratado usando a Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. – 2014.

170 folhas. il figuras.

Orientador: Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2014.

1. Acetato de Sódio. 2. CPMD. 3. Hidratação. 4. Solubilidade. I. Título.

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS DO  
ACETATO DE SÓDIO NO VÁCUO E HIDRATADO USANDO A  
DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

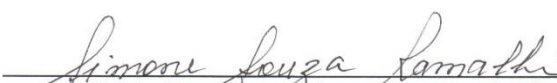
**JOÃO ALVES BENTO**

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

Aprovada em 08/12/2014 por:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Solemar Silva Oliveira (UEG)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ademir João Camargo (UEG)

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Simone Souza Ramalho (IFG)

ANÁPOLIS – GO  
DEZEMBRO 2014

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela proteção e iluminação.

Agradeço, ao meu pai João Soares Bento pela admiração e à minha mãe Maria Alves Bento pelas orações e apoio incondicionais.

Ao professor Solemar Silva Oliveira pela amizade, ensinamentos e orientação.

Ao professor Ademir João Camargo pela paciência e atenção às minhas dúvidas e questionamentos.

Ao professor Hamilton Barbosa Napolitano pela disponibilidade, presteza e sugestões.

À Prof<sup>a</sup> Simone Ramalho pela disposição e sugestões.

À Ediléia Silva pela organização e acompanhamento.

A FAPEG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás) pelo apoio financeiro.

À minha querida esposa Sandra Valéria de Paula Bento que tem compartilhado comigo todos os momentos desta conquista; receba o meu mais que especial agradecimento, receba minha admiração!

Ao meu filho Eder de Paula Bento pelo apoio e entusiasmo. À minha nora Simone Francisca Ribeiro Bento pela consideração e respeito.

Ao meu filho Helcker de Paula Bento pelo companheirismo e estímulo. À minha nora Michele Helena da Silva Bento pela admiração e incentivo.

Ao meu filho Élider de Paula Bento pela admiração e respeito.

À minha filha Hérica de Paula Bento Myto pelo carinho e preocupação. Ao meu genro Alexandre Myto pela consideração e respeito.

*Dedico este trabalho,  
à minha neta Nicolly  
e aos meus netos  
Arthur, Bruno e Rafael,  
que têm me ensinado  
outras maneiras de  
enxergar o mundo.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> – Estruturas ressonantes do íon acetato.....	21
<b>Figura 1.2</b> - Um cristal de acetato de sódio tri-hidratado (comprimento de 1,7 centímetro).....	24
<b>Figura 1.3</b> - Relação entre os eixos no sistema monoclinico.....	24
<b>Figura 1.4</b> - Embalagem de 1 kg de acetato de sódio.....	25
<b>Figura 1.5</b> - O "diamante do perigo" ou "diagrama de Hommel" como definido pela NFPA 704.....	25
<b>Figura 1.6</b> - Fórmula estrutural condensada linear do acetato de sódio.....	28
<b>Figura 1.7</b> - Fórmula estrutural bi dentada condensada linear do acetato de sódio.....	29
<b>Figura 1.8</b> - Fórmula estrutural espacial bi dentada do acetato de sódio.....	29
<b>Figura 3.1</b> - Caixa cúbica de 14 Å com o NaAc hidratado por 76 moléculas de água.....	63
<b>Figura 4.1</b> - Oscilação da temperatura do ânion $Ac^-$ em torno do valor médio (300 K) .....	66
<b>Figura 4.2</b> – Oscilação da temperatura do NaAc isolado em torno do valor médio (300K) .....	67
<b>Figura 4.3</b> – Oscilação da temperatura do NaAc hidratado em torno do valor médio (300K) .....	67
<b>Figura 4.4</b> - Variações das energias cinéticas eletrônica e iônica para o ânion $Ac^-$ com o método <i>velocity rescaling</i> .....	69
<b>Figura 4.5</b> - Variações das energias cinéticas eletrônica e iônica para o NaAc isolado com o acoplamento do termostato de Nosé-Hoover.....	69

<b>Figura 4.6</b> - Variações das energias cinéticas eletrônica e iônica para o NaAc hidratado com o acoplamento do termostato de Nosé-Hoover.....	70
<b>Figura 4.7</b> - Estrutura do ânion $\text{Ac}^-$ com numeração atômica adotada nos cálculos.....	71
<b>Figura 4.8</b> - Estrutura do NaAc isolado com numeração atômica adotada nos cálculos.....	71
<b>Figura 4.9</b> - Estrutura do NaAc hidratado com numeração atômica adotada nos cálculos.....	72
<b>Figura 4.10</b> – Gráfico comparativo das distâncias inter atômicas do ânion $\text{Ac}^-$ por DFT e distâncias CP.....	73
<b>Figura 4.11</b> - Variação dos comprimentos de ligação do ânion $\text{Ac}^-$ .....	74
<b>Figura 4.12</b> – Variação da função de distribuição <i>versus</i> distância do ânion $\text{Ac}^-$ .....	74
<b>Figura 4.13</b> - Gráfico comparativo das distâncias inter atômicas do NaAc isolado e o íon acetato.....	76
<b>Figura 4.14</b> - Variação dos comprimentos de ligação do NaAc isolado.....	77
<b>Figura 4.15</b> – Variação da função de distribuição <i>versus</i> distância do NaAc.....	78
<b>Figura 4.16</b> - Gráfico comparativo das distâncias inter atômicas do NaAc hidratado e o íon acetato.....	79
<b>Figura 4.17</b> - Gráfico comparativo das distâncias inter atômicas do NaAc hidratado e do NaAc isolado.....	80

- Figura 4.18** – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos Na1 e O2 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.....81
- Figura 4.19** – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos Na1 e O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.....82
- Figura 4.20** – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos O2 e C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.....83
- Figura 4.21** – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos O3 e C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.....84
- Figura 4.22** – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos C80 e C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.....84
- Figura 4.23** – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos C80 e H82 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.....85
- Figura 4.24** – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos C80 e C83 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.....86

**Figura 4.25** – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos C80 e H84 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.....86

**Figura 4.26** – Diferença entre as distâncias médias *versus* tempo entre os átomos Na1 e O3 e Na1 e O2 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....87

**Figura 4.27** - Variações da função de distribuição *versus* distância média dos átomos Na1 e O2 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....88

**Figura 4.28** - Variações da função de distribuição *versus* distância média dos átomos Na1 e O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....89

**Figura 4.29** - Variações da função de distribuição *versus* distância média dos átomos O2 e C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....90

**Figura 4.30** - Variações da função de distribuição *versus* distância média dos átomos O3 e C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....91

**Figura 4.31** - Variações da função de distribuição *versus* distância média dos átomos C80 e C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....92

<b>Figura 4.32</b> - Variações da função de distribuição versus distância média dos átomos C80 e H82 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....	93
<b>Figura 4.33</b> - Variações da função de distribuição versus distância média dos átomos C80 e H83 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....	94
<b>Figura 4.34</b> - Variações da função de distribuição versus distância média dos átomos C80 e C84 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....	95
<b>Figura 4.35</b> – Gráfico comparativo dos ângulos inter atômicos do ânion acetado DFT e por CP.....	97
<b>Figura 4.36</b> - Variação dos ângulos de ligação do ânion Ac <sup>-</sup> .....	98
<b>Figura 4.37</b> – Variação da função de distribuição <i>versus</i> ângulos do ânion Ac <sup>-</sup> .....	99
<b>Figura 4.38</b> - Gráfico comparativo dos ângulos inter atômicos do NaAc isolado e do ânion acetato.....	101
<b>Figura 4.39</b> - Gráfico comparativo dos ângulos inter atômicos do NaAc hidratado e do ânion acetato.....	102
<b>Figura 4.40</b> - Variação dos ângulos de ligação do NaAc.....	103
<b>Figura 4.41</b> - Variação da função de distribuição <i>versus</i> ângulos do NaAc...	104
<b>Figura 4.42</b> - Gráfico comparativo dos ângulos inter atômicos do NaAc hidratado e do NaAc isolado.....	106

- Figura 4.43** - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos O2-Na1-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a Tabela 7.....107
- Figura 4.44** - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos O2-Na1-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a Tabela .....108
- Figura 4.45** - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos C81-O2-Na1 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a Tabela 7.....109
- Figura 4.46** - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos O2-C81-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a Tabela 7.....110
- Figura 4.47** - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos C80-C81-O2 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a Tabela 7.....111
- Figura 4.48** - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos C80-C81-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a Tabela 7.....112
- Figura 4.49** - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos H82-C80-C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a Tabela 7.....113

- Figura 4.50** - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos H83-C80-C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a Tabela 7.....114
- Figura 4.51** - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos H84-C80-C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a Tabela 7.....115
- Figura 4.52** - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos H82-C80-H83 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a Tabela 7.....116
- Figura 4.53** - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos H82-C80-H84 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a Tabela 7.....117
- Figura 4.54** - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos H83-C80-H84 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a Tabela 7.....118
- Figura 4.55** - Variações da função de distribuição *versus* ângulo entre os átomos O2-Na1-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....119
- Figura 4.56** - Variações da função de distribuição *versus* ângulo entre os átomos C81-O3-Na1 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....120

- Figura 4.57** - Variações da função de distribuição *versus* ângulo entre os átomos C81-O2-Na1 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....121
- Figura 4.58** - Variações da função de distribuição *versus* ângulo entre os átomos O2-C81-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....122
- Figura 4.59** - Variações da função de distribuição *versus* ângulo entre os átomos C80-C81-O2 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....123
- Figura 4.60** - Variações da função de distribuição *versus* ângulo entre os átomos C80-C81-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....124
- Figura 4.61** - Variações da função de distribuição *versus* ângulo entre os átomos H82-C80-C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....125
- Figura 4.62** - Variações da função de distribuição *versus* ângulo entre os átomos H83-C80-C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....126
- Figura 4.63** - Variações da função de distribuição *versus* ângulo entre os átomos H84-C80-C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....127

- Figura 4.64** - Variações da função de distribuição *versus* ângulo entre os átomos H82-C80-H83 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....128
- Figura 4.65** - Variações da função de distribuição *versus* ângulo entre os átomos H82-C80-H84 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....129
- Figura 4.66** - Variações da função de distribuição *versus* ângulo entre os átomos H83-C80-H84 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.....130
- Figura 4.67** – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo C80.....131
- Figura 4.68** – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo C81.....132
- Figura 4.69** – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo Na1.....133
- Figura 4.70** – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo O2.....134
- Figura 4.71** – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo O3.....135
- Figura 4.72** – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo H82.....136

- Figura 4.73** – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo H83.....137
- Figura 4.74** – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo H84.....138
- Figura 4.75** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio C80-H do acetato de sódio.....139
- Figura 4.76** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio C80-O do acetato de sódio.....140
- Figura 4.77** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio C81-H do acetato de sódio.....141
- Figura 4.78** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio C81-O do acetato de sódio.....142
- Figura 4.79** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio Na1-H do acetato de sódio.....143
- Figura 4.80** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio Na1-O do acetato de sódio.....144
- Figura 4.81** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio O2-H do acetato de sódio.....145

- Figura 4.82** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio O2-O do acetato de sódio.....146
- Figura 4.83** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio O3-H do acetato de sódio.....147
- Figura 4.84** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio O3-O do acetato de sódio.....148
- Figura 4.85** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio H82-H do acetato de sódio.....149
- Figura 4.86** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio H82-O do acetato de sódio.....150
- Figura 4.87** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio H83-H do acetato de sódio.....151
- Figura 4.88** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio H83-O do acetato de sódio.....152
- Figura 4.89** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio H84-H do acetato de sódio.....153
- Figura 4.90** – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio H84-O do acetato de sódio.....154
- Figura 4.91** – Gráfico da Energia Livre (kcal/mol) *versus* Distância entre os átomos C1 e C2.....155

- Figura 4.92** – Gráfico da Energia Livre (kcal/mol) *versus* Distância entre os átomos C1 e O3.....156
- Figura 4.93** – Gráfico da Energia Livre (kcal/mol) *versus* Distância entre os átomos C1 e O4.....157
- Figura 4.94** – Gráfico da Energia Livre (kcal/mol) *versus* Distância entre os átomos C2 e H6.....158
- Figura 4.95** – Gráfico da Energia Livre (kcal/mol) *versus* Distância entre os átomos C2 e H5.....159
- Figura 4.96** – Gráfico da Energia Livre (kcal/mol) *versus* Distância entre os átomos C2 e H7.....160

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Parâmetros usados na simulação dos sistemas (I)  $\text{Ac}^-$ , (II) NaAc isolado e (III) NaAc hidratado.....64
- Tabela 2** - Valores médios dos comprimentos de ligação do ânion  $\text{Ac}^-$ , com os respectivos desvios padrões. A diferença, em valores absolutos, refere-se à comparação entre o íon acetato calculado e DFT.....72
- Tabela 3** - Valores médios dos comprimentos de ligação do NaAc isolado, com os respectivos desvios padrões.....75
- Tabela 4** - Valores médios dos comprimentos de ligação do NaAc hidratado, com os respectivos desvios padrões.....78
- Tabela 5** - Valores médios dos ângulos inter atômicos do ânion  $\text{Ac}^-$ , com seus respectivos desvios padrões. A diferença, em valores absolutos, refere-se à comparação entre o ânion acetato calculado e DFT.....96
- Tabela 6** - Valores médios dos ângulos inter atômicos do NaAc isolado, com seus respectivos desvios padrões.....100
- Tabela 7** - Valores médios dos ângulos inter atômicos do NaAc hidratado, com seus respectivos desvios padrões.....105

## LISTA DE ABREVIATURAS

ADH – Álcool Des-Hidrogenase.

AIMD – *Ab Initio Molecular Dynamics*.

ALDH – Aldeído Des-Hidrogenase.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

DM – Dinâmica Molecular.

CAS RN – *Chemical Abstracts Service Registry Number*, uma divisão da *Chemical American Society*.

CP - *Car-Parrinello*.

CPMD - *Car-Parrinello Molecular Dynamics*.

CTMD – *Constant Temperature Molecular Dynamics*.

DFT – *Density Functional Theory*.

DMC – Dinâmica Molecular Clássica.

DMCP – Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.

FDRP – Função de Distribuição Radial de Pares.

GGA - *Generalized Gradient Approximation*.

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*.

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*.

LDA - *Local Density Approximation*.

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

MM – *Molecular Mechanical*.

MSDS – *Material Safety Data Sheet*.

MS – Ministério da Saúde.

NFPA – *National Fire Protection Association*.

NMR – *Nuclear Magnetic Resonance*.

NVE – Número de partículas, Volume e Energia (*microcanonical ensemble*).

NVT – Número de partículas, Volume e Temperatura (*canonical ensemble*).

QE - *Quantum Espresso*.

QM – *Quantum Mechanical*.

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada.

TMR – Tempo Médio de Residência.

## RESUMO

O acetato de sódio é um sal cristalino incolor de fórmula molecular  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Apresenta-se normalmente nas formas anídrica ou tri hidratada. Ambas são solúveis em água. Tem grande importância nas indústrias de alimentos, farmacêutica e têxtil. Usa-se o modelo de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello (CPMD) nos cálculos com o pacote Quantum ESPRESSO. A utilização do procedimento CPMD tem como objetivo resolver simultaneamente as equações de movimentos para as coordenadas nucleares como para os orbitais de Kohn-Sham, os quais descrevem os estados eletrônicos do sistema. Na prática, o procedimento computacional começa com uma minimização inicial padrão dos orbitais de Kohn-Sham e, após as convergências dos orbitais, a dinâmica fictícia dos orbitais mantém a função de onda do sistema perto da superfície da Born-Oppenheimer para cada nova configuração iônica. Com os cálculos de dinâmica, observou-se uma separação adiabática entre os níveis de energia iônica e eletrônica. Foi feita uma análise geométrica das ligações e ângulos nas interações atômicas e comparações dos resultados com dados da literatura e verificou-se excelente concordância. Os resultados da simulação da Dinâmica Molecular de Car-Parrinello no estudo do acetato de sódio em solução aquosa mostram que a hidratação modifica os parâmetros geométricos deste sal.

**PALAVRAS-CHAVE:** Acetato de sódio, CPMD, Hidratação, Solubilidade.

## ABSTRACT

Sodium acetate is a colorless crystalline salt  $\text{CH}_3\text{COONa}$  molecular formula. It is referred to in anhydrous forms or tri hydrated. Both are soluble in water. It has great importance in the food, pharmaceutical and textile industries. It uses molecular dynamics model of Car-Parrinello (CPMD) in the calculations with Quantum ESPRESSO package. The use of CPMD procedure aims to solve simultaneously the equations of motion for the nuclear coordinates as to the orbital Kohn-Sham, which describe the electronic states of the system. In practice, the computing procedure starts with an initial default minimizing Kohn-Sham orbital and after the convergence of orbital, the fictitious orbital dynamics of the system keeps wave function near the surface of Born-Oppenheimer for each new configuration ionic. With dynamic calculations, there was an adiabatic separation between the levels of ion energy and electronics. It was made a geometrical analysis of the bonds and angles in atomic interactions and comparisons of the results with the literature and found excellent agreement. The results of molecular dynamics simulation of the Car-Parrinello in sodium acetate aqueous solution in the study show that hydration alters the geometric parameters of this salt.

**KEYWORDS:** Sodium acetate, CPMD, Hydration, Solubility.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	1
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	13
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	14
<b>RESUMO</b> .....	16
<b>ABSTRACT</b> .....	17
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>CAPÍTULO 2 - DINÂMICA MOLECULAR</b> .....	29
2.1 <i>Ensemble</i> NVE.....	30
2.2 Ensemble NVT.....	32
2.3 A Equação de Schrödinger.....	37
2.4 A aproximação de Born-Oppenheimer.....	41
2.5 A Aproximação de Hartree-Fock.....	42
2.6 Teoria do Funcional da Densidade.....	44
2.7 Dinâmica Molecular de Car-Parrinello.....	48
2.8 Função de Distribuição Radial de Pares.....	58
2.9 Tempo Médio de Residência.....	60
2.10 Cálculos da Energia Livre.....	60
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA COMPUTACIONAL</b> .....	62
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	65

4.1 Controle da Temperatura .....	65
4.2 Controle da Adiabaticidade.....	67
4.3 Parâmetros Geométricos .....	69
4.4 FDRP.....	130
4.5 TMR.....	137
4.6 Energia Livre de Helmholtz.....	153
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO .....</b>	<b>160</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>161</b>

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como objeto de estudo o Acetato de Sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) através da simulação da Dinâmica de Car-Parrinello.

A escolha dessa molécula deve-se à sua grande importância nas indústrias têxtil, farmacêutica e de alimentos, dentre outras.

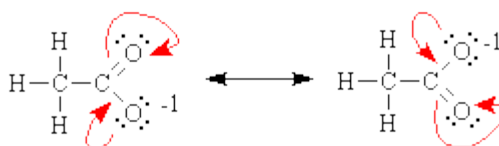
Esse assunto é apresentado inicialmente focando o acetato como ânion, depois o acetato de sódio e o acetato de sódio hidratado e suas características físico-químicas. Em seguida trata-se da Dinâmica Molecular e o formalismo de Car-Parrinello. Posteriormente, apresentam-se os resultados, comparações e discussões em forma de tabelas e gráficos da molécula estudada. Finalmente, apresentam-se as referências bibliográficas.

O acetato ou etanoato (IUPAC) é um ânion. É escrito com a fórmula química  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ . A combinação do íon de etilo e um íon catiônico formam moléculas neutras chamadas "acetatos". O acetato de hidrogênio, ou ácido acético, com os correspondentes sais, ésteres, e o ânion poliatômico  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , ou  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , é a mais simples dessas moléculas.

O grupo  $\text{COO}^-$  é denominado carboxilato. O íon resultante é tipicamente nomeado com o sufixo *-ato*, tal o ânion acetato,  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^-$ , que é a base conjugada do ácido acético formado pela desprotonação do ácido acético (Equação 1.1):



Figura 1.1 – Estruturas ressonantes do íon acetato.



Os elétrons no íon acetato estão localizados em dois arranjos diferentes (Figura 1.1). Ambas as estruturas contêm uma ligação C = O, que se espera que seja mais curta e mais forte, e uma ligação C – O. Experimentalmente, ambas as ligações CO parecem ter o mesmo comprimento, e estão, aproximadamente, a meio caminho entre o comprimento esperado para uma ligação simples, CO e uma dupla ligação, C = O. A explicação para essa estrutura ressonante é que esta molécula gasta aproximadamente 50% do seu tempo em cada uma das duas formas de ressonância possíveis (a seta dupla indica ressonância).

São produzidos anualmente na indústria, 5 bilhões de quilogramas de ácido acético, das quais uma boa parte é utilizada na produção de acetatos, que têm a forma de polímeros. O acetato é o bloco de construção mais comum para a biossíntese (fenômeno que ocorre normalmente dentro de organismos vivos e é uma parte vital do metabolismo, em que são produzidos compostos químicos complexos, como proteínas e ácidos nucleicos a partir de reagentes mais simples, geralmente catalisados por enzimas). Os ácidos graxos são produzidos ligando os dois átomos de carbono a partir do acetato de um ácido graxo em crescimento.

Nos sais orgânicos utiliza-se a nomenclatura: o termo acetato ou etanoato e o nome do metal ligado a ele. Exemplo:  $[\text{CH}_3\text{COO}]^- [\text{Na}]^+$ , acetato de sódio ou etanoato de sódio.

O nome oficial do acetato é etanoato, mas o nome indicado pela IUPAC continua sendo o nome comum, acetato.

Antes da descoberta do actínio, a abreviatura do íon acetato era "Ac". A fórmula do acetato de sódio era "NaAc". Para evitar esta confusão prefere-se formular o acetato de sódio como "CH<sub>3</sub>COONa" ou "NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>". (R-9.1)

O acetato de sódio, é um composto cristalino incolor (Figura 1.2), de fórmula  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , de massa molar de  $82,0338 \text{ g/mol}^1$ . Apresenta-se normalmente na forma de sal anidro ou trihidratado. Ambas as formas são solúveis em água e em éter e ligeiramente solúveis em etanol. Às vezes é chamado de sal de sódio. Seu número CAS é 127-09-3 (anidro) e 6131-90-4 (trihidratado). Tem aparência de pó branco (Figura 1.4) deliquescente (substância hidratada que absorve água porque a pressão de vapor da água na substância é menor que a pressão de vapor da água no ar). Tem densidade  $1,52 \text{ g/cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ , anidro) e  $1,42 \text{ g/cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ , trihidratado). Ponto de fusão  $324^\circ\text{C}$  (anidro). Solubilidade em água:  $365 \text{ g/L}$  a  $20^\circ\text{C}$ . Basicidade 9,25. Estrutura cristalina: monoclinico – caracteriza-se por três eixos cristalográficos de comprimentos diferentes (Figura 1.3). Conforme a MSDS apresenta como riscos externos associados, irritação. Seu NFPA 704 é branco sem número (não apresenta riscos específicos), azul 1 (exposição causa irritação), amarelo 0 (estável, quanto a reatividade química) e vermelho 1 (inflamável acima  $93,3^\circ\text{C}$ ) (Figura 1.4). Apresenta ponto de fulgor (menor temperatura na qual um combustível liberta vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor e que não é suficiente para que a combustão seja mantida)  $250^\circ\text{C}$  e temperatura de auto-ignição (temperatura mínima em que ocorre uma combustão, independente de uma fonte de ignição, como uma chama ou faísca, quando o simples contato do combustível, em vapor, por exemplo, com o comburente já é o suficiente para estabelecer a reação)  $607^\circ\text{C}$ . (CAS RN 127-09-3)

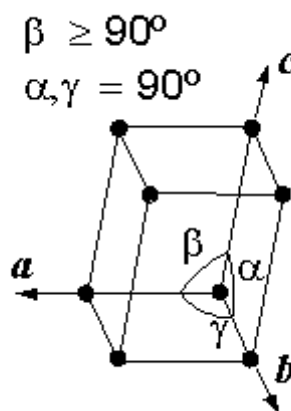
---

<sup>1</sup> NIST – *National Institute of Standards and Technology*, agência do Departamento de Comércio dos EUA.

Figura 1.2 - Um cristal de acetato de sódio tri-hidratado (comprimento de 1,7 centímetro).



Figura 1.3 - Relação entre os eixos no sistema monoclinico.



Hábito é a aparência externa geral de um determinado mineral (forma de ocorrência do cristal). Forma em cristalografia significa um conjunto de faces do cristal, com relações de simetria bem estabelecidas.

Figura 1.4 – Embalagem de 1 kg de acetato de sódio.

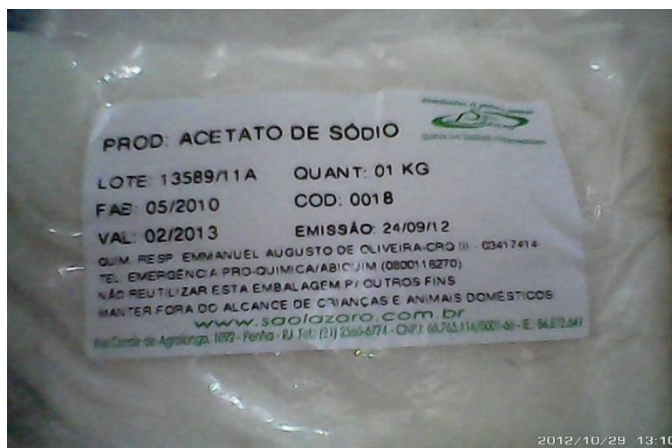


Figura 1.5 - O "diamante do perigo" ou "diagrama de Hommel" como definido pela NFPA 704.



O acetato de sódio é usado na indústria têxtil para neutralizar correntes de rejeitos contendo ácido sulfúrico, e como um fotorresistente quando usa-se corantes à anilina. Também é um agente de decapagem em curtimento ao cromo, e auxilia a retardar vulcanização de cloropreno em produção de borracha sintética.

O acetato de sódio é um sal de uma base forte e de um ácido fraco. Como uma base conjugada de um ácido fraco, uma solução de acetato de sódio e ácido acético podem atuar como um tampão para manter um pH relativamente constante, sendo usado na formulação de tampões para controle de pH em

muitas aplicações de laboratório. Isto é especialmente útil em aplicações bioquímicas onde as reações são dependentes do pH. (THOMPSON, 2004)

É adicionado para o controle do pH dos alimentos durante as várias etapas de seu processamento, no item de consumo final, como um conservante, regulador de acidez e reforçador de sabor. É usado na forma de diacetato de sódio — um complexo 1:1 de acetato de sódio e ácido acético, com o número E262 – subgrupo acetatos (etanoatos) intervalo 260-269; grupo conservantes intervalo 200-299. Um frequente uso desta forma é em batatas *chips* sal e vinagre nos EUA. Muitas marcas estadunidenses, incluindo o fabricante nacional Frito-Lay, dizem batatas *chips* (lasca, cavaco) flavorizadas (acrescidas de sabor) com "sal e vinagre", quando usam esta substância química, com lactose e menores porcentagens de outras substâncias, em vez de verdadeiros sal e vinagre na preparação. (RDC ANVISA/MS, 2002)

É muito usado em eletro galvanização (banho eletrolítico, processo em que uma superfície é revestida com uma camada fina de metal através de uma corrente elétrica), em tinturaria, em fotografia, em sabões, em fórmulas farmacêuticas de diuréticos e expectorantes.

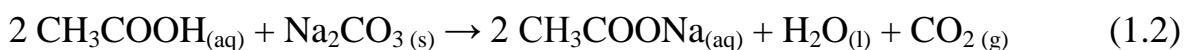
É usado na produção de plásticos como um retardador de elastômeros (borrachas). A indústria do petróleo o aplica como um agente tamponador (agente que ajusta e estabiliza o pH de uma solução) na produção de petróleo, lama de perfuração e fluidos de conclusão de poços.

É adicionado na avicultura à água potável para as galinhas para ajudar a evitar doenças associadas com o superaquecimento e desidratação.

É usado em bolsas plásticas seladas, contendo uma solução supersaturada de acetato de sódio em água e um pequeno disco metálico. Com a flexão do disco, ocorre a cristalização do acetato de sódio, com conseqüente evolução de calor. Portanto, é um processo altamente exotérmico, com aplicação em compressas quentes. Para que o sólido

cristalizado se dissolva de novo, basta aquecer a bolsa contendo o acetato de sódio cristalizado em água fervente por aproximadamente 10 minutos.

Por ser um produto químico barato, geralmente é comprado em vez de ser sintetizado. Pode ser produzido em um experimento de laboratório pelas reações de ácido acético em solução aquosa com carbonato de sódio, conforme a equação química (Equação 1.1); de ácido acético em solução aquosa com bicarbonato de sódio, conforme a equação química (1.2), produzindo acetato de sódio aquoso, água e dióxido de carbono; e de ácido acético em solução aquosa com hidróxido de sódio, conforme a equação química (1.3), produzindo acetato de sódio aquoso e água.

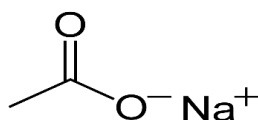


Alguns dados relativos às questões de segurança com o acetato de sódio: altamente comburentes; baixo risco de explosão (é possível a explosão das partículas finamente dispersas no ar em concentrações suficientes, e na presença de uma fonte de ignição); baixo risco de desastre; gases tóxicos e irritantes podem ser gerados por decomposição térmica ou combustão durante um incêndio e para combatê-lo deve-se usar pó químico seco, água pulverizada, gás carbônico ou espuma; é incompatível com agentes oxidantes fortes, pois misturas explosivas podem ser formadas com flúor ou nitrito de potássio, gerando como produtos perigosos da decomposição o monóxido e o dióxido de carbono e vapores tóxicos de óxido de sódio; reações perigosas ocorrem com ácidos fortes mas de baixo risco; quando inalado pode causar irritação nas vias respiratórias provocando tosse, coceira na garganta, dificuldade de respirar e

dor no peito, deve-se remover a vítima para um local arejado e repousar; em contato com a pele e com os olhos pode causar irritação, vermelhidão e dor, deve-se lavar imediatamente com muita água por, pelo menos, 15 minutos (olhos) e sabão até que toda a substância seja removida (pele); ingestão em grandes doses podem produzir dores abdominais, náuseas e vômitos, se a vítima estiver consciente, beber de 2 a 4 copos de água ou leite e chamar auxílio médico; em casos de vazamentos, contê-los, ventilar o local e recolher as camadas superiores para a embalagem de origem, se não tiver havido contaminação; deve ser acondicionado em frascos de plástico próprios, fechados e devidamente etiquetados, mantidos em lugar fresco, seco, bem ventilado e separado de ácidos fortes; finalmente, reiterando, deve-se evitar contato com os olhos, a pele e as roupas; lavar-se bem após o manuseio.

Na Figura 1.6 está representada a fórmula estrutural condensada linear do acetato de sódio. Os átomos estão ligados entre si por meio de traços que apresentam os pares de elétrons compartilhados na ligação química. Os carbonos e os hidrogênios ligados a eles ficam subentendidos. Cada extremidade da linha é um carbono com seus hidrogênios, se houver.

Figura 1.6 - Fórmula estrutural condensada linear do acetato de sódio.



Na Figura 1.7 está representada a fórmula estrutural bi dentada condensada linear do acetato de sódio. E na Figura 1.8 está representada a fórmula estrutural espacial bi dentada do acetato de sódio.

Figura 1.7 - Fórmula estrutural bi dentada condensada linear do acetato de sódio.

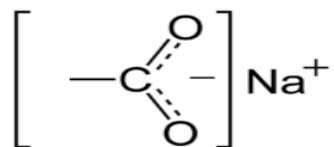
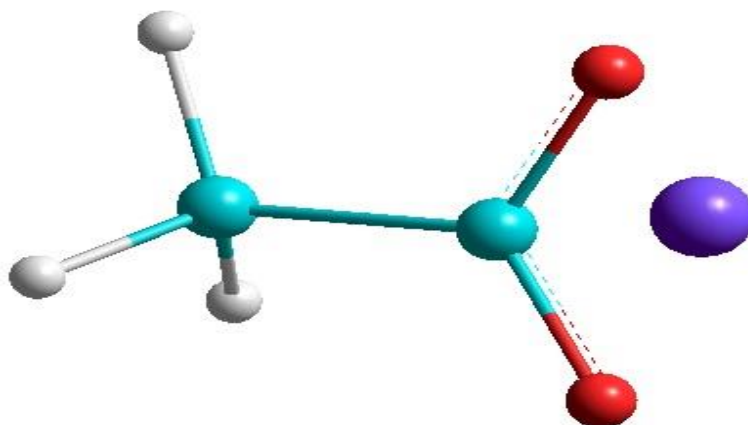


Figura 1.8 – Fórmula estrutural espacial bi dentada do acetato de sódio.



## CAPÍTULO 2 - DINÂMICA MOLECULAR

Dinâmica Molecular (DM) é a simulação computacional de movimentos físicos de átomos e moléculas que podem interagir por um período de tempo, dando uma visão do movimento dos átomos. Inicialmente, são determinadas as trajetórias de átomos e moléculas numericamente, resolvendo as equações de Newton de movimento para um sistema de partículas em interação, onde as forças entre as partículas e a energia potencial são definidas por campos de forças da Mecânica Molecular. O método foi originalmente concebido em Física Teórica no final da década de 1950, mas é aplicado hoje principalmente em Físico-Química, ciência dos materiais e a modelagem de biomoléculas.

A partir da Física Teórica, o método de DM ganhou popularidade em ciência dos materiais e desde a década de 1970 também em Bioquímica e Biofísica. A DM é freqüentemente usada para refinar estruturas tridimensionais de proteínas e outras macromoléculas com base nas realizações experimentais de espectroscopia de raios X ou NMR. Em Física, a DM é usada para examinar a dinâmica dos fenômenos de nível atômico que não podem ser observados diretamente. (AGUIAR et al., 2009)

Devido os sistemas moleculares consistirem de um grande número de partículas, é impossível encontrar as propriedades de tais sistemas complexos analiticamente. A simulação de DM contorna este problema usando métodos numéricos. No entanto, simulações de DM longas são matematicamente mal-condicionados, gerando erros cumulativos na integração numérica que podem ser minimizados com a seleção apropriada dos algoritmos e parâmetros, mas não eliminar completamente.

Em Física, a hipótese de ergodicidade estabelece que, todos os microestados acessíveis são igualmente prováveis ao longo de um período de tempo prolongado.

Em Matemática, a teoria ergódica trabalha sobre sistemas dinâmicos de acordo com a linguagem da teoria da medida.

Para sistemas que obedecem a hipótese ergódica, a evolução de uma simulação de dinâmica molecular única pode ser usada para determinar as propriedades termodinâmicas macroscópicas do sistema: as médias de tempo de um sistema ergódico correspondem às médias do conjunto microcanônico. A palavra ‘ergódico’ foi criada por Ludwig Boltzmann, um dos fundadores da Mecânica Estatística. A sua etimologia provém das raízes gregas: *ergon* = trabalho e *hodos* = caminho. A DM também foi denominada "mecânica estatística por números" e "Visão de Laplace da mecânica newtoniana" por prever o futuro pela animação das forças da natureza permitindo a introspecção do movimento molecular em escala atômica.

O projeto de uma simulação de dinâmica molecular deve contabilizar o poder computacional disponível. O tamanho da simulação ( $n$  = número de partículas), iteração e tempo de duração total deve ser escolhido de modo que o cálculo possa terminar dentro de um prazo razoável. No entanto, as simulações deveriam ser longas o suficiente para serem relevantes para as escalas de tempo dos processos naturais estudados. Para tirar conclusões estatisticamente válidas a partir de simulações, o intervalo de tempo simulado deve coincidir com a cinética do processo natural.

## **2.1 ENSEMBLE NVE**

No conjunto microcanônico (*ensemble NVE*), leva-se em conta o número de partículas ( $N$ ), de volume ( $V$ ) e de energia ( $E$ ). Corresponde a um processo adiabático (sem troca de calor). A trajetória da Dinâmica Molecular microcanônica pode ser vista como uma troca de energia potencial e cinética, com energia total a ser conservada. Para um sistema de  $N$  partículas

com coordenadas  $x$  e velocidades  $v$ , tem-se a seguinte equação diferencial de primeira ordem escrita na notação de Newton,

$$\mathbf{F}(x) = -\nabla U(x) = m\ddot{\mathbf{x}}(t). \quad (2.1)$$

A função de energia potencial  $U(x)$  do sistema é uma função das coordenadas da partícula  $X$ . É referido simplesmente como o "potencial" em Física, ou o "campo de força" em Química. A força  $F$  atuando em cada partícula no sistema pode ser calculada como o gradiente negativo de  $U(x)$ .

Para cada iteração, a posição  $x$  e a velocidade  $v$  de cada partícula podem ser integrados com um método simplético, como Verlet. A evolução temporal de  $x$  é chamada de trajetória. Dadas as posições iniciais (por exemplo, a partir do conhecimento teórico) e velocidades, podemos calcular todas as futuras (ou passadas) posições e velocidades. Integradores Simpléticos são projetados para a solução numérica de equações de Hamilton,

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad (2.2)$$

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (2.3)$$

onde  $q$  denota coordenada da posição,  $p$  coordenada do momento, e  $H$  é o Hamiltoniano. O conjunto de coordenadas de posição e momento  $(q, p)$  são chamados de coordenadas canônicas.

A evolução temporal das equações de Hamilton é um simpletomorfismo, o que significa que conserva a dualidade simplética  $dp \wedge dq$  (produto exterior de dois vetores). Um esquema numérico é um integrador simplético se ele também conserva essa dualidade.

Há uma certa confusão no significado de temperatura na DM. Comumente tem-se experiência com temperaturas macroscópicas, que envolvem um grande número de partículas. Mas a temperatura é uma quantidade estatística. Se houver um número suficiente de átomos, a temperatura estatística pode ser calculada a partir da temperatura instantânea ( $T$  em K), que é encontrada pela equação da energia cinética (Equação 2.4) do sistema,

$$E_c = \frac{nk_B T}{2} \quad (2.4)$$

onde  $n$  é o número de graus de liberdade do sistema e  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K é a constante de Boltzmann e  $E_c$  em J. (NOSÉ, 1984)

## 2.2 ENSEMBLE NVT

No conjunto canônico (*NVT ensemble*) o número de partículas (N), o volume (V) e de temperatura (T) são conservados. É também chamado às vezes de Dinâmica Molecular de temperatura constante (CTMD). No NVT, a energia dos processos endotérmicos e exotérmicos é trocada com um termostato.

Uma variedade de métodos termostáticos está disponível para adicionar e remover energia dos limites de um sistema de DM de uma forma mais ou menos realista, aproximando o conjunto canônico. Alguns métodos para controlar a temperatura incluem o reescalamiento (*rescaling*) de velocidade e o termostato Nosé-Hoover, dentre outros. (NOSÉ, 1986; HOOVER, 1985)

### 2.2.1 Potenciais em simulações de Dinâmica Molecular

A simulação de DM requer a definição de uma função potencial ou uma descrição dos termos pelos quais as partículas na simulação irão interagir. Em Química e Biologia isso é normalmente considerado como um campo de força. Potenciais podem ser definidos em vários níveis de precisão física; aqueles mais comumente usados em química são baseados em mecânica molecular e envolvem um tratamento clássico de interações entre partículas que podem reproduzir mudanças estruturais e conformacionais, mas geralmente não podem reproduzir reações químicas. (PARR, 1990)

A redução de uma descrição totalmente quântica para um potencial clássico envolve duas aproximações principais. A primeira delas é a aproximação de Born-Oppenheimer, que afirma que a dinâmica de elétrons é tão rápida que eles podem ser considerados uma nuvem de carga para reagir instantaneamente ao movimento de seus núcleos. Como consequência, eles podem ser tratados separadamente. A segunda trata os núcleos, que são muito mais pesados do que elétrons, como partículas de pontos que seguem a Dinâmica Clássica newtoniana. Na Dinâmica Molecular Clássica o efeito dos elétrons é aproximadamente uma única superfície potencial de energia, geralmente representando o estado fundamental. (PARR, 1990)

Quando são necessários níveis mais refinados de detalhes, os potenciais baseados em Mecânica Quântica são usados; algumas técnicas tentam criar potenciais híbridos clássicos/quânticos onde a maior parte do sistema é tratada classicamente, mas uma pequena região é tratada como um sistema quântico, geralmente passando por uma transformação química. (HAILE, 2001)

### 2.2.2 Potenciais empíricos

A maioria dos campos de força em química são empíricos e consistem de um somatório de forças associadas as ligações químicas, ângulos de ligação, diedros de ligação e forças de não-ligação associadas com forças de van der Waals e carga eletrostática. Potenciais empíricos representam efeitos de mecânica quântica de forma limitada através de aproximações funcionais *ad-hoc*<sup>2</sup>. Estes potenciais contém parâmetros livres, como carga atômica, parâmetros de van der Waals, parâmetros que refletem as estimativas de raio atômico e equilíbrio do comprimento de ligação, ângulo e diedro; estes são obtidos através do ajuste de cálculos eletrônicos detalhados (simulações de química quântica) ou propriedades físicas experimentais, tais como constantes elásticas, parâmetros de rede e medições espectroscópicas. (SCHLICK, 2002)

### 2.2.3 Potenciais do par contra potenciais de muitos corpos

As funções que representam os potenciais de energia não-ligados são formuladas como uma soma das interações entre as partículas do sistema. A escolha mais simples, empregada em muitos campos de força conhecidos (física), é o "potencial par", em que a energia potencial total pode ser calculada a partir da soma das contribuições de energia entre pares de átomos. Um exemplo de tal potencial par é o não-ligado potencial de Lennard-Jones (também conhecido como o potencial de 6-12), utilizado para o cálculo de van der Waals.

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.5)$$

---

<sup>2</sup> *ad hoc* é uma expressão latina cuja tradução literal é "para isto" ou "para esta finalidade".

onde  $\epsilon$  é a profundidade do potencial,  $\sigma$  é a distância (finita) na qual o potencial entre partículas é zero e  $r$  é a distância entre partículas.

Estes parâmetros podem ser ajustados para reproduzir dados experimentais ou podem ser deduzidos de resultados muito precisos de cálculos de química quântica. (LENNARD-JONES, 1931)

Outro exemplo é o modelo (iônico) de Born. No segundo membro da equação (2.6), o primeiro termo representa a lei de Coulomb para um par de íons, o segundo termo representa a repulsão de curto alcance explicado pelo princípio de exclusão de Pauli e o termo final representa a interação de dispersão. Normalmente, uma simulação inclui apenas o termo dipolar.

$$U_{ij}(r_{ij}) = \sum \frac{z_i z_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} + \sum A_l \exp \frac{-r_{ij}}{p_l} + \sum C_l r_{ij}^{-n_l} + \dots \quad (2.6)$$

Em potenciais de muitos corpos, a energia potencial inclui os efeitos de três ou mais partículas que interagem umas com as outras. (LEACH, 2001)

### 2.2.4 Potenciais em métodos *ab initio*<sup>3</sup>

Na dinâmica molecular clássica, uma única energia potencial de superfície (geralmente o estado fundamental) é representada no campo de força. Esta é uma consequência da aproximação de Born-Oppenheimer. Em estados excitados, reações químicas ou quando uma representação mais precisa é necessária, o comportamento eletrônico pode ser obtido a partir dos primeiros princípios usando um método de Mecânica Quântica, tais como a teoria do funcional da densidade (DFT). Isso é conhecido como *Ab Initio Molecular Dynamics* (AIMD). O custo computacional destas simulações é muito maior do

---

<sup>3</sup> *ab initio* é uma expressão latina que significa “desde o princípio”.

que a dinâmica molecular clássica. Isto implica que AIMD é limitado a sistemas menores e períodos menores de tempo. (MARTIN, 2004)

Os métodos *Ab Initio* de Mecânica Quântica podem ser usados para calcular a energia potencial de um sistema em tempo real, conforme necessário para conformações em uma trajetória. Cálculos *ab initio* produzem uma vasta quantidade de informações que não estão disponíveis a partir de métodos empíricos, tais como a densidade de estados eletrônicos ou outras propriedades eletrônicas. Uma vantagem significativa do uso de métodos *ab initio* é a capacidade de estudar as reações que envolvem a quebra ou formação de ligações covalentes, que correspondem a vários estados eletrônicos. O método *ab initio* mais simples para o cálculo de estruturas eletrônicas é o Hartree-Fock (HF), uma extensão da teoria do orbital molecular, na qual repulsão elétron-elétron associada não é considerada especificamente; apenas seu efeito médio é incluído no cálculo. (ALLEN; KARO, 1960)

### 2.2.5 Método híbrido

Os métodos QM (*Quantum Mechanics*) são muito poderosos. No entanto, eles são computacionalmente caros, enquanto os métodos MM (*Molecular Mechanics*) são rápidos, mas sofrem de várias limitações (exigem extensa parametrização; estimativas de energia obtidas não são muito precisas; não pode ser usado para simular reações onde as ligações covalentes são quebradas/formadas; e está limitado para fornecer detalhes precisos sobre o ambiente químico). Uma nova classe de método emergiu, combina os pontos positivos de QM (precisão) e cálculos de MM (velocidade). Esses métodos são conhecidos como mistos ou métodos de Mecânica Molecular e Mecânica Quântica híbrida (híbrido QM/MM), cuja vantagem mais importante é a velocidade. (PARR, et al., 1950)

Em implementações mais sofisticadas, os métodos de QM/MM existem para tratar os dois núcleos leves suscetíveis a efeitos quânticos (como hidrogênios) e estados eletrônicos. Isto permite a geração de funções de onda do hidrogênio (semelhante a funções de onda eletrônicas). Esta metodologia tem sido útil na investigação de fenômenos como o encapsulamento de hidrogênio. Um exemplo onde os métodos de QM/MM tem fornecido novas descobertas é o cálculo da transferência de hidreto da enzima desidrogenase do álcool (ADH) no fígado. Neste caso, o encapsulamento é importante para o hidrogênio, porque ele determina a taxa de reação. (MARCH, 1992)

## **2.3 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER**

A Química Teórica é considerada como a estrutura para os modelos aplicados no estudo dos fenômenos químicos, obtendo resultados quantitativos. A Química Computacional aplica-se ao estudo de propriedades físico-químicas, através de métodos matemáticos, que são automatizados com a implementação numérica em um computador. Quando os métodos da Química Teórica e a Computacional são utilizados juntos, aumenta o desenvolvimento de programas e esse avanço computacional alavanca o crescimento da Química Teórica.

Os métodos matemáticos utilizados não podem ser considerados numericamente exatos. Devido à dificuldade matemática em resolver equações algebricamente rigorosas são feitas aproximações que não comprometam o resultado de um cálculo teórico. Assim, apesar da Mecânica Quântica fornecer uma descrição correta do comportamento eletrônico de um sistema, a resolução das equações matemáticas é extremamente dependente de técnicas e aproximações matemáticas, sendo necessário utilizar modernos sistemas computacionais para diminuir as dificuldades dos cálculos. Quando a Mecânica

Quântica é aplicada a sistemas químicos ela recebe o nome de Química Quântica.

Dentre os novos conceitos, ideias e conhecimentos inseridos, talvez o mais importante de todos seja o fato de todas as informações estarem acopladas à uma única equação, conhecida como *Equação de Schrödinger* (ES), que é a base de estudos de Mecânica Quântica para a determinação precisa de propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Entretanto, não é possível obter a solução exata para qualquer molécula com mais de um elétron, ou seja, métodos de aproximação são usados.

Dessa maneira, faz-se necessário uma abordagem dessa teoria bem como as aproximações que a tornam uma importante ferramenta tecnológica.

Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (Viena-Erdberg, 12 de Agosto de 1887 — Viena, 4 de Janeiro de 1961) foi um físico teórico austríaco, famoso por suas contribuições à Mecânica Quântica, especialmente a Equação de Schrödinger (1925), pela qual recebeu o Nobel de Física em 1933.

A maior parte dos problemas relacionados à Química Quântica é resolvida através da Equação de Schrödinger independente do tempo e não relativística, proposta no ano de 1925. Ela descreve a evolução temporal do estado quântico de um sistema físico. Essa equação tem uma importância capital na teoria da mecânica quântica, e seu papel é similar ao da segunda Lei de Newton na Mecânica Clássica.

Cada estado instantâneo de um sistema é descrito por um vetor unitário no espaço de Hilbert complexo, aplicando a formulação matemática da Mecânica Quântica. Este vetor de estados possui as probabilidades para os resultados de todas as possíveis medições aplicadas ao sistema. Por exemplo, se o estado de um sistema varia no tempo então o vetor de estados é uma função do tempo. A equação de Schrödinger provê uma descrição quantitativa da taxa de variação deste vetor.

Os espaços de dimensão infinita  $\mathbb{C}^n$  são exemplos de espaço de Hilbert. Os elementos de espaço de Hilbert abstrato são chamados *vetores*. Em aplicações, eles são tipicamente sequências de números complexos ou funções. Em Mecânica Quântica, por exemplo, um sistema físico é descrito por um espaço de Hilbert complexo que contém os vetores de estado, que contém todas as informações do sistema e complexidades multifocais.

*Bra-ket* é uma notação padrão para descrever estados quânticos na teoria da mecânica quântica. Ela também é utilizada para denotar vetores e funcional linear abstratos na matemática pura. É assim chamada por ser o produto interno de dois estados denotados por um *bracket*,  $\langle\phi|\psi\rangle$ , consistindo de uma parte esquerda,  $\langle\phi|$ , denominada *bra*, e uma parte direita,  $|\psi\rangle$  denominada *ket*. A notação foi criada por Paul Dirac, e por isso é também conhecida como notação de Dirac. *Brackets* = colchetes. Aqui, usamos os colchetes angulares  $\langle\dots|\dots\rangle$ .

Usando a notação de Dirac, o vetor de estados é dado, num tempo  $t$  por  $|\psi(t)\rangle$ . A equação de Schrödinger é:

$$H(t)|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \quad (2.7)$$

Na equação,  $i$  é o número imaginário,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$  e o hamiltoniano  $H(t)$  é um operador auto-adjunto atuando no vetor de estados. O hamiltoniano representa a energia total do sistema. Assim como a força na segunda Lei de Newton, ele não é definido pela equação e deve ser determinado pelas propriedades físicas do sistema.

A Equação de Schrödinger Independente do Tempo pode ser escrita como

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (2.8)$$

em que  $\widehat{H}$  é o Operador Hamiltoniano.

A função de onda descrita na Equação (2.8) depende das coordenadas de todas as partículas que constituem o sistema, sendo assim, será dependente das coordenadas eletrônicas ( $\mathbf{r}$ ) e nucleares ( $\mathbf{R}$ ). Com a solução desta equação, pode-se estudar, teoricamente, a estrutura e diversas propriedades de um sistema molecular.

O operador hamiltoniano  $\widehat{H}$  atua nas coordenadas espaciais eletrônicas e nucleares, para um dado sistema eletrônico. Este operador é descrito como a soma das contribuições cinética e potencial do sistema:

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V} \quad (2.9)$$

Na Equação (2.9),  $\widehat{T}$  e  $\widehat{V}$  representam, respectivamente, os operadores da energia cinética e potencial dos núcleos e elétrons. O operador hamiltoniano para um sistema interagente de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos em unidades atômicas é dado por:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|}, \quad (2.10)$$

que é o hamiltoniano de um sistema de muitos corpos. Na equação (2.10) interpreta-se cada termo da seguinte forma: o primeiro é o operador energia cinética eletrônica, o segundo é o operador energia cinética dos núcleos, o terceiro é a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons, o quarto é a interação entre os núcleos e o quinto é a interação de Coulomb atrativa entre os elétrons e os núcleos atômicos.

O hamiltoniano (Equação 2.10) não contempla correções relativísticas para a massa e as interações spin-órbita. Assim pode-se resolver exatamente a

Equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio ou para sistemas de um elétron. Vários modelos e aproximações foram desenvolvidos para tornarem possível a resolução da Equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos. (SCHRÖDINGER, 1935)

Alguns métodos para a aproximação da equação de Schrödinger são: Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO), Aproximação de Hartree-Fock (HF).

## **2.4 A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPEINHEIMER**

Max Born, físico e matemático alemão e Julius Robert Oppenheimer, físico norte-americano, fizeram uma das aproximações fundamentais da Mecânica Quântica que é o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear, publicada em 1927.

A hipótese do modelo de Born-Oppenheimer é a de que os núcleos são muito mais pesados do que os elétrons, ou seja, os núcleos são praticamente fixos. Assim, o núcleo considera os elétrons como se estes fossem uma nuvem de carga, enquanto que os elétrons sentem os núcleos como se estes estivessem estáticos. É uma aproximação adiabática. Desta forma, os elétrons adaptam-se instantaneamente a qualquer posição dos núcleos. Com esse desacoplamento, torna-se possível a resolução de problemas de mais de dois corpos.

Em função desta aproximação pode-se considerar as seguintes consequências: despreza-se a energia cinética dos núcleos, faz-se a interação núcleo-núcleo uma constante, as posições dos núcleos definem um potencial externo para o movimento dos elétrons e o potencial elétron-núcleo passa a depender parametricamente das coordenadas nucleares.

Assim, tem-se o hamiltoniano eletrônico dado pela Equação 2.11:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - R_A|}, \quad (2.11)$$

onde o conjunto de coordenadas  $\{R_A\}$  tem que ser dado.

A equação de Schroedinger a ser resolvida passa a ser a Equação 2.12:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e, \quad (2.12)$$

onde  $\psi_e = \psi_e(r_1 \dots r_N)$  é a função de onda eletrônica. (BORN; OPPENHEIMER, 1927; SZABO; OSTLUND, 1996)

## 2.5 A APROXIMAÇÃO DE HARTREE-FOCK

Nas equações de Mecânica Quântica para férmions<sup>4</sup>, utiliza-se o método de Hartree-Fock (HF) que é uma forma aproximada conhecida como método de campo autoconsistente. Suas equações, baseadas em orbitais de uma partícula, são mais acessíveis computacionalmente que os métodos baseados em funções de onda de muitas partículas. Este esquema de cálculo é um procedimento iterativo para calcular a melhor solução monodeterminante à equação de Schrödinger independente do tempo, para moléculas isoladas, tanto em seu estado fundamental como em estados excitados. A interação de um único elétron em um problema de muitos corpos com o resto dos elétrons do sistema se aproxima a uma interação entre dois corpos (após aplicar a

---

<sup>4</sup> Férmion é uma partícula que tem *spin* semi-inteiro (em unidades de  $\hbar$ ) e obedece à estatística de Fermi-Dirac. Bóson é uma partícula que possui *spin* inteiro (em unidades de  $\hbar$ ) e obedece à estatística de Bose-Einstein. Todas as partículas elementares ou são férmions ou bósons. Exemplos de férmions: prótons, quarks, elétrons e neutrinos. Exemplos de bósons: fóton, glúon, o bóson de Higgs, e partículas compostas, como mésons e núcleos atômicos estáveis, como o hélio-4.

aproximação de Born-Oppenheimer). Desta forma, pode-se obter uma aproximação para a energia total da molécula. Como consequência, calcula-se a energia de troca, de forma exata, mas sem considerar o efeito da correlação eletrônica. (LEVINE, 1991)

Devido a anti-simetria da função de onda, deve-se considerar os efeitos de *spin*, incluindo nessa função uma coordenada de *spin*. A função de onda pode ser escrita na forma da Equação 2.13:

$$\psi(1, 2, \dots, N_{el}) = \phi_1(x_1, y_1, z_1, X_1)\phi_2(x_2, y_2, z_2, X_2)\dots\phi_{N_{el}}(x_{N_{el}}, y_{N_{el}}, z_{N_{el}}, X_{N_{el}}) \quad (2.13)$$

onde inclui as coordenadas espaciais e de *spin* e é denominada de funções *spin*-orbital.

Além disso, uma outra característica deve ser acrescentada às funções *spin*-orbital: quando dois elétrons trocam coordenadas, a função de onda deverá trocar o sinal, isto é, conforme a Equação 2.14:

$$\psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N_{el}) = -\psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N_{el}) \quad (2.14)$$

Reescrevendo o produto de orbitais moleculares como na Equação 2.15:

$$\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \prod_i^{N_{el}} \phi_i(\mathbf{r}_i)X_i \quad (2.15)$$

tem-se a aproximação conhecida como método de Hartree-Fock. E, toda função de onda que tem essa propriedade é denominada de função de onda anti-simétrica. (OLIVEIRA, 2008)

## 2.6 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Em meados de 1964, Hohenberg e Kohn publicaram os dois teoremas da Teoria da Funcional da Densidade (DFT), a qual se torna uma grande ferramenta utilizada no cálculo de estruturas eletrônicas, baseando-se na densidade eletrônica do sistema. (KOHN; SHAM, 1965)

Essa teoria é uma alternativa de solução para o problema do hamiltoniano de muitos corpos interagentes. A teoria do funcional da densidade promove a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  à variável chave na qual o cálculo de todos os outros observáveis pode ser baseado.

Para um sistema de  $N$  elétrons e  $\alpha$  núcleos, a equação de Schrödinger pode ser escrita como na Equação 2.16:

$$\left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.16)$$

O que garante que a densidade eletrônica pode exercer esse papel de variável fundamental são dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn. Eles formam a base teórica do DFT: O potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ ; e a energia do estado fundamental  $E_0[n]$  é mínima para a densidade  $n_0(\mathbf{r})$  exata.

Assim, o primeiro teorema garante que pode-se escrever a energia como um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental como na Equação 2.17:

$$E = E[n_0] \quad (2.17)$$

E o segundo garante que a energia do estado fundamental tem a propriedade do princípio variacional como na Equação 2.18:

$$E[n_0] < E[n] \quad (2.18)$$

Pode-se escrever a energia como um funcional da densidade eletrônica como na Equação 2.19:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V_{ext}[n], \quad (2.19)$$

onde  $T[n]$  é a energia cinética do sistema,  $U[n]$  é o termo de interação entre elétrons e  $V_{ext}[n]$  é a energia devido ao potencial externo gerado pelos núcleos. (CAPELLE, 2006)

Kohn e Sham propuseram escrever o funcional energia dentro do formalismo de partícula independente como na Equação 2.20:

$$E_{KS}[n] = T_0[n] + U_H[n] + V_{ext}[n] + V_{xc}[n] \quad (2.20)$$

onde  $T_0[n]$  é a energia cinética de um sistema não interagente de elétrons com densidade  $n$ ,  $U_H[n]$  é o termo de interação coulombiana média entre elétrons e  $V_{xc}[n]$  é o termo que contém a correção da energia cinética ( $T - T_0$ ) e da energia de Hartree ( $U - U_H$ ), e é chamado de energia de troca-correlação (*exchange correlation*). (HOHENBERG; KOHN, 1964)

Assim temos um formalismo de partícula independente que inclui os efeitos de interação de muitos corpos, sendo, portanto, formalmente exato.

Explicitando os termos do funcional energia tem-se a Equação 2.21:

$$E[n] = T_0[n] + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n] \quad (2.21)$$

Minimizando esse funcional em relação a densidade com o vínculo do número de partículas constante, obtém-se as equações que descrevem o estado do sistema, as equações de Kohn-Sham (Equações 2.22 e 2.23):

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}\right)\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.22)$$

onde,

$$V_{ef} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (2.23)$$

e  $\epsilon_i$  são os autovalores de Kohn-Sham e  $\psi_i$  as autofunções de Kohn-Sham.

Então minimizar o funcional energia em termos da densidade eletrônica é equivalente a resolver uma equação do tipo Schrödinger com um potencial efetivo  $V_{ef}$ .

Num sistema fictício de partículas independentes, a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  é escrita em termos dos orbitais de Kohn-Sham como na Equação 2.24:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Nota-se que o potencial efetivo de Kohn-Sham é um funcional da densidade,  $V_{ef} = V_{ef}[n]$ , conforme a Equação 2.23.

Assim, as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma auto-consistente, pois o potencial efetivo depende da densidade eletrônica que depende das autofunções de Kohn-Sham, conforme a Equação 2.22.

As equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas em um ciclo auto-consistente.

A DFT é uma teoria formalmente exata. A perda da correlação e da anti-simetria das funções de onda devido ao mapeamento por um sistema de partículas independentes, é considerada no termo da energia de troca-correlação como um funcional da densidade. A dependência desse termo com a densidade não é conhecida exatamente até agora. Por isso deve-se tratá-lo por meio de aproximações.

A aproximação mais simples é a *Local Density Approximation* (LDA) que expressa a energia de troca-correlação por elétron em um ponto  $r$  como aquela em um gás homogêneo que tenha a mesma densidade  $n(\mathbf{r})$  em  $\mathbf{r}$  conforme a Equação 2.25:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Essa aproximação funciona bem para sistemas cujas densidades eletrônicas não variam rapidamente dentro de uma região pequena.

Para os casos onde a densidade eletrônica varia no espaço de forma menos suave, inclui-se a dependência da primeira derivada espacial da densidade conforme a Equação 2.26:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3r \quad (2.26)$$

Essa é a chamada *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Onde a energia de troca-correlação por elétron é substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente da densidade. Com o termo do gradiente da

densidade eletrônica presente no funcional de troca-correlação espera-se que uma melhor descrição dos sistemas não homogêneos seja obtida.

A teoria DFT é formalmente exata dentro do formalismo de Kohn-Sham. Mas na prática devemos fazer aproximações.

O grau de precisão dos cálculos dependerá da qualidade das aproximações feitas nos funcionais da densidade. Sofisticados métodos computacionais nos levam hoje a obter um alto grau de confiabilidade dos resultados, por exemplo: Comprimentos de ligação em moléculas: erro médio menor que 0.001 nm; constantes de rede de sólidos: erro médio menor que 0.005 nm; energia total de moléculas: erro médio menor que 0.2 eV. (Para comparação: uma molécula de água tem energia total igual a 2081,1 eV).

## **2.7 DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO**

A DMCP foi proposta pelos pesquisadores italianos Roberto Car e Michele Parrinello (1985) e por isso, recebeu o nome de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello. (CAR; PARRINELLO, 1985)

Essa nova teoria foi apresentada para o estudo de dinâmica quântica, com o intuito de diminuir o custo computacional. A DMCP utiliza aproximações computacionais em sistemas cujas propriedades são determinadas pelos efeitos da superfície eletrônica no estado fundamental, as quais não são descritas por um potencial empírico.

A aplicação da DMCP consiste em tratar o problema quântico dentro de um formalismo, onde as funções de onda eletrônicas e as coordenadas nucleares são coordenadas generalizadas da lagrangeana do sistema. O tratamento clássico dos núcleos com o tratamento *ab initio* dos elétrons é dada a partir da formulação da lagrangeana estendida de forma que a estrutura eletrônica é calculada auto consistentemente permitindo as funções de onda

eletrônica seguirem o movimento dos íons adiabaticamente; uma vez que os elétrons são levados à superfície de Born-Oppenheimer e realizam somente pequenas oscilações ao redor do estado fundamental. Isto é, dando aos elétrons um parâmetro de massa fictícia associada à dinâmica dos graus de liberdade eletrônicos. A massa fictícia ( $\mu$ ) é escolhida de tal forma que a função de onda se adapte às mudanças das posições nucleares e a transferência de energia entre os graus de liberdade eletrônicos e nucleares seja evitada. Os cálculos de estrutura eletrônica podem ser descritos, por exemplo, usando a aproximação da LDA de forma que as forças iônicas sejam determinadas diretamente a partir da estrutura eletrônica do sistema independentemente de algum parâmetro empírico e são, contudo, altamente precisos sob uma grande quantidade de situações.

Como na DMCP as funções de onda são tratadas em forma de coordenadas generalizadas, tem-se que a lagrangeana acopla graus de liberdade adicionais aumentando a dimensionalidade do espaço de fase. Estes graus de liberdade são tratados como partículas clássicas caracterizadas por um termo de acoplamento para as posições e os momentos destas partículas, e são designados como “*graus de liberdade fictícios*”. Desta forma, a equação que caracteriza a lagrangeana do método de Car-Parrinello para a dinâmica Newtoniana dos núcleos é estendida para o campo clássico que é representado pelas funções de onda, isto é, como na Equação 2.27:

$$\mathcal{L}_{cp} = \underbrace{\sum_i \mu \langle \psi_i | \dot{\psi}_i \rangle}_{E_e} + \underbrace{\sum_A \frac{M_A}{2} \dot{R}_A^2}_{E_n} - \underbrace{E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_A\}]}_{E_{KS}} + \underbrace{\sum_{ij} \Lambda_{ji} (\langle \psi_i | \dot{\psi}_j \rangle - \delta_{ij})}_{\text{Condição de ortogonalidade}} \quad (2.27)$$

onde  $E_e$  é a energia cinética eletrônica,  $E_n$  é a energia cinética nuclear,  $E_{KS}$  é a energia de Kohn-Sham,  $\mu$  é a “massa fictícia” eletrônica que deve ser muito menor que a massa nuclear (MA) para satisfazer a aproximação de Born-

Oppenheimer e  $\Lambda_{ji}$  é o multiplicador de Lagrange para a condição de ortogonalidade.

Assim, a partir da lagrangeana, as equações de movimento podem ser derivadas dadas pelas Equações 2.28 e 2.29:

$$M_A \ddot{R}_A(t) = - \frac{\partial}{\partial R_A} E_{ks}[\{\psi_i\}, \{R_A\}] \quad (2.28)$$

$$\mu \ddot{\psi}_i(t) = - \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} E_{ks}[\{\psi_i\}, \{R_A\}] + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j. \quad (2.29)$$

As equações de movimento podem ser integradas usando o algoritmo de *velocity Verlet* ou *Verlet*. Esse método se torna necessário para calcular as forças nos íons dadas pelas Expressões 2.30 e 2.31:

$$- \frac{\partial}{\partial R_A} E_{ks} \quad (2.30)$$

durante cada passo da simulação dos orbitais

$$- \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} E_{ks} \quad (2.31)$$

bem como, determinar o multiplicador de Lagrange  $\Lambda_{ji}$ . Nessa formulação, a energia de Kohn-Sham é definida como na Equação 2.32:

$$E_{ks}[\{\psi_i\}, \{R_A\}] = \sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle + \int dr V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \\ + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho] + E_l[\{\mathbf{R}_A\}], \quad (2.32)$$

onde  $V_{ext}$  é o potencial externo dado pela Equação 2.33:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.33)$$

e  $\rho$  a densidade de carga eletrônica,  $f_i$  os números de ocupação orbital,  $E_{xc}$  é a energia de troca-correlação, e  $E_I$  a interação eletrostática íon-íon. Onde condições periódicas de contorno permitem a expansão das  $\psi_i$ 's funções de onda em ondas planas.

### 2.7.1 O Controle da Adiabaticidade

Car e Parrinello adotaram que as funções de onda que minimizam a energia potencial eletrônica e iônica coincidam com os autovalores de KS para este potencial. Isso permite que os movimentos nucleares e eletrônicos sejam separados, desde que o movimento eletrônico seja rápido para seguir adiabaticamente o lento movimento dos núcleos atômicos. Mas, isso só será possível se o espectro vibracional iônico e o eletrônico decorrente da dinâmica do sistema não se sobrepõem de forma substancial, uma vez que, essa sobreposição torna as frequências das transições eletrônicas iguais ou menores que as frequências típicas do movimento iônico. Uma análise do espectro de frequência pode ser obtida através de um campo clássico bem próximo do mínimo de energia, no qual leva ao estado fundamental dada pela Equação 2.34:

$$\omega_{ij} = \left( \frac{2(\epsilon_j - \epsilon_i)}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.34)$$

onde  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_j$  representam os orbitais ocupados e os orbitais desocupados respectivamente. Logo, a estimativa para uma frequência mínima ( $\omega_{\text{mín}}$ ) do

espectro eletrônico que respeite a adiabaticidade poderá ser escrita conforme a Equação 2.35:

$$\omega_{mín} \propto \left( \frac{\epsilon_{gap}}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

onde  $\epsilon_{gap}$  é a diferença de energia entre o orbital KS de maior energia ocupado (HOMO) e o orbital KS de menor energia desocupado (LUMO) num sistema molecular. Sendo que a frequência máxima  $\omega_{máx}$  de vibração iônica é escrita a partir da energia cinética máxima adotada no sistema  $\epsilon_{cm}$ , desta forma tem-se que a  $\omega_{máx}$  dada pela Equação 2.36:

$$\omega_{máx} \propto \left( \frac{\epsilon_{cm}}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.36)$$

Para garantir a separação adiabática dos subsistemas iônicos e eletrônicos, a diferença na frequência  $\omega_{emín} - \omega_{nmáx}$ , onde  $\omega_{nmáx}$  é a mais alta frequência de vibração iônica, deve ser grande o bastante. Contudo, o parâmetro que se tem em mãos para conseguir controlar a adiabaticidade acima é a massa fictícia,  $\mu$ , ou “*parâmetro de adiabaticidade*”. Um problema da DMCP é que o princípio da conservação da adiabaticidade tem uma falha quando  $\epsilon_{gap} \rightarrow 0$ . Dessa maneira, um pequeno valor de  $\mu$  requer um pequeno passo (*time step*) para integrar corretamente as equações de movimento para as funções de onda. Como nos metais  $\epsilon_{gap} \rightarrow 0$ , a dinâmica molecular de Car-Parrinello não produz resultados satisfatórios. Para estes sistemas é recomendado usar a dinâmica de Born-Oppenheimer. (CAR; PARRINELLO, 1985)

## 2.7.2 Função de onda

Função de onda é uma ferramenta matemática usada na Física Quântica para descrever um sistema físico qualquer.

É uma função de espaço, momento ou spin e possivelmente de tempo que retorna a amplitude de probabilidade de uma posição ou momento de uma partícula subatômica, que mapeia os possíveis estados do sistema dentro dos números complexos. As leis da mecânica (equações de Schrödinger) quântica descrevem como a função de onda evolui com o tempo.

A minimização da função de onda na DMCP é realizada enquanto os núcleos são mantidos estacionados por certos instantes, onde será possível o procedimento da otimização da função de onda a partir de uma função de onda aleatória, que por sua vez não possui a energia eletrônica minimizada. Ou seja, a energia cinética fictícia dos elétrons é alta. Os métodos implementados no programa Quantum Espresso são: gradiente conjugado (cg), *steepest descent* (sd) e *damping*<sup>5</sup> (damp).

No método de *damping*, a energia pode ser sistematicamente retirada do sistema eletrônico, através do resfriamento dos elétrons para temperaturas mais baixas, uma vez que um termo conservativo da DMCP poderá ser adicionado na equação de movimento de elétrons conforme a Equação 2.37:

$$\mu\ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta\psi_i^*} E_{ks}[\{\psi_i\}, \{R_A\}] + \sum_j \Lambda_{ij}\psi_j - \mu\gamma\ddot{\psi}_i. \quad (2.37)$$

---

<sup>5</sup> *Damping* = Amortecimento: é a influência sobre um sistema oscilatório que tem o efeito de reduzir, restringir ou impedir suas oscilações. Nos sistemas físicos, ele é produzido por processos para dissipar a energia armazenada na oscilação.

O termo  $\mu\gamma\ddot{\psi}_i$  tem condição de  $\gamma > 0$ , sendo uma constante de fricção que tem como objetivo dissipar a energia cinética. Através desse procedimento será possível realizar a “otimização” do sistema eletrônico, isto é, determinar as funções de onda e também as coordenadas generalizadas que coincidem com os autovalores de KS para o mínimo de energia. De modo similar, a minimização do subsistema iônico pode também ser feita introduzindo aos núcleos uma constante de fricção. (CHEN, 1955)

### 2.7.3 Ondas Planas

Sabe-se que os autoestados de um elétron que se move em um cristal são dados pelas soluções da equação de Schrödinger. Chamando  $U(\mathbf{r})$  de potencial que atua sobre um elétron na posição  $\mathbf{r}$ , deve-se enfatizar que  $U(\mathbf{r})$  é devido somente aos íons da rede; a interação elétron-elétron não será levada em conta. Portanto, a Equação 2.38 para ser resolvida é:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\psi = E\psi \quad (2.38)$$

O fato de que os íons da rede ocupam posições regulares implica uma periodicidade espacial do potencial  $U(\mathbf{r})$ . A periodicidade do potencial  $U$  decorre da periodicidade da rede. Sendo  $\mathbf{R}$  um vetor da rede, ou seja, um vetor que localiza os íons e  $\mathbf{r}$  é a coordenada do elétron, o potencial  $U$  terá a propriedade dada pela Equação 2.39:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

Na medida em que todos os pontos de uma rede de Bravais<sup>6</sup> são equivalentes, é intuitivo pensar que se  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  e  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  são funções de onda em  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ , respectivamente, e tem-se a Equação 2.40:

$$|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.40)$$

ou seja, essas funções só diferem de um fator de fase global, que escreve-se como  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$  conforme a Equação 2.41:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

Este é o **teorema de Bloch**, em homenagem ao físico suíço Félix Bloch, que descreve o movimento dos elétrons em um sólido, o qual tem uma estrutura periódica microscópica. Esse teorema estabelece como devem ser as funções de onda de elétrons e permite tratar o movimento de *todos* os elétrons somente analisando o movimento de *um único* elétron.

A função  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  é em geral escrita sob a forma da Equação 2.42:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

onde  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  é uma função que também possui a periodicidade da rede conforme a Equação 2.43:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

---

<sup>6</sup> Redes de Bravais, em homenagem a Auguste Bravais (físico francês, notabilizado por seus trabalhos em cristalografia), que demonstrou a sua existência em 1848. São configurações básicas que combinam sistemas de cristalização com a disposição das partículas em cada uma das células unitárias (paralelepípedos padrões) de uma estrutura cristalina, que conservam as características gerais de todo o retículo, e por simples replicação da mesma se possa reconstruir o sólido cristalino completo.

Sob a forma da Equação 2.42 o teorema de Bloch exhibe uma propriedade notável a respeito de elétrons em um potencial periódico, a de que eles se comportam como partículas “livres”, com uma função de onda essencialmente igual a uma onda plana, modulada em amplitude pela função  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . (OLIVEIRA; JESUS, 2005)

Para entender o significado físico do teorema de Bloch, é necessário primeiro compreender o do *quase momento*. A letra  $\mathbf{k}$  representa o vetor do elétron, também chamado de ondas *quase momento*. Para entender o que ela simboliza, é necessário lembrar que um elétron livre é representado pelo autoestado seguinte, conforme a Equação 2.44:

$$\psi_{\mathbf{k},\text{livre}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \quad (2.44)$$

Isso representa uma onda plana, que transportou um impulso igual a  $\mathbf{P} = \hbar\mathbf{k}$ . Desta forma, pode-se ver que a função de onda de um elétron em um sólido é um elétron livre, mas neste caso é modulado por uma função periódica que está relacionada com a estrutura do sólido (e é chamada função de Bloch).

Em expressões do teorema de Bloch, o quase momento  $\mathbf{k}$  não só aparece no exponencial, mas também como funções subscriptas. Isto é devido a que  $\mathbf{k}$  também é um número quântico que tem a ver que o sólido é finito e impõe as condições de contorno de Born-von Karman<sup>7</sup>. Essas condições de contorno estabelecem que se o sólido tem  $N$  átomos, o átomo  $N + 1$  será equivalente ao átomo número 1, do mesmo modo que se tratar de um sólido finito, pode ser estendido a um sólido periódico e infinito. Para resolver as equações de

---

<sup>7</sup> Condições de contorno de Born-von Karman: São condições de contorno periódicas, que impõem a restrição de que a função de onda deve ser periódica em uma determinada estrutura Bravais. (Em homenagem a Max Born e Theodore von Karman ). Esta condição é muitas vezes aplicada em Física do estado sólido para modelar um ideal de cristal.

contorno tem-se que este número quântico "rótulo" para o elétron e por esse motivo é usado como subscritos nos autoestados do elétron  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ .

O Teorema de Bloch é útil porque permite simplificar muito o tratamento de um sólido, uma vez que a terceira hipótese implica que todos os elétrons se comportam igualmente. Então para tratar o movimento de *todos* os elétrons na equação Schödinger sólida, basta resolvê-la para *um único* elétron, que tem uma função da forma indicada pelas ondas de Bloch.

#### 2.7.4 Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais tem sido usados no cálculo de espalhamento de elétrons por molécula. Apresentam as seguintes vantagens: eles substituem os elétrons do caroço e as funções de ondas são suaves. Então, eles não só simplificam os cálculos, reduzindo o número de elétrons, mas também permitem expansões menores às funções de ondas. Para moléculas formadas com átomos pesados, eles permitem cálculos que não são possíveis através de métodos que usam todos os elétrons. Eles também podem incluir efeitos de correlação eletrônica caroço-valência e correções relativísticas.

A classe *norm-conserving* é a mais usada, porque os pseudopotenciais são gerados de maneira que as pseudofunções de onda se igualam a função real. Em Física do Estado Sólido, usa-se usualmente bases em ondas planas, assim interessa-se pelos pseudopotenciais cuja transformada de Fourier diminua rapidamente com o número de onda (pseudopotenciais *ultrasoft*). As bases Gaussianas são as mais usadas em cálculos moleculares. A suavidade do pseudopotencial, de norma conservada, não interfere no tamanho das expansões em funções de onda. Preocupa-se com a precisão dos cálculos. (VANDERBILT, 1990)

### 2.7.5 Controle de temperatura

Nas simulações de DMCP deve-se evitar o equilíbrio térmico entre os subsistemas eletrônico e iônico. A temperatura relacionada ao subsistema eletrônico deve estar muito baixa comparada à temperatura do subsistema iônico (AGUIAR et al., 2009). Com isso, garante-se que a função de onda eletrônica permaneça no estado fundamental durante a propagação dos núcleos. Uma aproximação que controla a temperatura individual dos dois subsistemas e minimiza a perturbação do movimento iônico foi introduzida por Nosé, em 1984, e reformulada por Hoover em 1985. No esquema original, uma variável termostática é introduzida para gerar um *ensemble* canônico, ou NVT, a uma temperatura prefixada. Assim o acoplamento de termostatos aos subsistemas eletrônico e iônico, separadamente, evita o fluxo de energia dos íons para os elétrons, de modo que os elétrons permaneçam “frios”, mantendo a adiabaticidade do sistema.

## 2.8 FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO RADIAL DE PARES

Dentre as interações químicas que possuem grande influência na estrutura e reatividade dos compostos tem-se a ligação de hidrogênio. A forma clássica deste tipo de interação é definida como uma força atrativa entre um grupo polar  $X^{\delta-} - H^{\delta+}$  de um lado, e átomos  $A^{\delta-}$  de outro, sendo  $X = O, N, \text{ halogênios}$  e  $A = O, N, S, \text{ iodetos, etc.}$  Essa interação é predominantemente eletrostática, o que leva a uma acentuada flexibilidade no comprimento de ligação e ângulo. Porém, para interações do tipo  $X - H \dots A$ , o limite de distância entre  $H \dots A$  varia de 3,0 Å a 3,2 Å, para serem consideradas potencialmente ligação de hidrogênio. Os ângulos  $X - H \dots A$  lineares são estatisticamente favorecidos sobre os não lineares. (DUVOISIN et al., 2011; STEINER, 2002)

A partir da Função de Distribuição Radial de Pares (FDRP),  $g(r)$ , é possível obter informações sobre o arranjo estrutural do sistema em estudo, tais como a existência de interações intermoleculares e o número de camadas de solvatação da molécula. De um modo geral, pode-se dizer que ela relaciona números de átomos com a distância a um átomo de referência. A função  $g(r)$  entre os pares de átomos  $i$  e  $j$ , é calculada pela Equação 2.45:

$$g_{ij}(r) = \frac{N_{ij}(r, r + \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_j} \quad (2.45)$$

onde  $r$  é a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ ;  $N_{ij}(r, r + \Delta r)$  é o número médio de partículas  $j$  encontradas numa casca esférica de raio interno  $r$  e raio externo  $r + \Delta r$ , centrada no átomo  $i$ ;  $4\pi r^2 \Delta r$  é o volume da casca esférica; e  $\rho_j$  é a densidade numérica média de  $j$  na caixa de simulação.

Através dos picos das funções de distribuição radial temos as distâncias médias mais prováveis entre os vizinhos, que para líquidos são associados a sua camada de solvatação, e que associa-se a camada de hidratação. A integração da FDRP, Equação (5.1), fornece a estimativa do número de moléculas de água a essa distância, ou o número de coordenação,  $N_A$ , segundo a Equação 2.46: (BORGES, 2012)

$$N_A = \frac{N_j}{V} 4\pi \int_0^{r^{min}} g_{ij}(r) r^2 dr \quad (2.46)$$

A função de distribuição radial de pares é, portanto, a razão entre a probabilidade de se encontrar um átomo da espécie  $j$  a uma certa distância radial do átomo  $i$  e a probabilidade de se encontrar esse par de átomos em um sistema aleatoriamente distribuído com densidade similar. (SERRANO et al., 2004)

## 2.9 TEMPO MÉDIO DE RESIDÊNCIA

O tempo no qual as moléculas de água se ligam ao soluto por meio da coordenação é chamado de Tempo Médio de Residência (TMR) que é dado pelo produto do número médio de ligantes,  $n$ , em uma dada camada pelo tempo total de simulação, dividido pelo número de eventos de troca contabilizados. (MARTINS, 2012)

O tempo mais adequado para medir o deslocamento de moléculas para que haja troca entre interior e exterior da primeira camada de hidratação é de 0,5 ps que corresponde ao tempo de vida médio de uma ligação de hidrogênio no solvente (IMPEY *et al.*, 1983). O TMR é dado pelo produto do número médio de ligantes,  $n$ , em uma dada camada pelo tempo total de simulação,  $t_{sim}$ , dividido pelo número de eventos de troca contabilizados,  $N$ . (MARTINS, 2012)

## 2.10 CÁLCULOS DA ENERGIA LIVRE

A Energia Livre de Gibbs ( $G$ ) é mínima no equilíbrio com temperatura e pressão constantes. A energia livre de Helmholtz é aplicada em processos a temperatura e volume constantes.

Usando o *ensemble* canônico NVT tem-se a energia livre de Helmholtz que mede a parcela de energia interna de um sistema que pode ser utilizada na forma de trabalho. Essa energia é dada pela Equação 2.47:

$$A = U - TS \tag{2.47}$$

onde:

$A$  é a energia livre de Helmholtz (nesse trabalho dada em kcal/mol),

$U$  é a energia interna do sistema (nesse trabalho dada em kcal/mol),  
 $T$  é a temperatura absoluta na qual ocorrem os processos (em kelvins),  
 $S$  é a entropia (nesse trabalho dada em kcal/mol.K).

Partindo de  $U_{N,V,S}$  e aplicando a Transformada de Legendre na Termodinâmica, e a Equação 2.48, com algumas substituições tem-se a Equação 2.49:

$$T = \frac{\partial U_{(N_1, N_2, \dots, V, S)}}{\partial S} \quad (2.48)$$

$$-S = \frac{\partial A_{(N_1, N_2, \dots, V, T)}}{\partial T} \quad (2.49)$$

Resolvendo-se a equação diferencial tem-se a Equação 2.50:

$$A = -K_B T \ln W \quad (2.50)$$

onde  $W$  é definido como o número de microestados acessíveis. Essa equação correlaciona a energia livre e número de microestados acessíveis.  $W$  pode ser obtido a partir da integral da densidade de probabilidade do sistema estudado. Adequando a Equação 2.50 ao sistema de estudo, tem-se a Equação 2.51:

$$A = -K_B T \ln \left[ \int P(R, v) dR \right]. \quad (2.51)$$

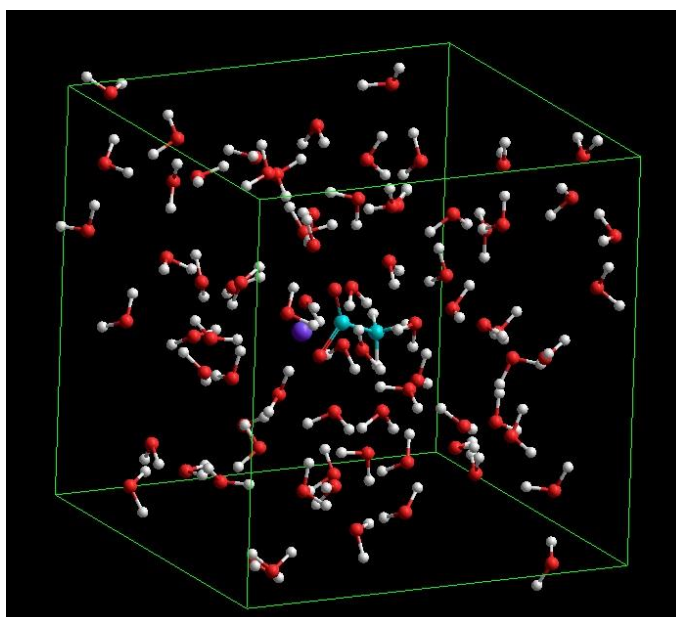
A energia livre é mínima na distância média entre os átomos.

## CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA COMPUTACIONAL

A Dinâmica Molecular é uma ferramenta computacional muito usada em Química Industrial para o planejamento racional, por exemplo, de aditivos alimentares. O acetato de sódio em meio aquoso foi escolhido para ser estudado a nível de cálculo de estrutura eletrônica, usando o método *ab initio* de DMCP para realizar as simulações.

Para o estudo do acetato de sódio usando DMCP foram criados três sistemas: o sistema I, contendo apenas um íon-acetato ( $\text{Ac}^-$ ), o sistema II, contendo um acetato de sódio ( $\text{NaAc}$  isolado no vácuo) e o sistema III, contendo um acetato de sódio em 76 moléculas de água ( $\text{NaAc}$  hidratado), disposto em uma caixa cúbica de 14 Å. As geometrias das moléculas de cada sistema foram otimizadas utilizando métodos de mecânica molecular com condições periódicas de contorno disponíveis neste *software*. Este tipo de minimização é uma pré-otimização e oferece resultados aproximados das geometrias de equilíbrio, diminuindo os custos computacionais que se seguem.

Figura 3.1 - Caixa cúbica de 14 Å com o NaAc hidratado por 76 moléculas de água.



As coordenadas cartesianas dos sistemas pré-otimizados geradas foram utilizadas para criar os arquivos de entrada (*input*) que foram executados pelo pacote de programas *Quantum Espresso* (QE) (GIANNOZZI et al., 2009). O QE minimiza a função de onda eletrônica usando o algoritmo *Steepest Descent* na fase inicial e o algoritmo *Damp* na fase final do processo.

Na DMCP dos sistemas I, II e III utilizou-se o conjunto de funções de base de ondas planas e pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt. Sendo este pseudopotencial de norma não conservada, permite usar uma energia de corte bem menor do que se usasse o pseudopotencial de norma conservada. Para controlar a temperatura em 300K, o termostato de Nosé-Hoover, com frequência de 50 terahertz (THz), foi acoplado ao subsistema iônico do sistema I e aos subsistemas eletrônicos e iônicos do sistema II e III.

A DMCP necessita de vários parâmetros que estão relacionados ao êxito da simulação, tais como a massa fictícia ( $\mu$ ), a energia de corte para as ondas planas ( $E_{cutwfc}$ ), a energia de corte para a densidade de cargas ( $E_{cutrho}$ ), o funcional de troca e correlação ( $Exc$ ), o tamanho do passo da simulação ( $dt$ ), etc. Alguns dos parâmetros selecionados para simular os sistemas contendo acetato de sódio são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros usados na simulação dos sistemas (I)  $Ac^-$ , (II) NaAc isolado e (III) NaAc hidratado.

	Nº. de átomos	$\mu$ (u.a.)	$E_{cutwfc}$ (Ry)	$E_{cutrho}$ (Ry)	dt (u.a.t.)
<b>Sistema I</b>	<b>7</b>	<b>400</b>	<b>25</b>	<b>200</b>	<b>10</b>
<b>Sistema II</b>	<b>8</b>	<b>400</b>	<b>25</b>	<b>200</b>	<b>5</b>
<b>Sistema III</b>	<b>236</b>	<b>400</b>	<b>25</b>	<b>200</b>	<b>5</b>

A simulação no QE utilizou os algoritmos *Steepest Descent* e *Damp*, até a molécula atingir a conformação mais estável, levando-a a uma estrutura com energia mínima. A partir de então, iniciou-se a dinâmica e as equações de movimento foram integradas utilizando o algoritmo de Verlet. Este, propaga as posições nucleares aliada ao tamanho do passo escolhido, de modo que, a função de onda permaneça minimizada o maior intervalo de tempo possível.

As coordenadas atômicas e velocidades ao longo das trajetórias foram coletadas a cada 5 passos, sendo as trajetórias simuladas por 10 u.a.t. para o sistema I e 5 u.a.t. para o sistema II, e 5 u.a.t. para o sistema III. As visualizações das trajetórias foram feitas com o *software Visual Molecular Dynamics* (VMD) (HUMPHREY et al.,1996), que visualiza a trajetória do sistema e ainda faz algumas análises dos dados coletados. Foram construídos gráficos para obtenção de algumas propriedades de interesse dos sistemas, como comprimento de ligação, ângulo de ligação, função de distribuição radial de pares, tempo médio de residência das moléculas de água na primeira esfera de hidratação, análise das ligações de hidrogênio, entre outras. Utilizou-se o programa *gqtea*, desenvolvido pelo grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis (QTEA).

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CONTROLE DA TEMPERATURA

Nas simulações em DMCP para o acetato de sódio utilizou-se o NVT *ensemble*, onde o número de partículas, o volume e a temperatura foram mantidos constantes. No sistema ânion acetato isolado a temperatura iônica manteve-se oscilando entre 280 K e 320 K, aproximadamente (Figura 4.1), no sistema acetato de sódio isolado a temperatura iônica oscilou também entre 280 K e 320 K, aproximadamente (Figura 4.2), e no sistema acetato de sódio hidratado a temperatura iônica oscilou entre 290 K e 310 K (Figura 4.3).

Figura 4.1 - Oscilação da temperatura do ânion  $\text{Ac}^-$  em torno do valor médio (300 K).

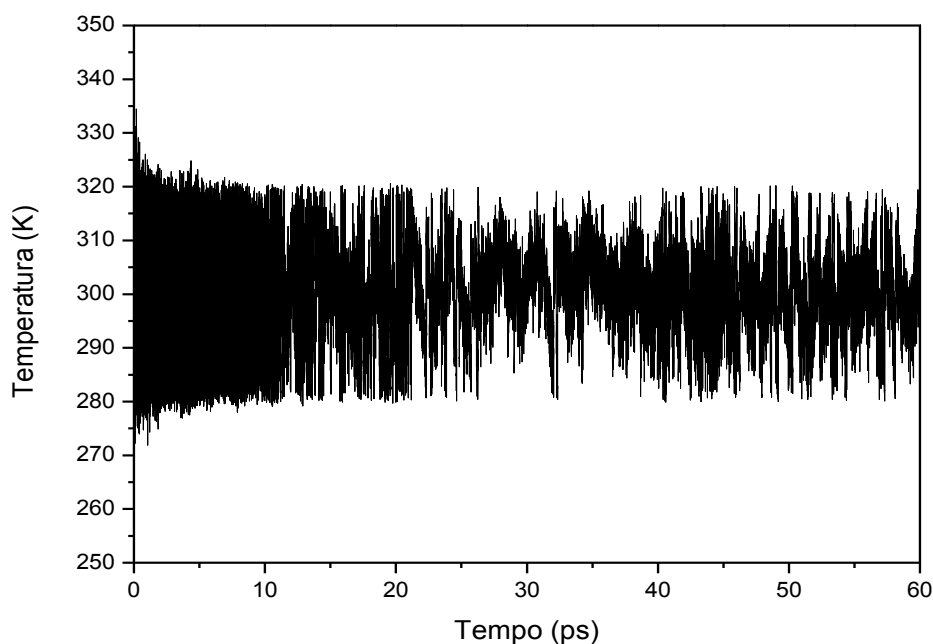


Figura 4.2 – Oscilação da temperatura do NaAc isolado em torno do valor médio (300K).

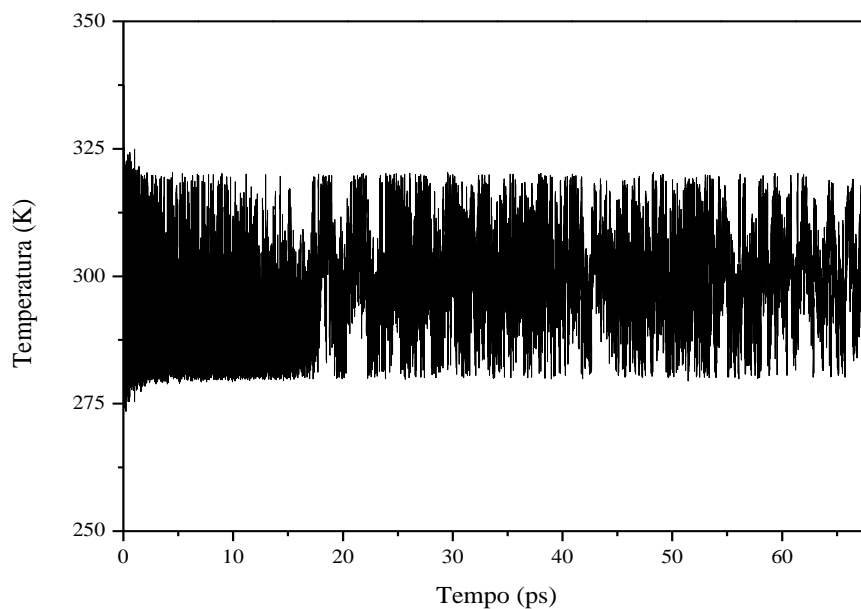
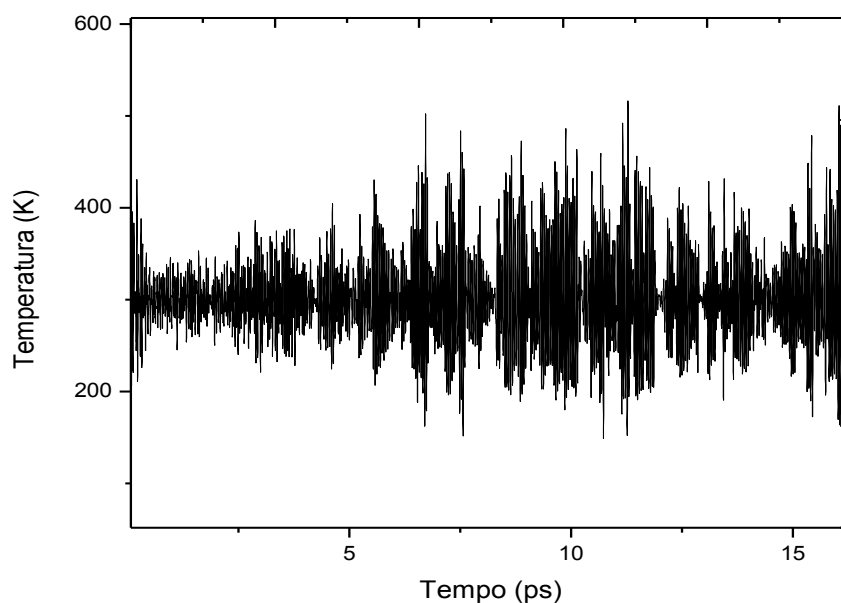


Figura 4.3 – Oscilação da temperatura do NaAc hidratado em torno do valor médio (300K).



A amplitude de variação da temperatura no sistema íon acetato e acetato de sódio foi maior que no sistema acetato de sódio hidratado. Isso ocorreu

devido ao fato da temperatura ser um parâmetro estatístico e os sistemas íon acetato e acetato de sódio isolado apresentarem menos átomos. Embora a temperatura tenha sofrido oscilações, esta se manteve em torno de 300 K nos três sistemas.

Foi usado no controle térmico dos sistemas ânion acetato, acetato de sódio isolado o método *velocity rescaling*, com restrições, pois este não se encaixa em nenhum *ensemble* canônico e também pode levar ao problema do solvente quente e soluto frio, esfriando muito o sistema. O redimensionamento da velocidade é um meio de impor um termostato no sistema, forçando-o a manter a temperatura constante. Os sistemas são inicialmente equilibrados usando o termostato Berendsen (algoritmo), enquanto que as propriedades são calculadas usando o termostato Nosé-Hoover que produz trajetórias corretamente consistentes com um conjunto canônico. (GONZÁLEZ, 2011)

## 4.2 CONTROLE DA ADIABATICIDADE

A energia cinética eletrônica e a energia cinética iônica mantiveram-se em níveis separados nos três sistemas: (I) ânion acetato  $\text{Ac}^-$  (Figura 4.4), (II) acetato de sódio isolado  $\text{NaAc}$  (Figura 4.5) e (III) acetato de sódio hidratado  $\text{NaAc}_{\text{aq}}$  (Figura 4.6); portanto, não havendo perdas da adiabaticidade, com o método *velocity rescaling*. Com o acoplamento do termostato de Nosé-Hoover os sistemas não controlavam a temperatura, causando estagnação, muito provavelmente, pelo fato da molécula em estudo ser muito pequena (7 átomos na forma iônica e 8 átomos no sal).

Figura 4.4 - Variações das energias cinéticas eletrônica e iônica para o ânion  $\text{Ac}^-$  com o método *velocity rescaling*.

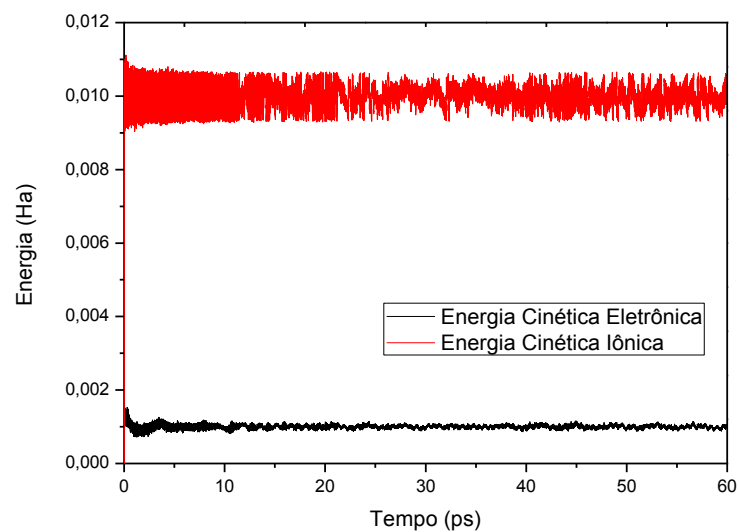


Figura 4.5 - Variações das energias cinéticas eletrônica e iônica para o NaAc isolado com o acoplamento do termostato de Nosé-Hoover.

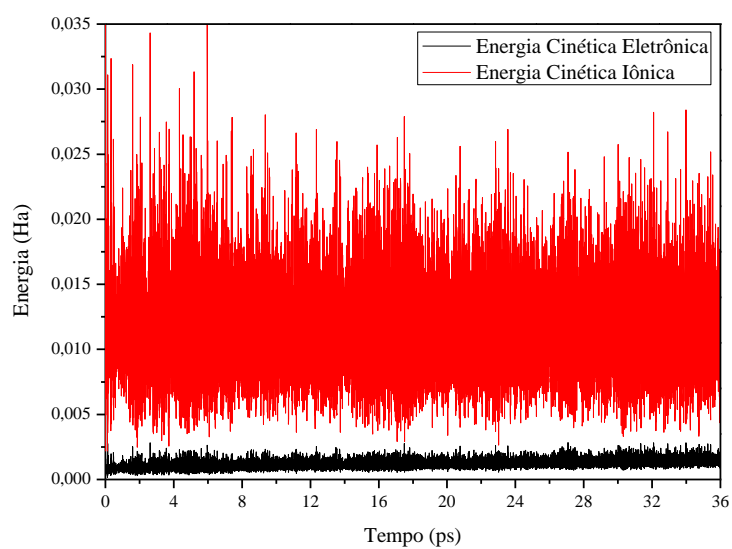
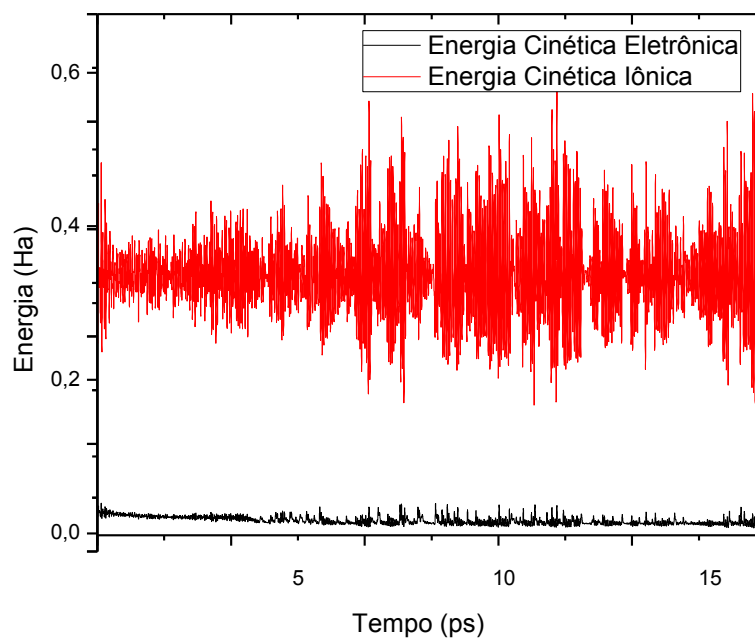


Figura 4.6 - Variações das energias cinéticas eletrônica e iônica para o NaAc hidratado com o acoplamento do termostato de Nosé-Hoover.



### 4.3 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS

A numeração atômica adotada durante os cálculos é mostrada nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9.

Figura 4.7 - Estrutura do ânion  $\text{Ac}^-$  com numeração atômica adotada nos cálculos.

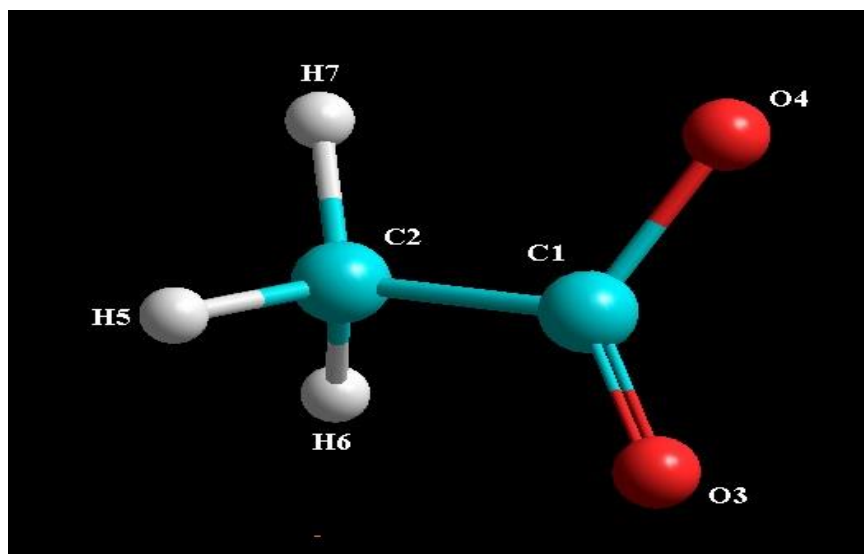


Figura 4.8 - Estrutura do NaAc isolado com numeração atômica adotada nos cálculos.

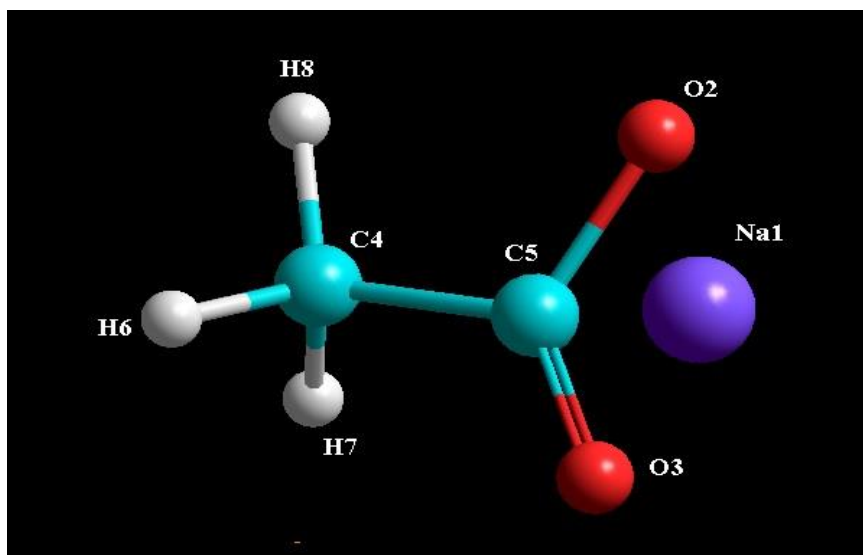
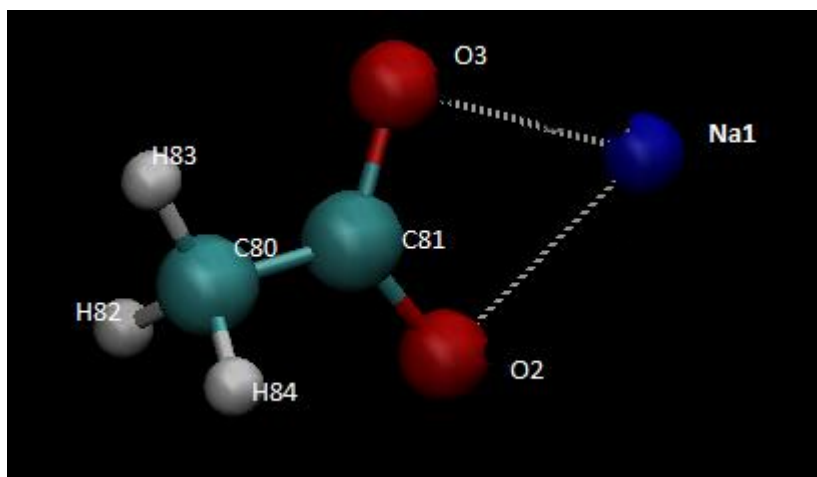


Figura 4.9 - Estrutura do NaAc hidratado com numeração atômica adotada nos cálculos.



### 4.3.1 Comprimento de Ligação

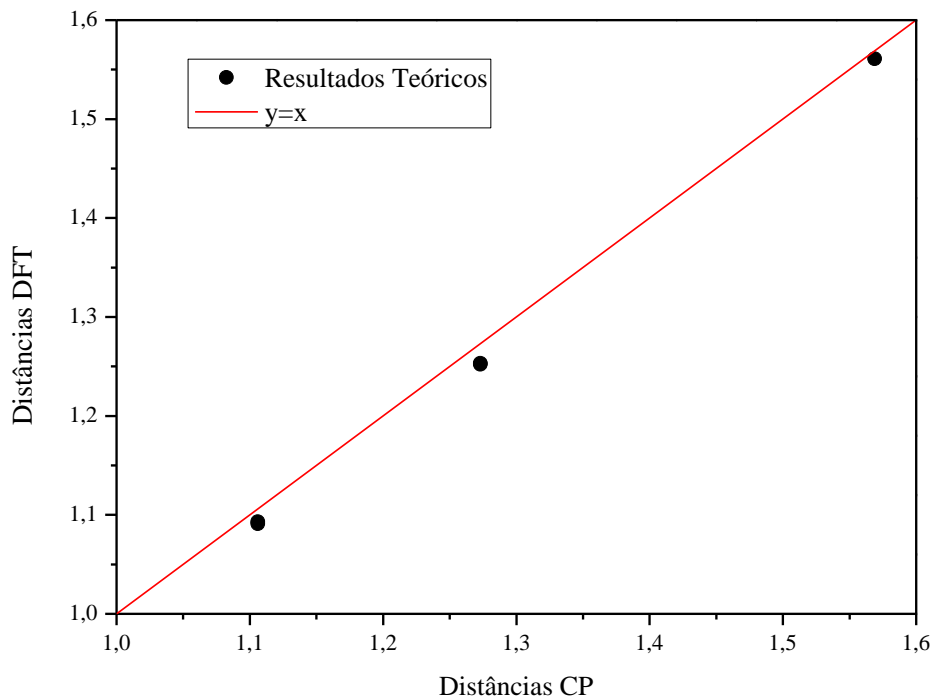
Os valores médios do comprimento de ligação (distância) calculados do ânion acetato no vácuo e seus respectivos desvios padrão na base DFT B3LYP 6-311++ (3df, 2pd) e suas respectivas diferenças percentuais estão apresentados na Tabela 2 e confirmados no Figura 5.10 e 5.11.

**Tabela 2** - Valores médios dos comprimentos de ligação do ânion  $\text{Ac}^-$ , com os respectivos desvios padrões. A diferença, em valores absolutos, refere-se à comparação entre o íon acetato calculado e DFT.

No.	Átomos	Distância(d) (Å)	Erro (variância)	Desvio padrão	DFT(D)	Diferença* (%)
01	C1 – C2	1,569	0,0003987	0,0199671	1,561	0,51
02	C1 – O3	1,273	0,0001478	0,0121568	1,252	1,68
03	C1 – O4	1,273	0,0001509	0,0122822	1,253	1,60
04	C2 – H6	1,106	0,0001064	0,0103156	1,091	1,37
05	C2 – H5	1,106	0,0000969	0,0098415	1,093	1,19
06	C2 – H7	1,106	0,0001038	0,0101883	1,093	1,19

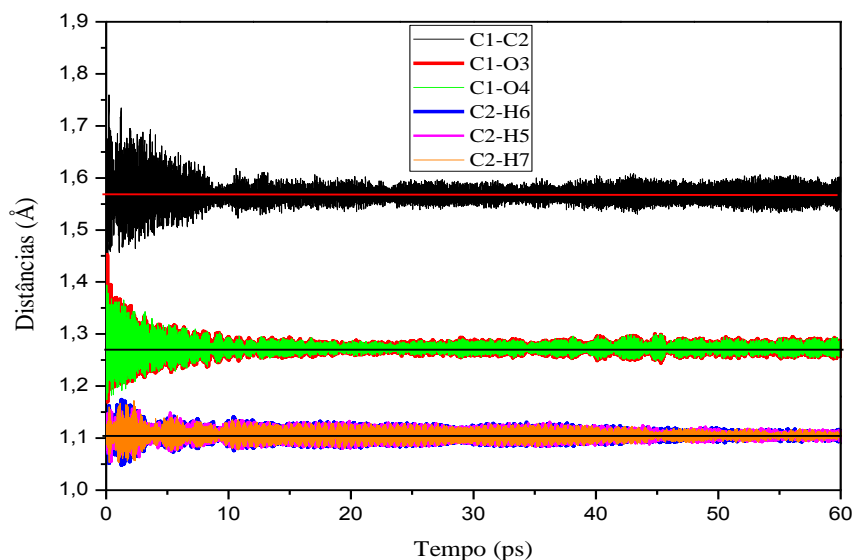
$$* \left| \frac{d-D}{D} \right| \cdot 100$$

Figura 4.10 – Gráfico comparativo das distâncias inter atômicas do ânion  $\text{Ac}^-$  por DFT e distâncias CP.



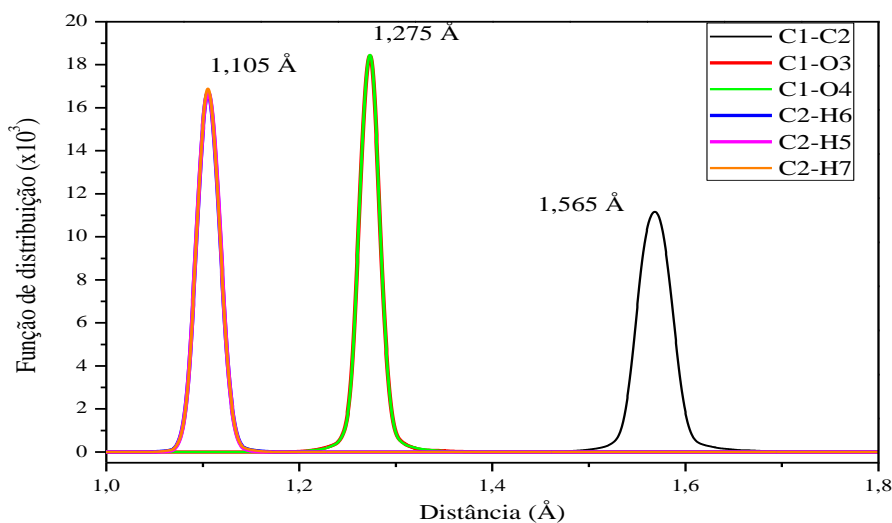
Da Tabela 2 tem-se três grupos de comprimento de ligação entre os átomos do ânion  $\text{Ac}^-$ , representados no gráfico por pontos. Quando estes pontos pertencem à reta  $y = x$  (função identidade), as distâncias CP = distâncias DFT. Nota-se uma boa aproximação.

Figura 4.11 - Variação dos comprimentos de ligação do ânion  $\text{Ac}^-$ .



Observa-se da Figura 4.11 que a distância média entre C1 e C2 está em torno de  $1,57\text{\AA}$ ; entre C1-O3 e C1-O4 está em torno de  $1,28\text{\AA}$  e entre C2-H6, C2-H5 e C2-H7 está em torno de  $1,11\text{\AA}$ , conforme Tabela 2. As distâncias médias entre C1-O3 e C1-O4 são iguais, isso mostra que as ligações são de natureza ressonante.

Figura 4.12 – Variação da Função de Distribuição *versus* distância do ânion  $\text{Ac}^-$ .



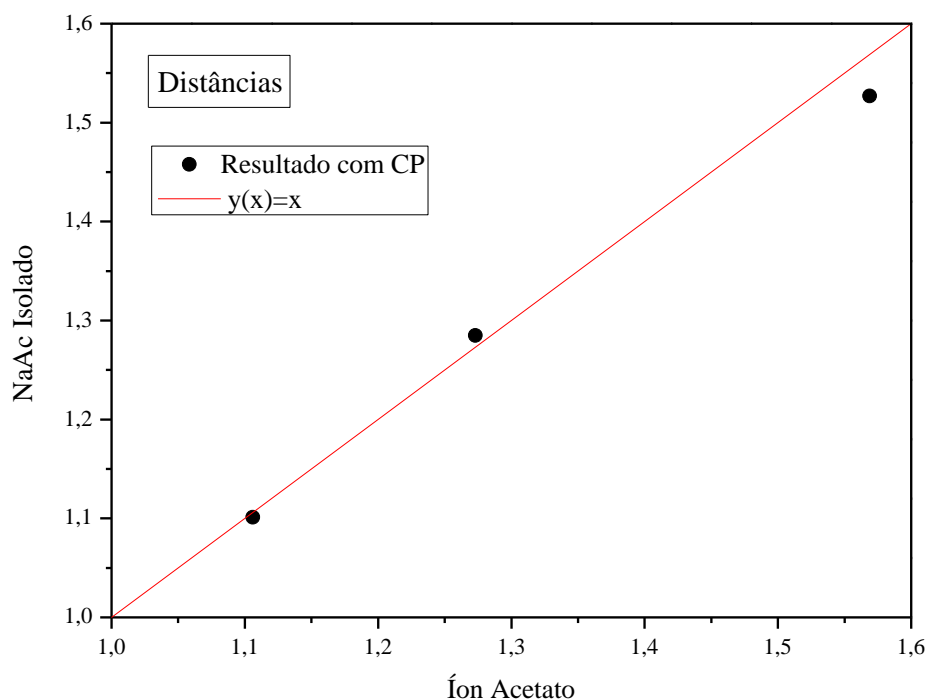
Observa-se da Figura 4.12 que a Função de distribuição possui picos para os respectivos valores das distâncias médias entre C1 e C2 (1,565 Å); entre C1-O3 e C1-O4 (1,275 Å) e entre C2-H6, C2-H5 e C2-H7 (1,105 Å), conforme Tabela 2.

Os valores médios do comprimento de ligação (distância) calculados do acetato de sódio isolado no vácuo e seus respectivos desvios padrões estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Valores médios dos comprimentos de ligação do NaAc isolado, com os respectivos desvios padrões.

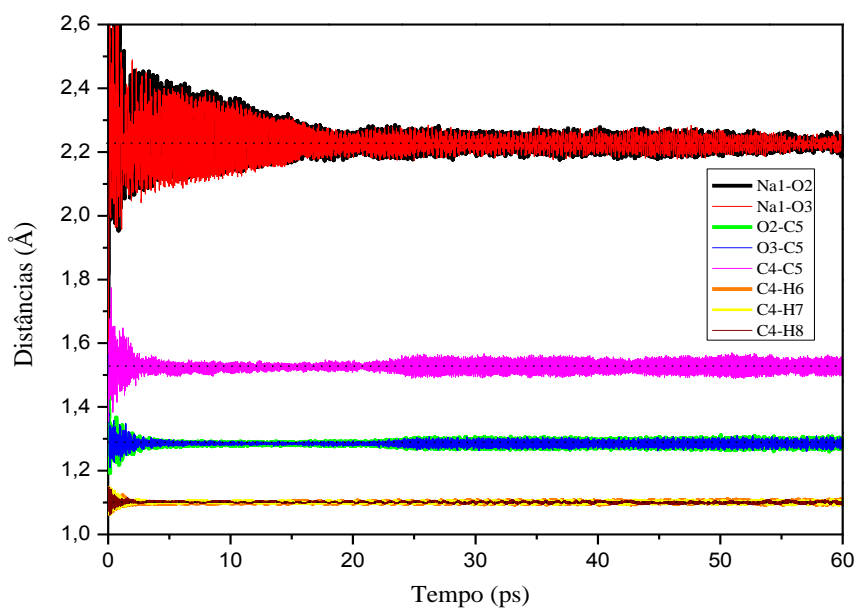
No.	Átomos	Distância (Å)	Erro (variância)	Desvio padrão
01	Na1- O2	2,232	0,0028345	0,0532403
02	Na1- O3	2,229	0,0027672	0,0526039
03	O2- C5	1,285	0,0000842	0,0091748
04	O3- C5	1,285	0,0001026	0,0101307
05	C4 - C5	1,527	0,0002812	0,0167695
06	C4 - H6	1,101	0,0000103	0,0032150
07	C4 - H7	1,101	0,0000121	0,0034721
08	C4 H8	1,101	0,0000118	0,0034339

Figura 4.13 – Gráfico comparativo das distâncias entre os átomos do NaAc isolado e o íon acetato.



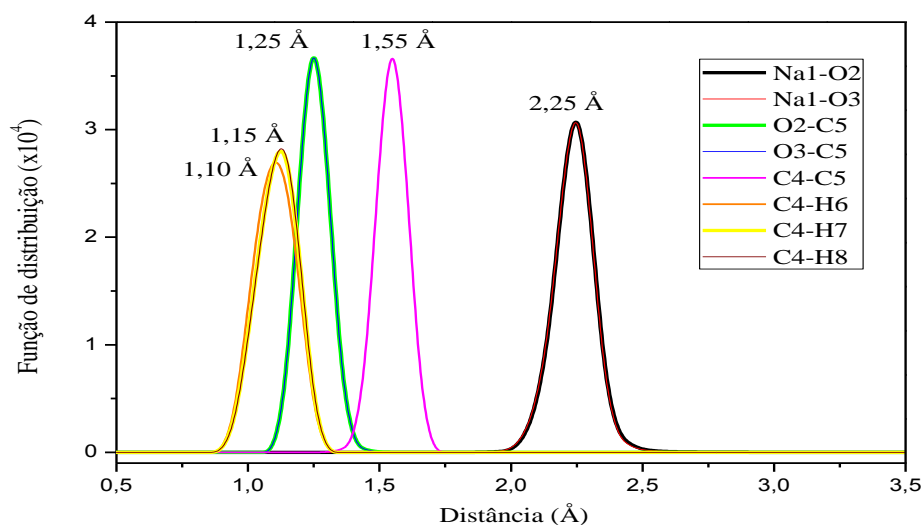
Da Tabela 2 e da Tabela 3 tem-se três grupos de comprimento de ligação entre os átomos do NaAc isolado e o íon acetato, representados no gráfico por pontos. Quando estes pontos pertencem à reta  $y = x$  (função identidade), as distâncias CP do íon Acetato = distâncias CP do NaAc isolado. Nota-se uma boa concordância, mas percebe-se uma pequena aproximação entre os átomos de carbono no NaAc isolado.

Figura 4.14 - Variação dos comprimentos de ligação do NaAc isolado.



Observa-se da Figura 4.14 que a distância média entre Na1-O2 e Na1-O3 está em torno de 2,23 Å, caracterizando uma estrutura bi dentada; entre O2-C5 e O3-C5 está em torno de 1,29 Å, comparado com a Tabela 2 e Figura 4.10, houve um pequeno aumento, mostrando que o sódio afeta esses comprimentos de ligação; entre C4-C5 está em torno de 1,53 Å e entre C4-H6, C4-H7 e C4-H8 está em torno de 1,10 Å, conforme Tabela 3.

Figura 4.15 – Variação da Função de Distribuição *versus* distância do NaAc.



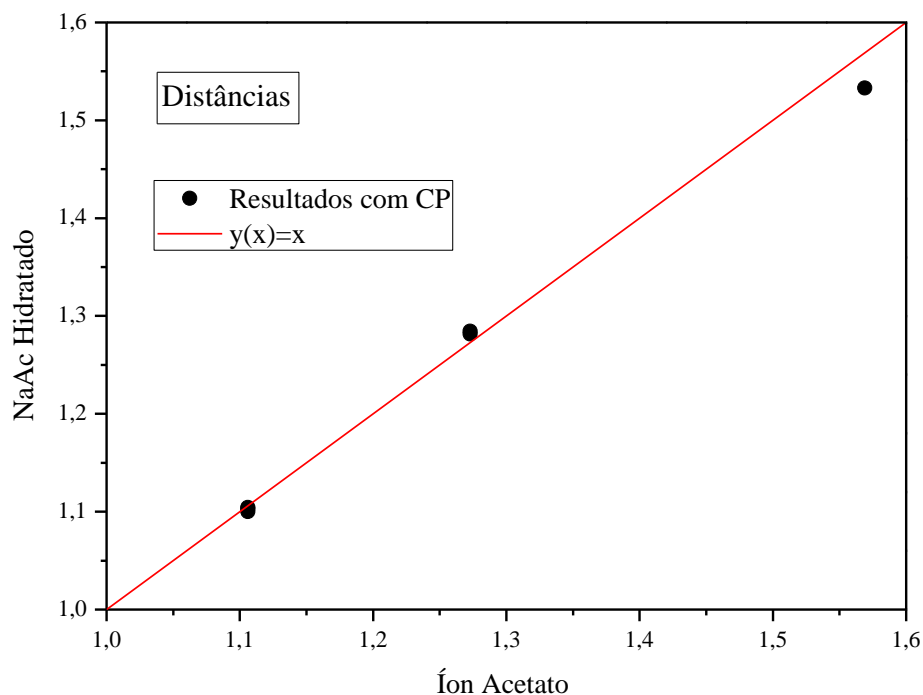
Observa-se da Figura 4.15 que a Função de distribuição possui picos para os respectivos valores das distâncias médias entre Na1-O2 e Na1-O3 (2,25 Å); entre O2-C5 e O3-C5 (1,25 Å); entre C4-C5 (1,55 Å) e C4-H6, C4-H7 (1,10 Å) e C4-H8 (1,15 Å), muito próximos com os apresentados na Tabela 3.

Os valores médios do comprimento de ligação (distância) calculados do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14Å (figura 4.1) e seus respectivos desvios padrões estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Valores médios dos comprimentos de ligação do NaAc hidratado, com os respectivos desvios padrões.

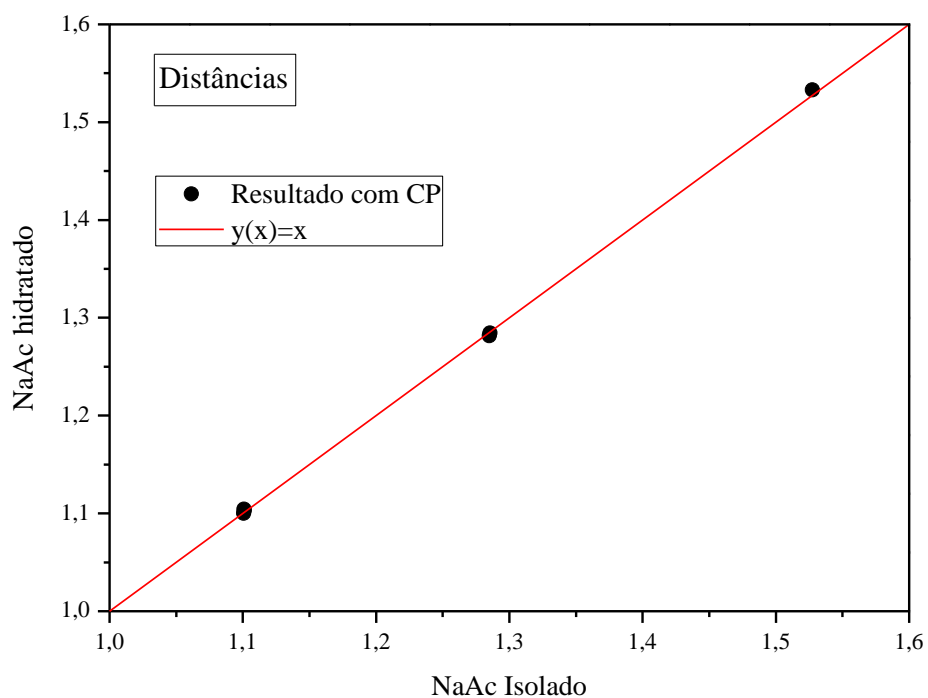
No.	Átomos	Distância (Å)	Erro (variância)	Desvio padrão
01	Na1- O2	70,951	2305,9807129	48,0206375
02	Na1- O3	70,172	2212,1413574	47,0333939
03	O2- C81	1,281	0,0004814	0,0219410
04	O3- C81	1,284	0,0007389	0,0271820
05	C80 – C81	1,533	0,0085153	0,0922786
06	C80 – H82	1,100	0,0000416	0,0064484
07	C80 – H83	1,104	0,0000770	0,0087734
08	C80 - H84	1,103	0,0000511	0,0071518

Figura 4.16 – Gráfico comparativo das distâncias entre os átomos do NaAc hidratado e do íon acetato.



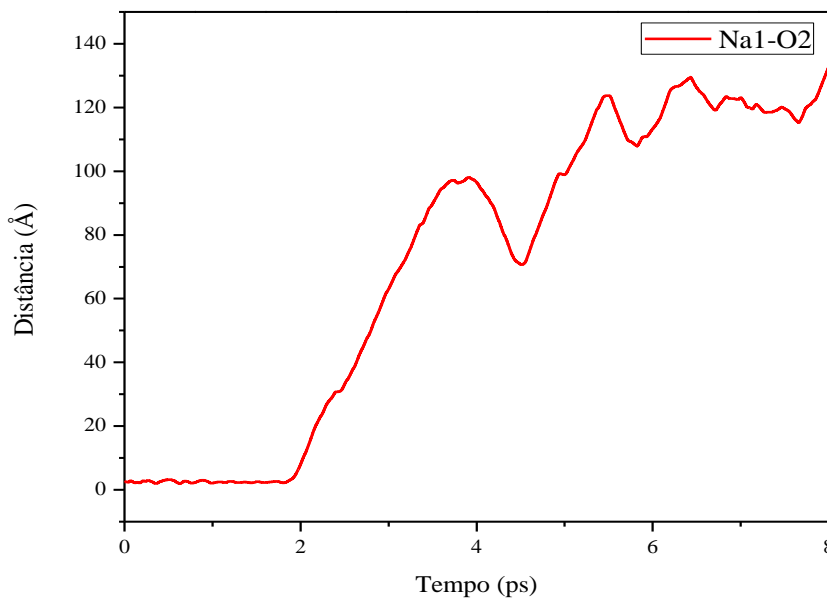
Da Tabela 2 e Tabela 4 tem-se três grupos de comprimento de ligação entre os átomos do NaAc hidratado e do íon acetato, representados no gráfico por pontos. Quando estes pontos pertencem à reta  $y = x$  (função identidade), as distâncias íon acetato = distâncias NaAc hidratado. Nota-se uma boa concordância, com uma pequena aproximação entre os carbonos C80-C81.

Figura 4.17 – Gráfico comparativo das distâncias entre os átomos do NaAc hidratado e do NaAc isolado.



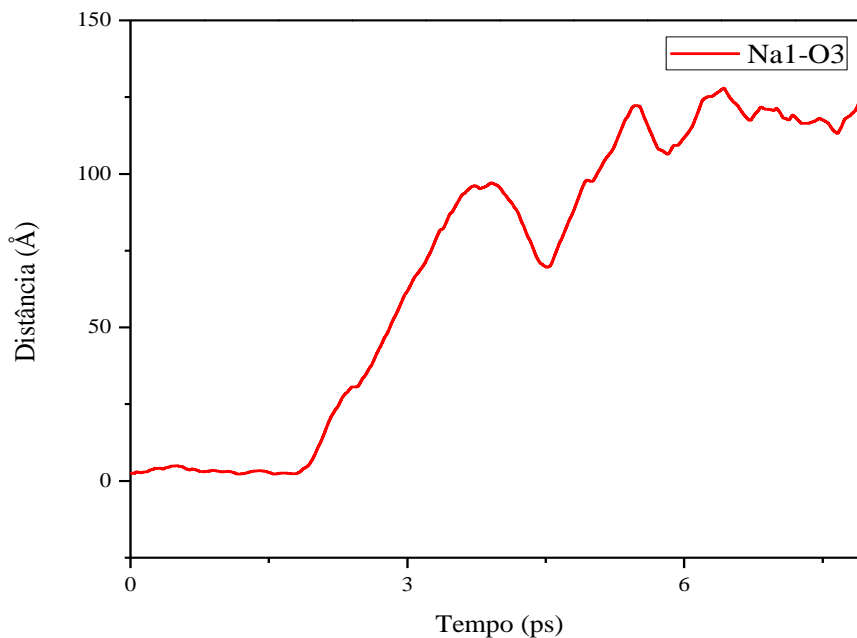
Da Tabela 3 e Tabela 4 tem-se três grupos de comprimento de ligação entre os átomos do NaAc hidratado e do NaAc isolado, representados no gráfico por pontos. Quando estes pontos pertencem à reta  $y = x$  (função identidade), as distâncias NaAc isolado = distâncias NaAc hidratado. Nota-se uma excelente aproximação.

Figura 4.18 – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos Na1 e O2 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.



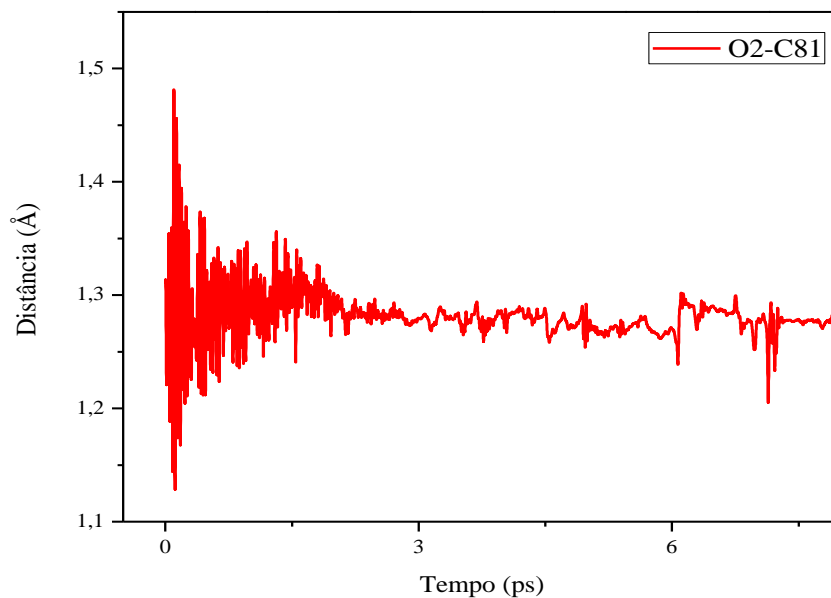
A Figura 4.18 representa a distância média (em função do tempo) entre os átomos Na1-O2 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 4. A distância média observada cerca de 70,95 Å foi determinada em apenas 8 ps; observando que nos primeiros 2 ps esta distância estava em torno de 2,2 Å como no acetato isolado; e a partir de 2 ps a distância aumentou rapidamente, atingindo valores enormes, com enormes desvios padrões, comprovando a alta solubilidade desse sal em água.

Figura 4.19 – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos Na1 e O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.



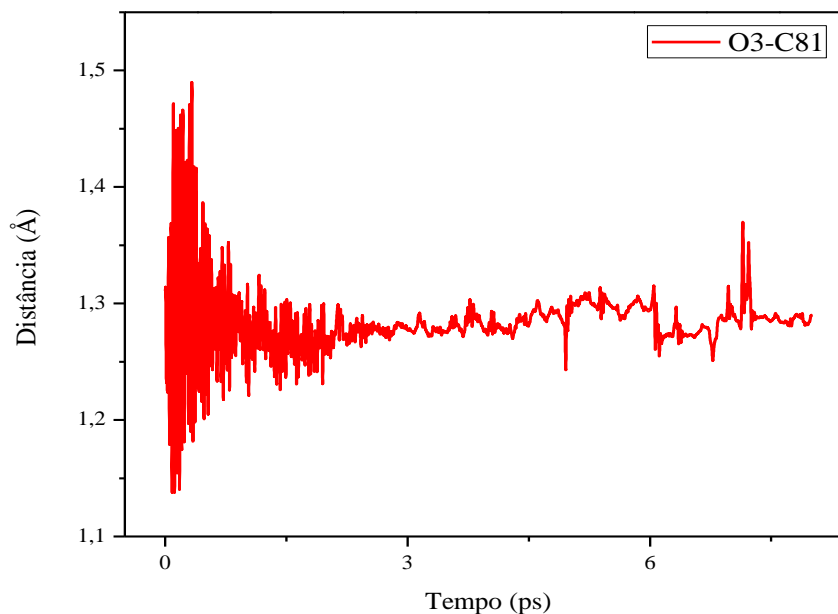
A Figura 4.19 representa a distância média (em função do tempo) entre os átomos Na1-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 4. A distância média observada cerca de 70,17 Å foi determinada em apenas 8 ps; observando que nos primeiros 2 ps esta distância estava em torno de 2,2 Å como no acetato isolado; e a partir de 2 ps a distância aumentou rapidamente, atingindo valores enormes, com enormes desvios padrões, comprovando a alta solubilidade desse sal em água.

Figura 4.20 – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos O2 e C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.



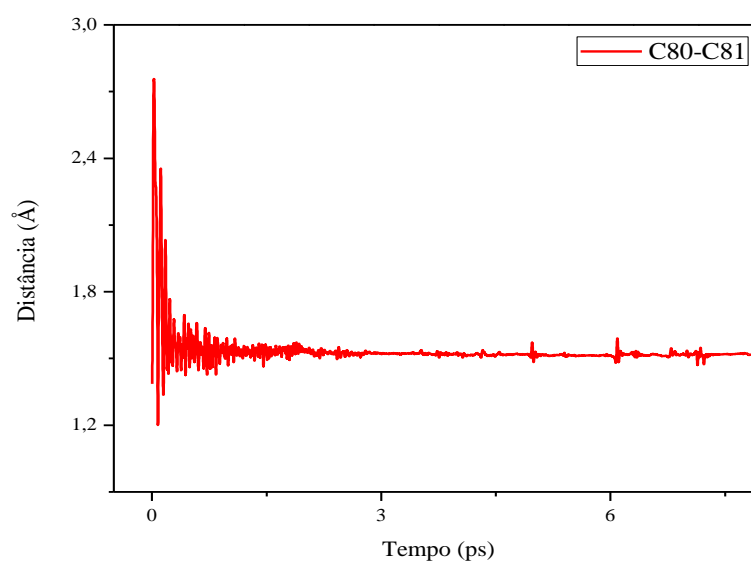
Observa-se da Figura 4.20 que a distância média entre O2-C81 está em torno de 1,28 Å conforme Tabela 4. Entre 6 e 7 ps, o gráfico apresenta alguns picos e declínios súbitos, isso indica que o sistema vai acumulando energia e de repente, essa energia resulta em uma oscilação no comprimento da ligação. Isso é observado também nas Figuras 4.21, 4.23, 4.24, 4.25, mas praticamente não é observado na Figura 4.18, ligação C80 – C81.

Figura 4.21 – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos O3 e C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.



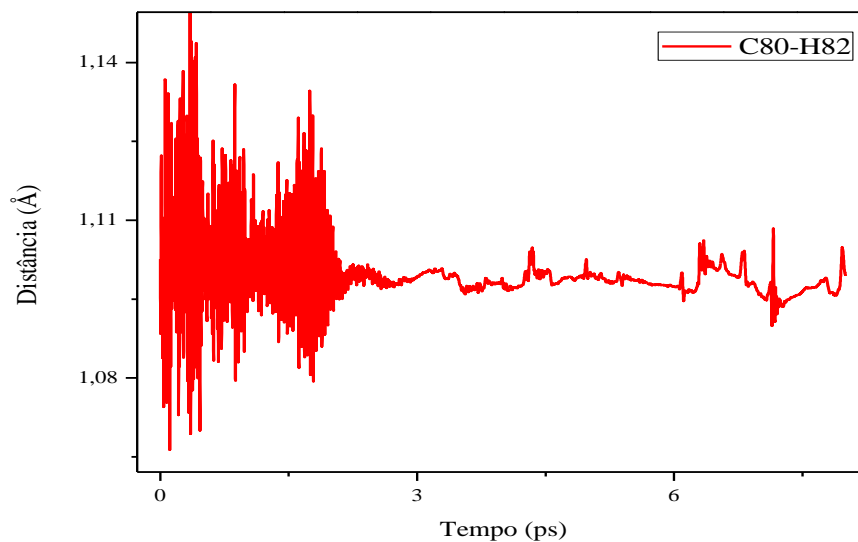
Observa-se da Figura 4.21 que a distância média entre O3-C81 está em torno de 1,28 Å conforme Tabela 4.

Figura 4.22 – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos C80 e C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.



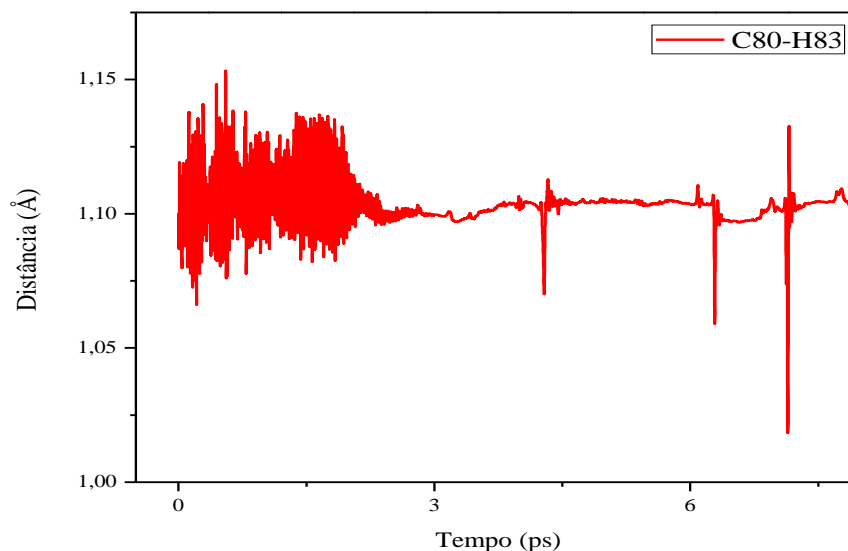
Observa-se da Figura 4.22 que a distância média entre C80-C81 está em torno de 1,53 Å conforme Tabela 4.

Figura 4.23 – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos C80 e H82 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.



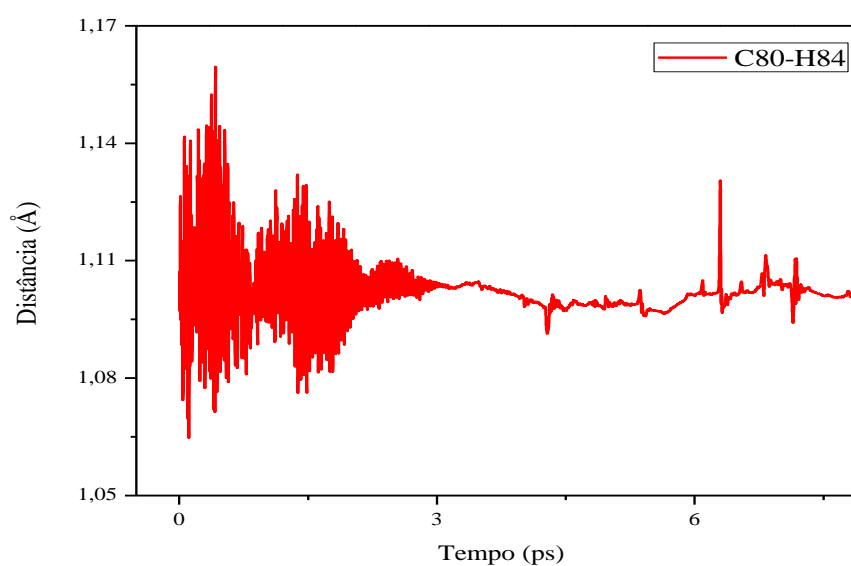
Observa-se da Figura 4.23 que a distância média entre C80-H82 está em torno de 1,10 Å conforme Tabela 4.

Figura 4.24 – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos C80 e C83 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.



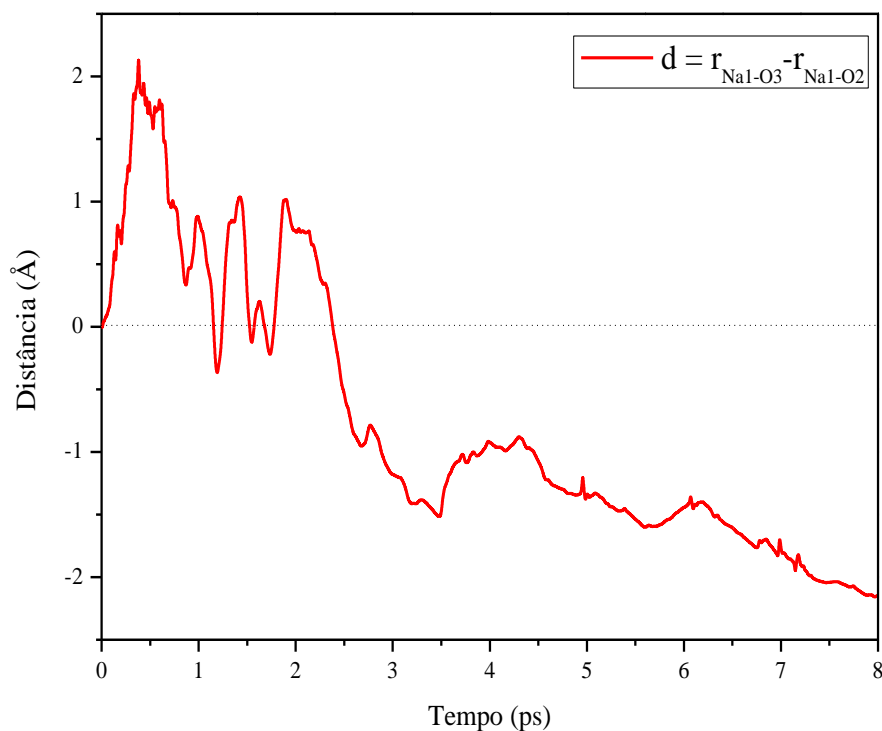
Observa-se da Figura 4.24 que a distância média entre C80-H83 está em torno de 1,10 Å conforme Tabela 4.

Figura 4.25 – Distâncias médias *versus* tempo entre os átomos C80 e H84 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme Tabela 4.



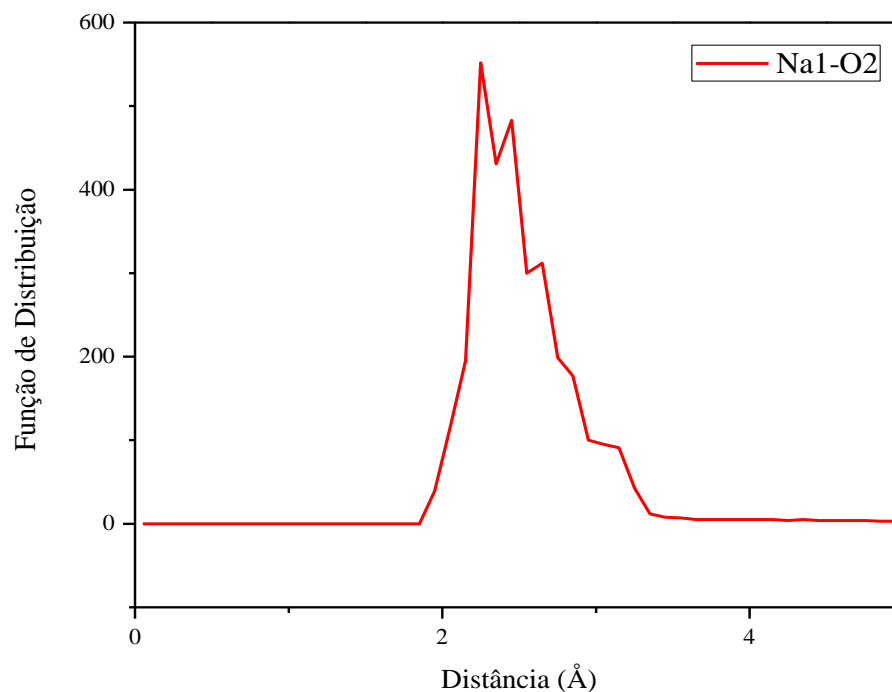
Observa-se da Figura 4.25 que a distância média entre C80-H84 está em torno de 1,10 Å conforme Tabela 4.

Figura 4.26 – Diferença entre as distâncias médias *versus* tempo entre os átomos Na1 e O3 e Na1 e O2 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



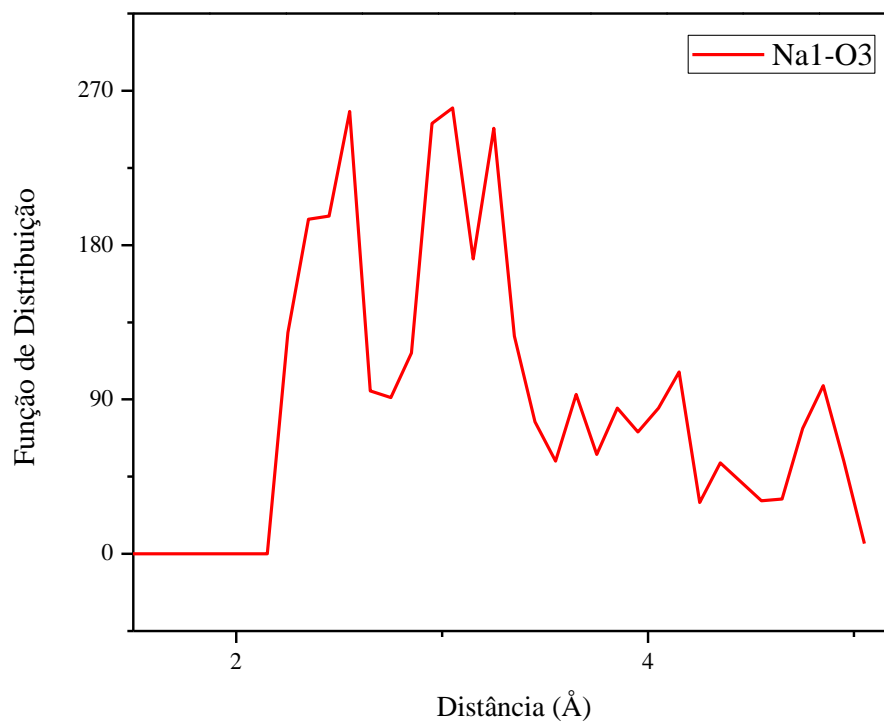
Observa-se da Figura 4.26 que até 2,4 ps a diferença é praticamente positiva, indicando que  $r_{\text{Na1-O3}}$  é maior que  $r_{\text{Na1-O2}}$ , portanto, o átomo de sódio estará mais próximo de O2; e que a partir de 2,4 ps a diferença é negativa, indicando que  $r_{\text{Na1-O3}}$  é menor que  $r_{\text{Na1-O2}}$ , portanto, o átomo de sódio estará mais próximo de O3.

Figura 4.27 - Variações da Função de Distribuição *versus* distância média dos átomos Na1 e O2 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



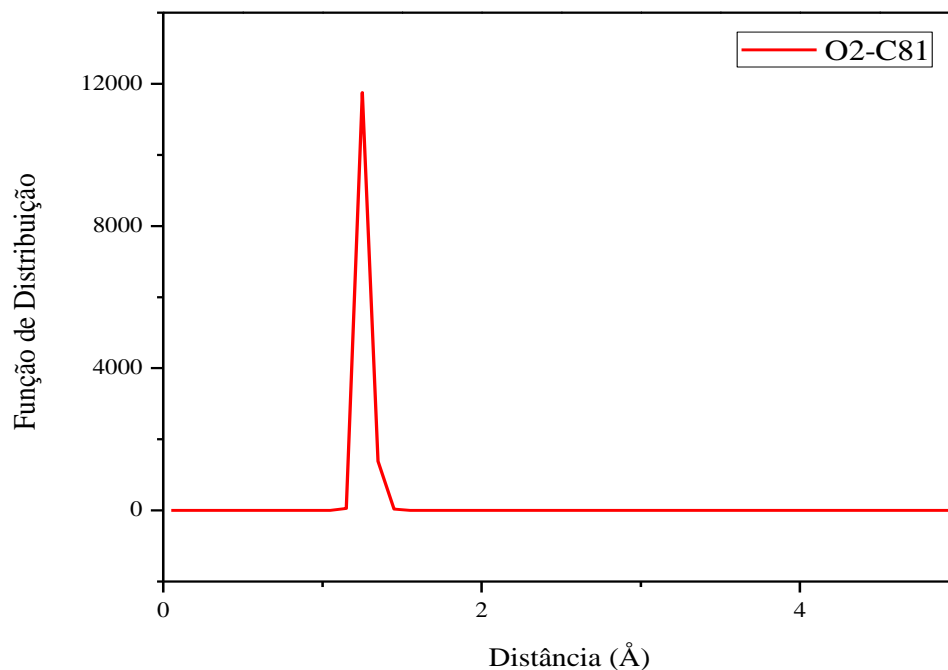
Observa-se da Figura 4.27 que a Função de Distribuição apresenta um pico quando a distância média é de 2,4 Å e outro quando a distância média é de 2,6 Å.

Figura 4.28 - Variações da Função de Distribuição versus distância média dos átomos Na1 e O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



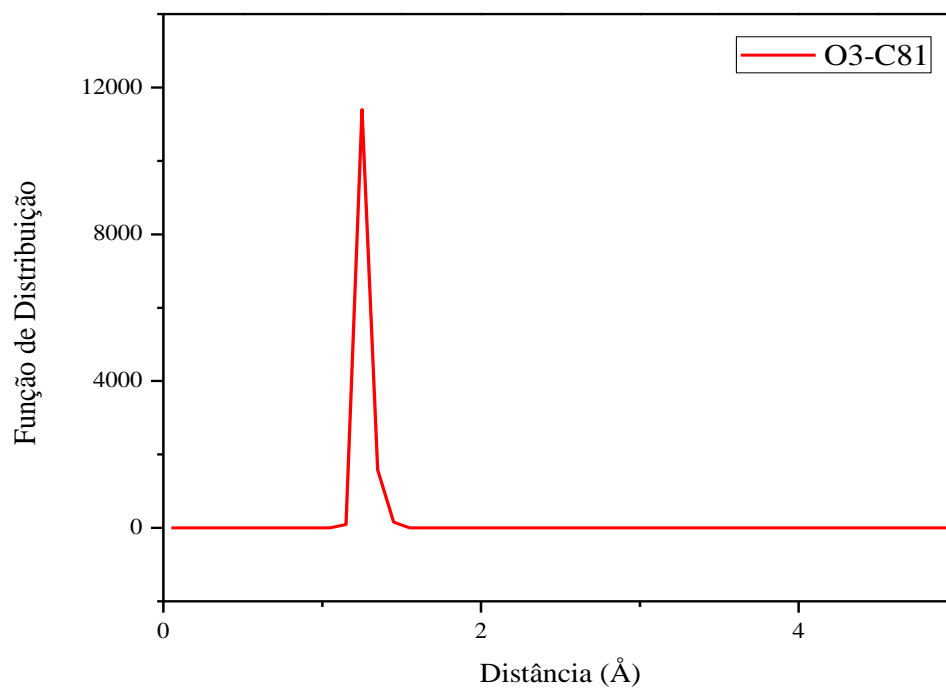
Observa-se da Figura 4.28 que a Função de Distribuição apresenta três picos: um quando a distância média é de 2,6 Å; outro quando a distância média é de 3,2 Å e outro quando a distância média é de 3,4 Å.

Figura 4.29 - Variações da Função de Distribuição versus distância média dos átomos O2 e C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



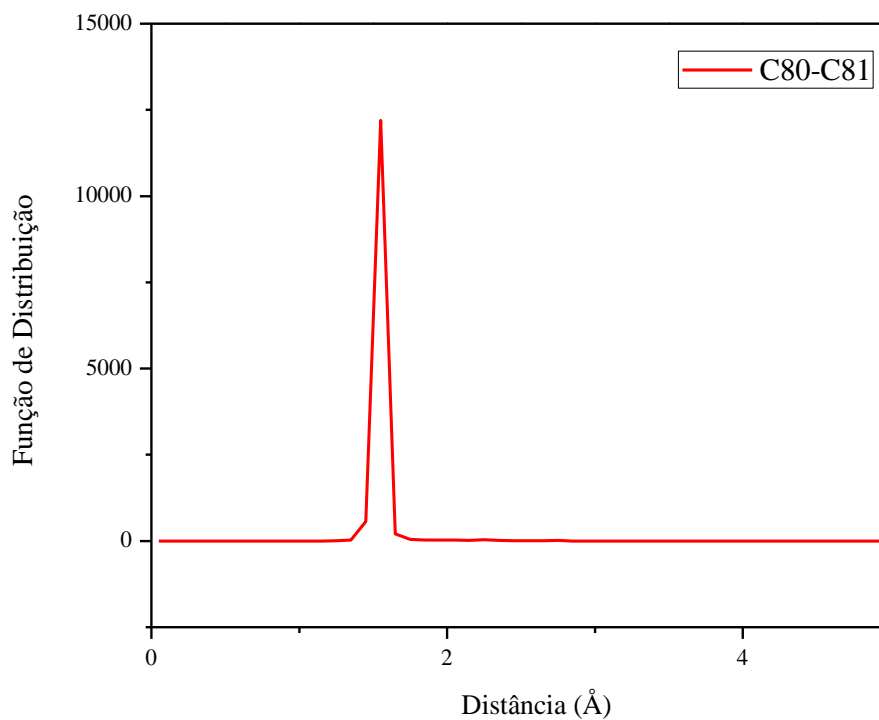
Observa-se da Figura 4.29 que a Função de Distribuição apresenta um pico quando a distância média é de 1,3 Å. Comparando a Figura 4.11 ( $\text{Ac}^-$ ) com a Figura 4.25 (NaAc hidratado) nota-se que a Função de Distribuição apresenta-se larga na Figura 4.11 e estreita na Figura 4.25. Isso mostra o efeito do solvente sobre os parâmetros geométricos. Quanto mais estreita a banda, maior é a solubilidade, que no caso do acetato de sódio é 365 g/L. Observa-se bandas estreitas também, nas Figuras 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34. Isso mostra que os átomos estão fortemente ligados.

Figura 4.30 - Variações da Função de Distribuição versus distância média dos átomos O3 e C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



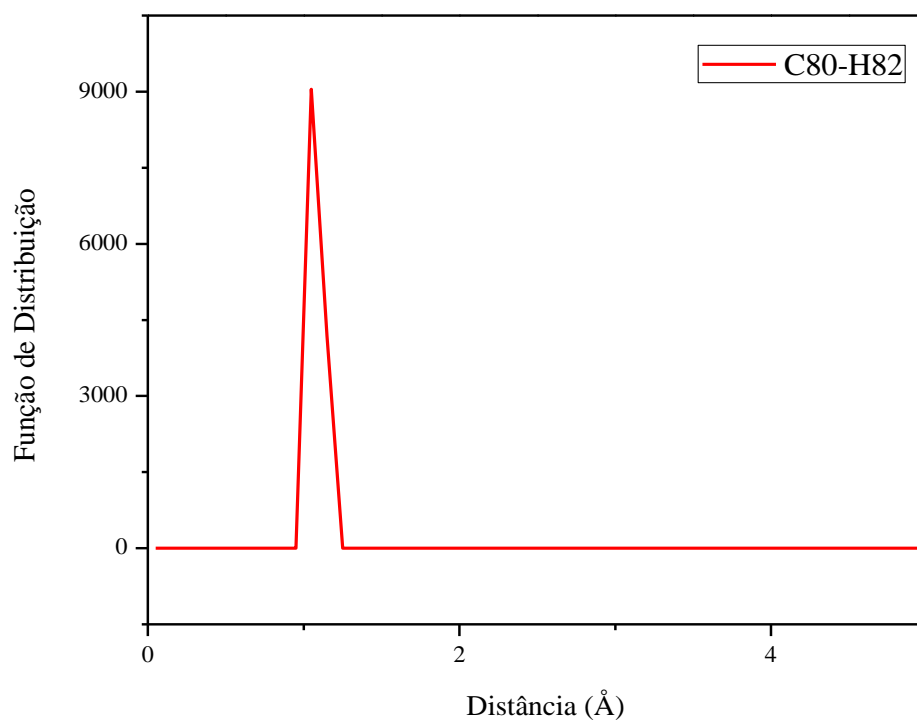
Observa-se da Figura 4.30 que a Função de Distribuição apresenta um pico quando a distância média é de 1,3 Å.

Figura 4.31 - Variações da Função de Distribuição versus distância média dos átomos C80 e C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



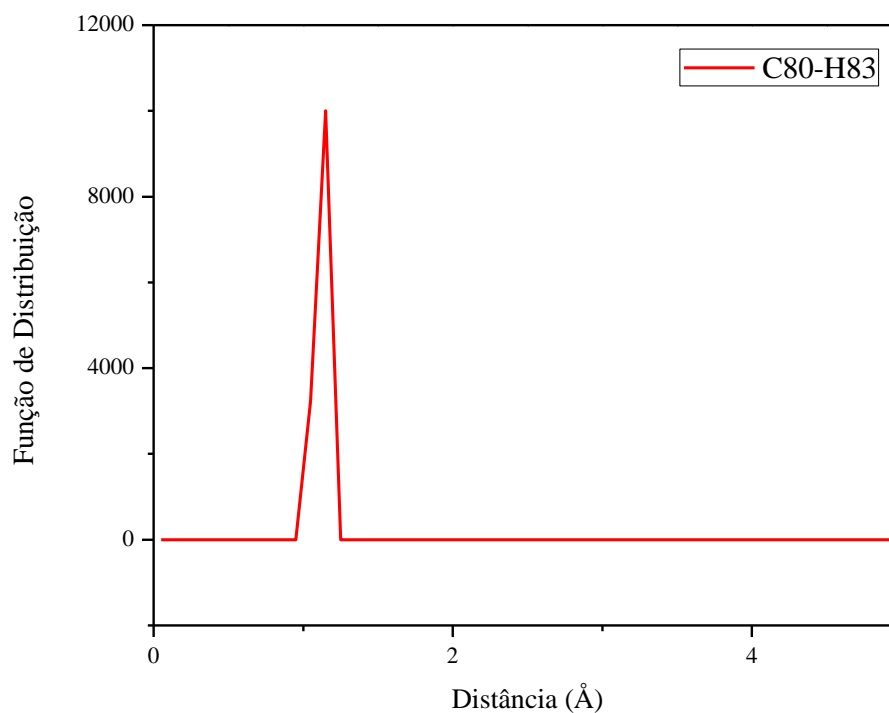
Observa-se da Figura 4.31 que a Função de Distribuição apresenta um pico quando a distância média é de 1,5 Å.

Figura 4.32 - Variações da Função de Distribuição versus distância média dos átomos C80 e H82 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



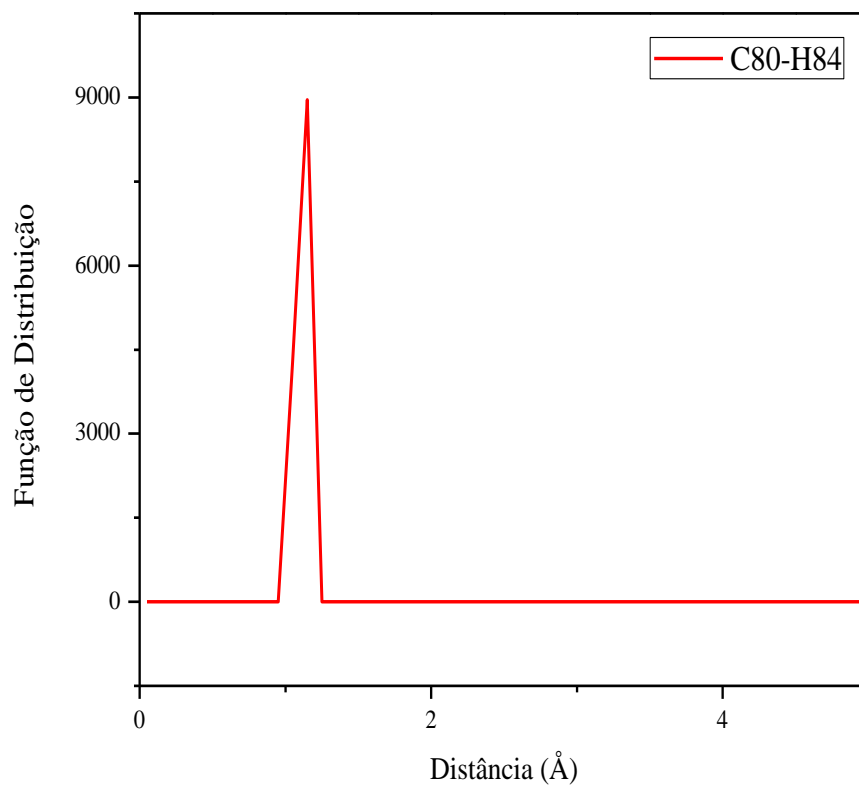
Observa-se da Figura 4.32 que a Função de Distribuição apresenta um pico quando a distância média é de 1,1 Å.

Figura 4.33 - Variações da Função de Distribuição versus distância média dos átomos C80 e H83 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



Observa-se da Figura 4.33 que a Função de Distribuição apresenta um pico quando a distância média é de 1,1 Å.

Figura 4.34 - Variações da Função de Distribuição versus distância média dos átomos C80 e C84 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



Observa-se da Figura 4.34 que a Função de Distribuição apresenta um pico quando a distância média é de 1,1 Å.

### 4.3.2 Ângulos de Ligação

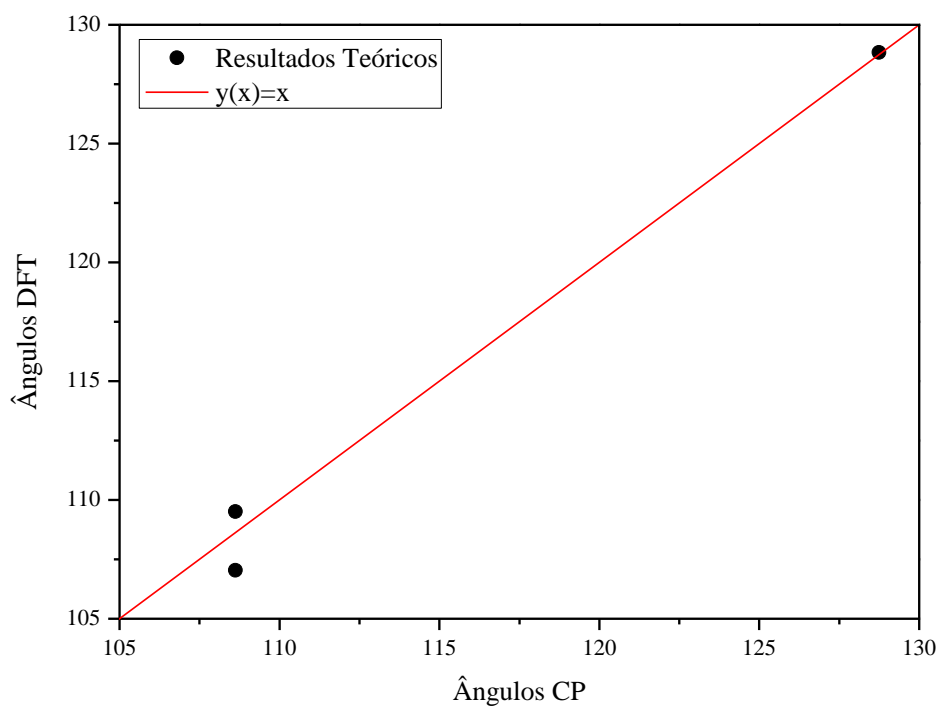
Os valores médios dos ângulos de ligação calculados do ânion acetato e seus respectivos desvios padrões usando DFT base B3LYP 6-311++ (3df,2pd) e suas respectivas diferenças percentuais estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Valores médios dos ângulos inter atômicos do ânion Ac<sup>-</sup>, com seus respectivos desvios padrões. A diferença, em valores absolutos, refere-se à comparação entre o ânion acetato calculado e DFT.

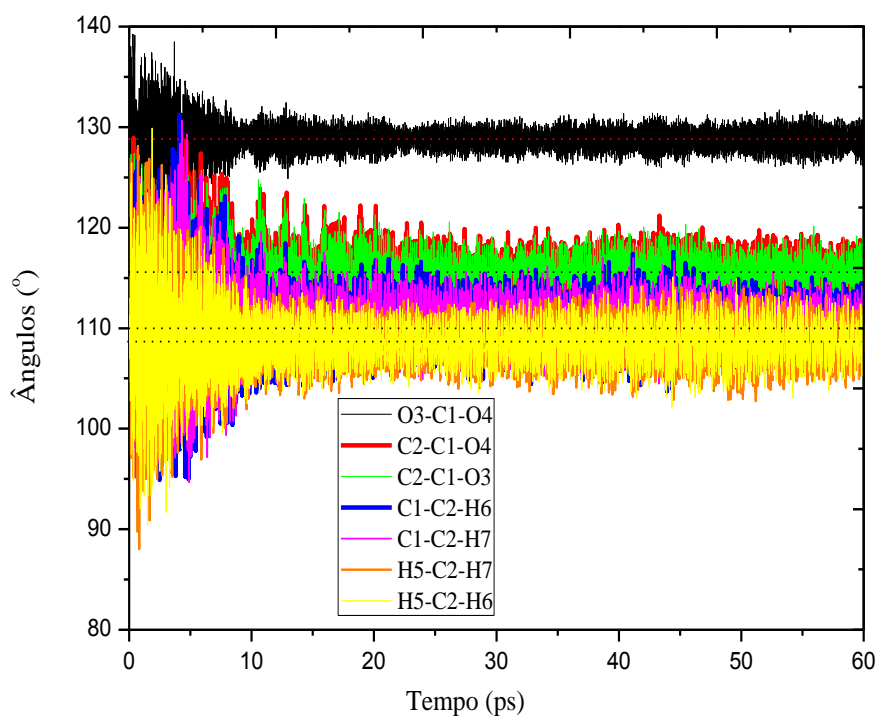
No	Átomos	Ângulos (Θ) (°)	Erro (variância)	Desvio padrão	DFT(D)	Diferença *(%)
01	O3-C1-O4	128,75	2,1933353	1,4809903	128,84	0,07
02	C2-C1-O4	115,60	5,8191004	2,4122782	-	-
03	C2-C1-O3	115,59	5,6350002	2,3738141	-	-
04	C1-C2-H6	110,23	7,6733146	2,7700717	-	-
05	C1-C2-H7	110,22	7,6608186	2,7678177	-	-
06	H5-C2-H7	108,62	6,8428178	2,6158788	107,03	1,49
07	H5-C2-H6	108,63	6,7720709	2,6023231	109,51	0,80

$$* \left| \frac{\theta - D}{D} \right| \cdot 100$$

Figura 4.35 – Gráfico comparativo dos ângulos entre os átomos por DFT e por CP.

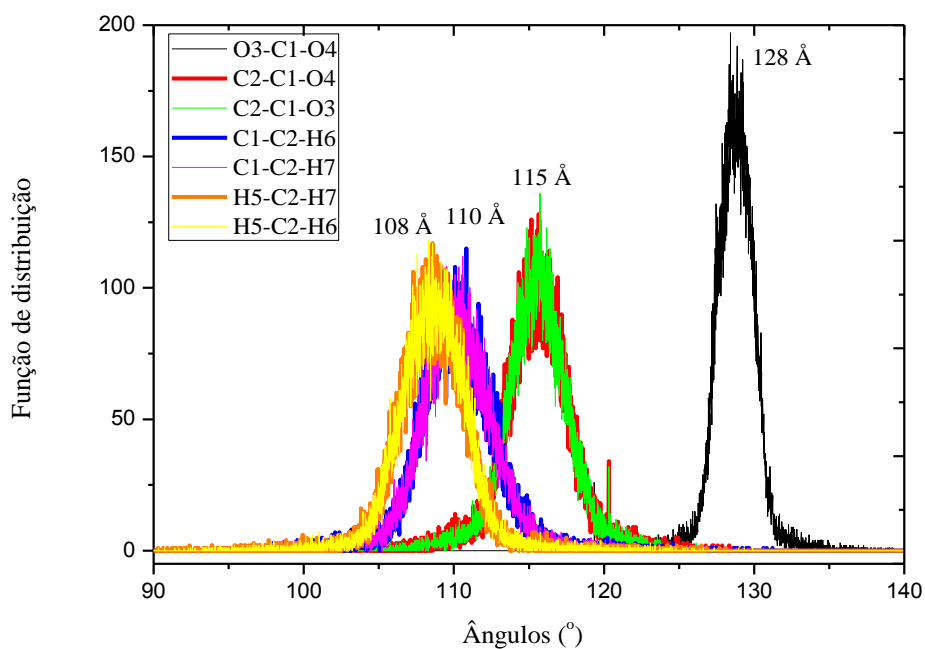


Da Tabela 5 tem-se três ângulos de ligação entre os átomos do ânion  $Ac^-$  representados no gráfico por pontos. Quando estes pontos pertencem à reta  $y = x$  (função identidade), os ângulos CP = ângulos DFT. Nota-se uma boa aproximação.

Figura 4.36 - Variação dos ângulos de ligação do ânion  $\text{Ac}^-$ .

Observa-se da Figura 4.36 que o valor médio do ângulo entre O3-C1-O4 está em torno de  $128,8^\circ$ ; entre C2-C1-O4 e C2-C1-O3 está em torno de  $115,6^\circ$ ; entre C1-C2-H6 e C1-C2-H7 está em torno de  $110,2^\circ$  e entre H5-C2-H7 e H5-C2-H6 está em torno de  $108,6^\circ$  conforme Tabela 5.

Figura 4.37 – Variação da Função de Distribuição *versus* ângulos do ânion  $\text{Ac}^-$ .



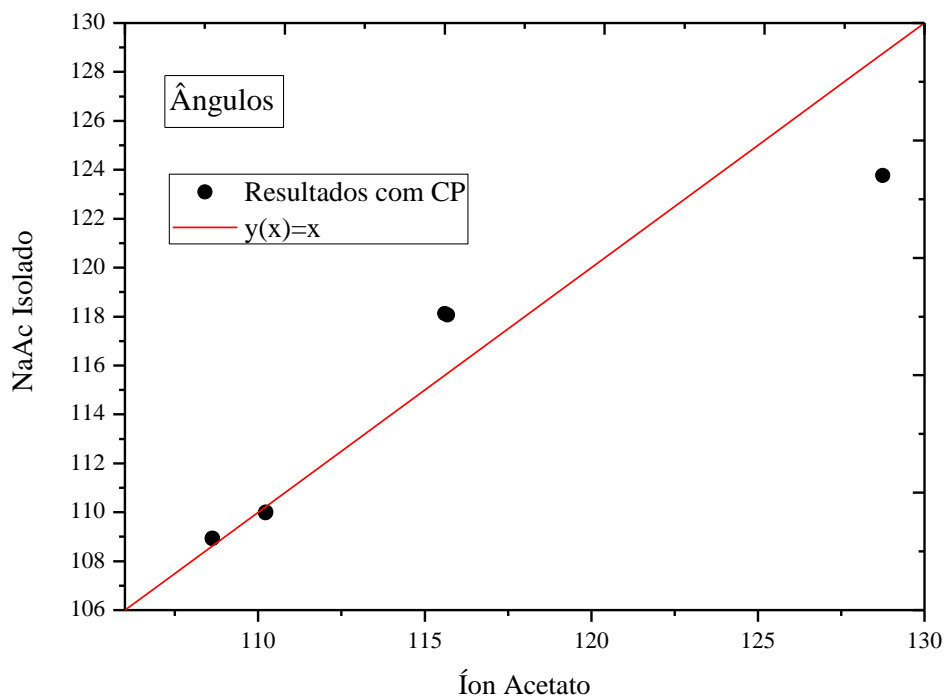
Observa-se da Figura 4.37 que a Função de Distribuição possui picos para os respectivos valores médios dos ângulos entre O3-C1-O4 ( $128^\circ$ ); entre C2-C1-O4 e C2-C1-O3 ( $115^\circ$ ); entre C1-C2-H6 e C1-C2-H7 ( $110^\circ$ ) e entre H5-C2-H7 e H5-C2-H6 ( $108^\circ$ ), conforme Tabela 5. O ângulo entre O3-C1-O4 apresenta banda mais estreita indicando um valor médio com menor desvio padrão. Os outros ângulos apresentam bandas mais largas indicando um valor médio com maior desvio padrão.

Os valores médios dos ângulos de ligação calculados do acetato de sódio isolado no vácuo e seus respectivos desvios padrões estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** - Valores médios dos ângulos inter atômicos do NaAc isolado, com seus respectivos desvios padrões.

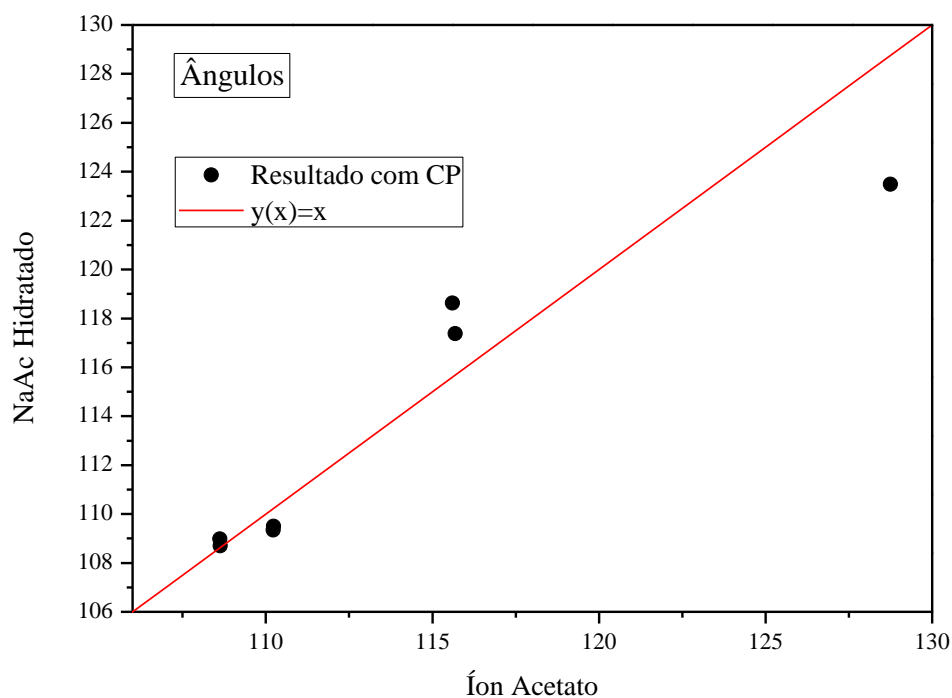
No.	Átomos	Ângulos ( $^{\circ}$ )	Erro (variância)	Desvio padrão
01	O2 - Na1 - O3	61,13	4,2043486	2,0504484
02	Na1 - O3 - C5	87,59	2,7623279	1,6620231
03	Na1 - O2 - C5	87,46	2,7120855	1,6468388
04	O2 - C5 - O3	123,77	1,1997836	1,0953467
05	O2 - C5 - C4	118,12	1,2671610	1,1256820
06	O3 - C5 - C4	118,06	1,3395844	1,1574037
07	C5 - C4 - H8	109,97	4,7451820	2,1783423
08	C5 - C4 - H6	110,17	3,7412925	1,9342406
09	C5 - C4 - H7	110,00	4,4437118	2,1080105
10	H8 - C4 - H6	108,92	3,6284866	1,9048588
11	H8 - C4 - H7	108,64	3,8735633	1,9681369
12	H7 - C4 - H6	108,94	3,7661133	1,9406474

Figura 4.38 – Gráfico comparativo dos ângulos inter atômicos do NaAc isolado e do íon acetato.



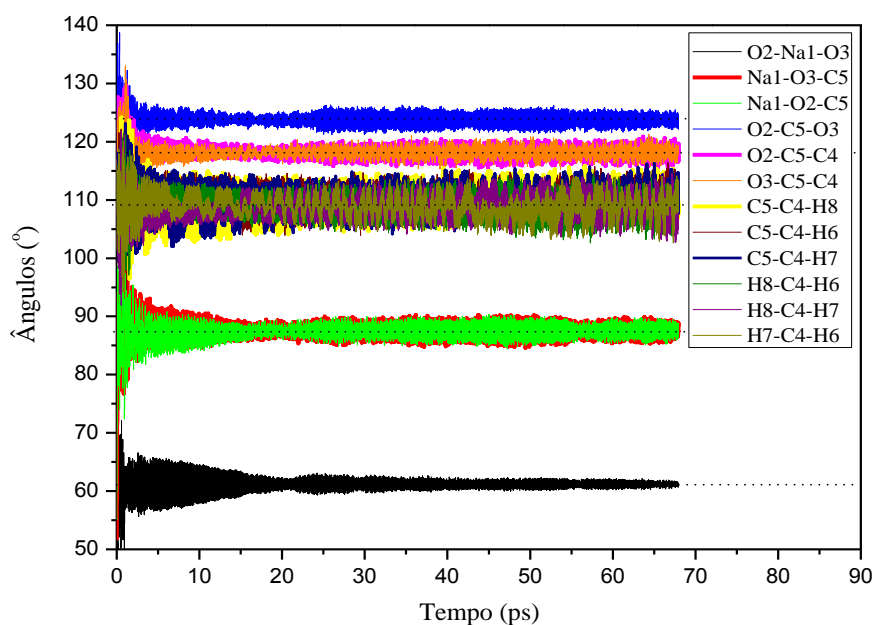
Da Tabela 5 da Tabela 6 tem-se quatro grupos de ângulos de ligação entre os átomos do NaAc isolado e do íon acetato, representados no gráfico por pontos. Quando estes pontos pertencem à reta  $y = x$  (função identidade), os ângulos íon acetato = ângulos NaAc isolado. Nota-se um aumento dos ângulos entre O2-C5-C4 e O3-C5-C4 e diminuição do ângulo entre O2-C5-O3.

Figura 4.39 – Gráfico comparativo dos ângulos inter atômicos do NaAc hidratado e do íon acetato.



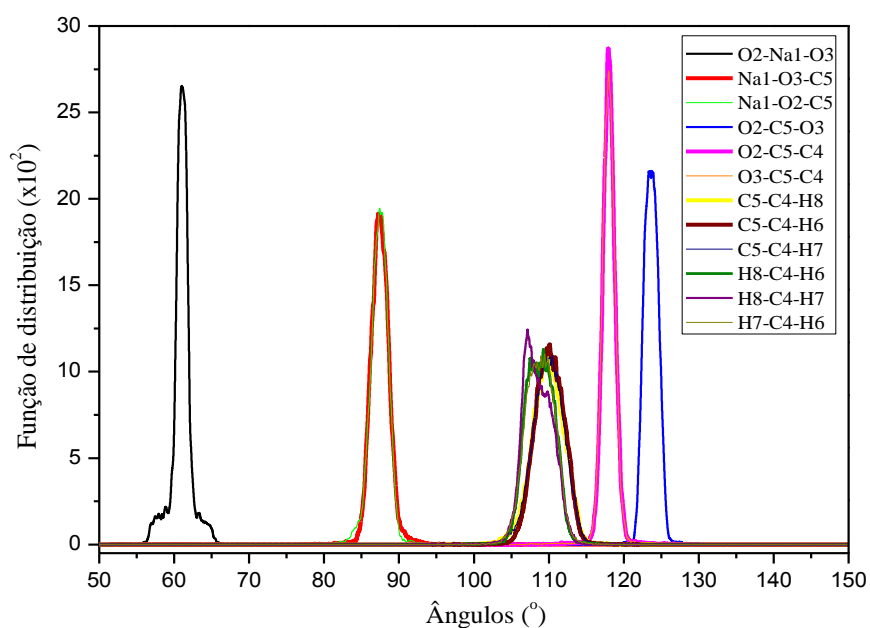
Da Tabela 5 e Tabela 7 tem-se cinco grupos de ângulos entre os átomos do NaAc hidratado e do íon acetato, representados no gráfico por pontos. Quando estes pontos pertencem à reta  $y = x$  (função identidade), os ângulos íon acetato = ângulos NaAc hidratado. Nota-se um aumento dos ângulos C80-C81-O2 e C80-C81-O3 e uma diminuição do ângulo entre O2-C81-O3, com a hidratação.

Figura 4.40 - Variação dos ângulos de ligação do NaAc.



Observa-se da Figura 4.40 que o valor médio do ângulo entre O2-Na1-O3 está em torno de  $61,1^\circ$ ; entre Na1-O3-C5 e Na1-O2-C5 está em torno de  $87,6^\circ$ ; entre O2-C5-O3 está em torno de  $123,8^\circ$ ; entre O2-C5-C4 e O3-C5-C4 está em torno de  $118,1^\circ$ ; entre C5-C4-H8, C5-C4-H6 e C5-C4-H7 está em torno de  $110,0^\circ$  e entre H8-C4-H6, H8-C4-H7 e H7-C4-H6 está em torno de  $109,0^\circ$ , conforme Tabela 6. Comparando as Tabelas 5 e 6, nota-se que o sódio diminuiu o ângulo O-C-O, que no ânion  $\text{Ac}^-$  é  $128,75^\circ$  e no NaAc isolado é  $123,77^\circ$ .

Figura 4.41 - Variação da Função de Distribuição *versus* ângulos do NaAc.



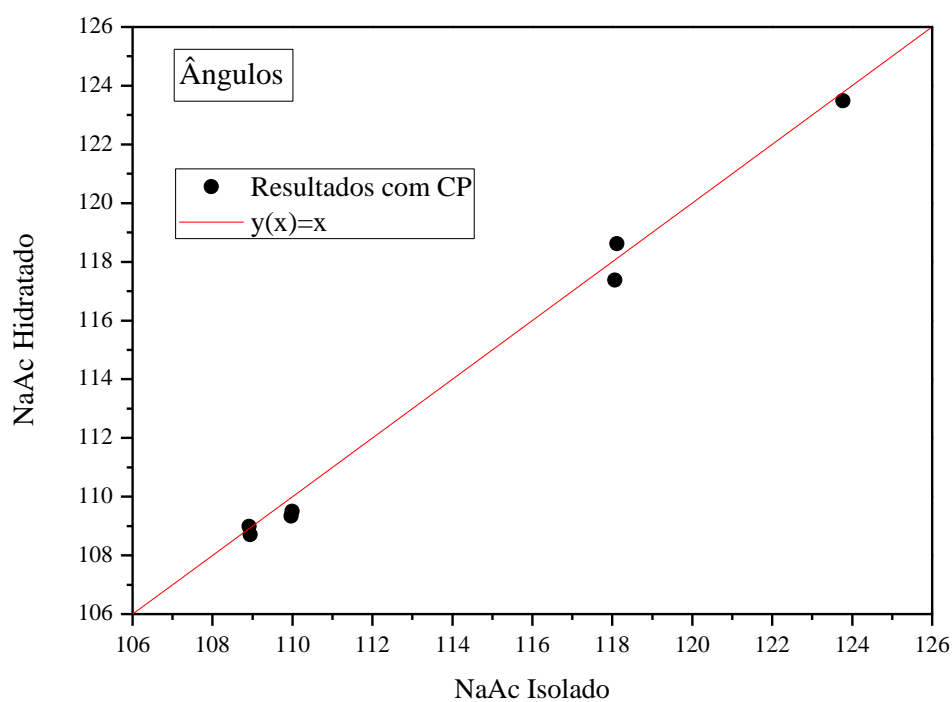
Observa-se da Figura 4.41 que a Função de Distribuição possui picos para os respectivos valores médios dos ângulos entre O2-Na1-O3 (61°); entre Na1-O3-C5 e Na1-O2-C5 (88°); entre O2-C5-O3 (124°); entre O2-C5-C4 e O3-C5-C4 (118°); entre C5-C4-H8, C5-C4-H6 e C5-C4-H7 (110°C) e entre H8-C4-H6, H8-C4-H7 e H7-C4-H6 (109°), conforme Tabela 6.

Os valores médios dos ângulos de ligação calculados do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água e seus respectivos desvios padrões estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** - Valores médios dos ângulos inter atômicos do NaAc hidratado, com seus respectivos desvios padrões.

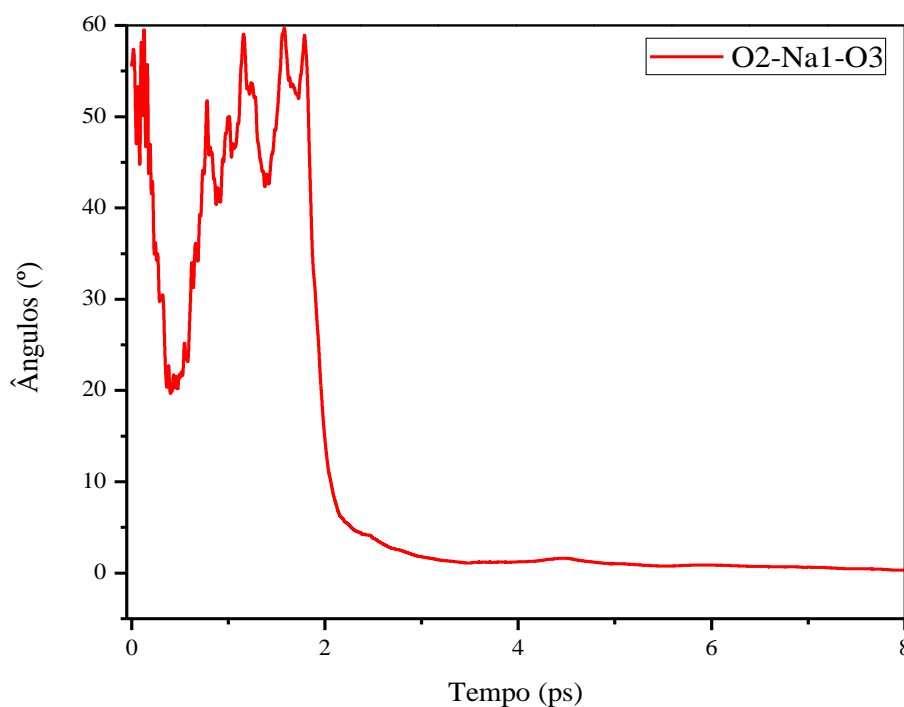
No.	Átomos	Ângulos ( $^{\circ}$ )	Erro (variância)	Desvio padrão
01	O2 - Na1- O3	11,78	354,1345825	18,8184624
02	C81-O3-Na1	111,48	825,9195557	28,7388191
03	C81-O2-Na1	72,90	659,1306152	25,6735420
04	O2-C81-O3	123,48	12,9631414	3,6004336
05	C80-C81-O2	118,62	7,2496748	2,6925218
06	C80-C81- O3	117,37	5,9670014	2,4427464
07	H82-C80-C81	111,47	22,9240818	4,7879114
08	H83-C80-C81	109,50	57,3245506	7,5713015
09	H84-C80-C81	109,34	31,8171883	5,6406698
10	H82-C80-H83	108,70	12,1730890	3,4889934
11	H82-C80-H84	108,98	16,0631351	4,0078850
12	H83-C80-H84	107,63	9,7580824	3,1237929

Figura 4.42 – Gráfico comparativo dos ângulos inter atômicos do NaAc hidratado e do NaAc isolado.



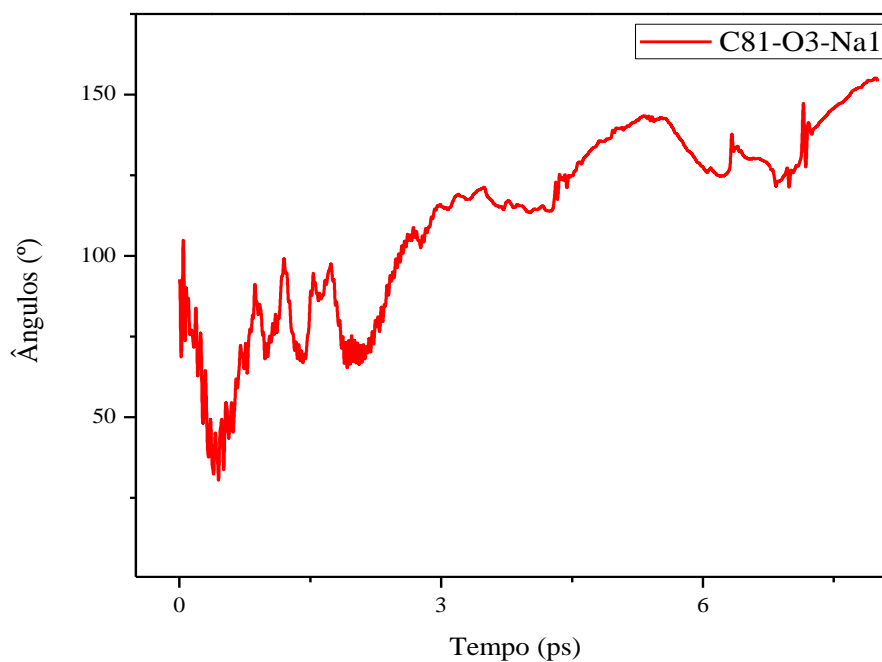
Da Tabela 6 e Tabela 7 tem-se cinco grupos de ângulos entre as ligações entre os átomos do NaAc hidratado e do NaAc isolado, representados no gráfico por pontos. Quando estes pontos pertencem à reta  $y = x$  (função identidade), os ângulos NaAc isolado = ângulos NaAc hidratado. Nota-se uma boa aproximação.

Figura 4.43 - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos O2-Na1-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 7.



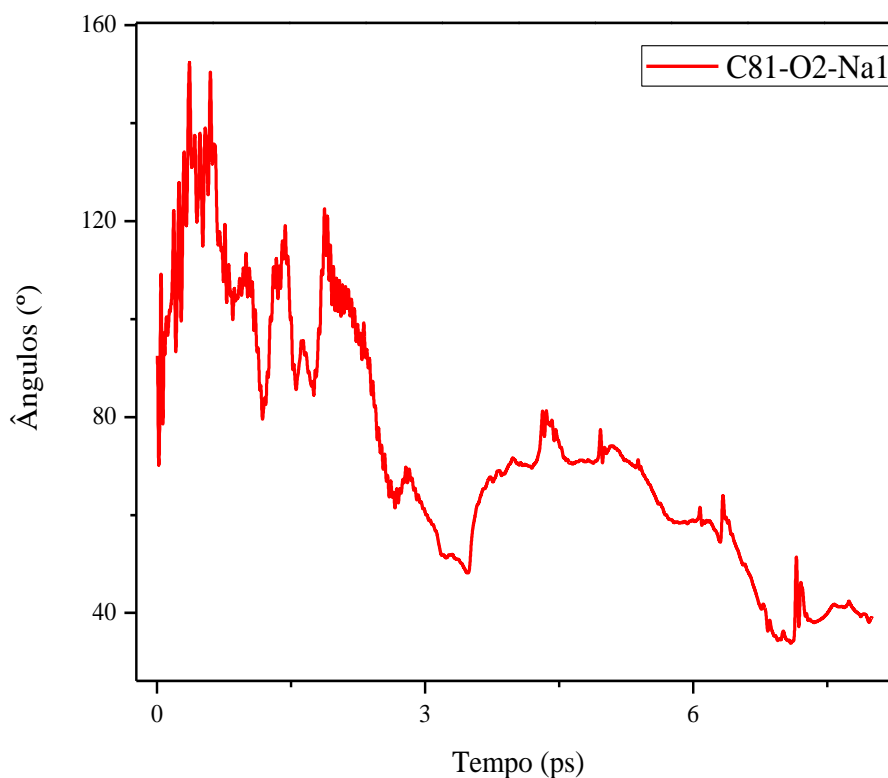
Observa-se da Figura 4.43 que o ângulo médio entre O2-Na1-O3 está em torno de  $11,8^\circ$  durante 8 ps; a partir de 2 ps ele tende a zero, com alto desvio padrão, conforme Tabela 7. Isso ocorre devido a alta solubilidade do acetato de sódio em água, levando o Na1 (cátion  $\text{Na}^+$ ) a se afastar do acetato. As linhas 01, 02 e 03 da Tabela 7 estão desconexas com as outras linhas, inclusive no ângulo O2-Na1-O3 o desvio padrão é maior que a medida (??). Uma justificativa para isso é que os valores dos ângulos inter atômicos são médios e tomados num intervalo de tempo muito curto e ainda, o NaAc foi solubilizado completamente em instantes. O mesmo acontece com as Figuras 4.55, 4.56 e 4.57, de Função de Distribuição *versus* Ângulos.

Figura 4.44 - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos O2-Na1-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 7.



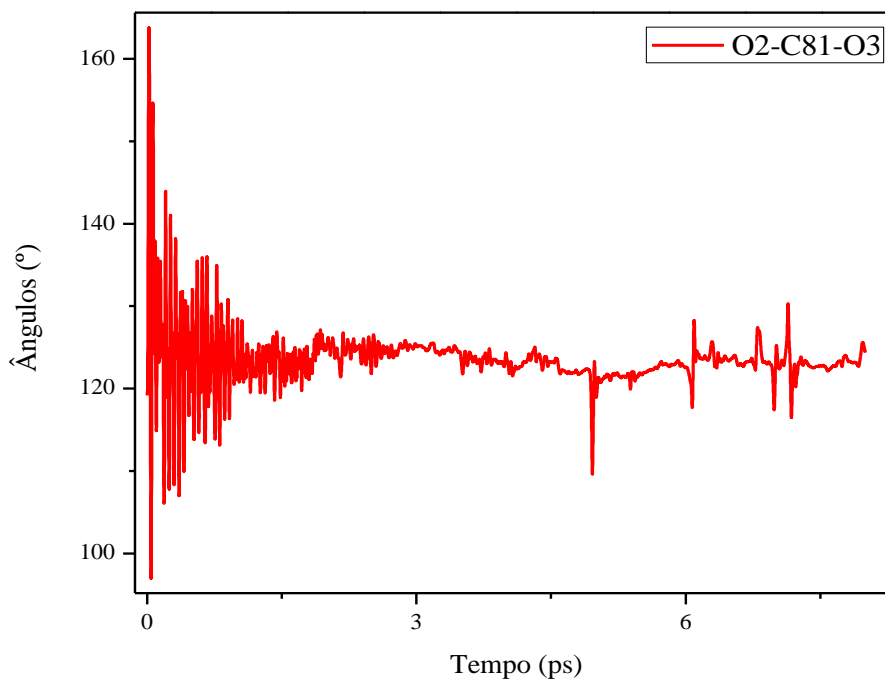
Observa-se da Figura 4.44 que o ângulo médio entre C81-O3-Na1 está em torno de 111,5° durante 8 ps; a partir de 2 ps ele tende a 180°, com alto desvio padrão, conforme Tabela 7, comprovando a figura 4.26. Isso ocorre devido a alta solubilidade do acetato de sódio em água, levando o Na1 (cátion Na<sup>+</sup>) a se afastar do acetato.

Figura 4.45 - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos C81-O2-Na1 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 7.



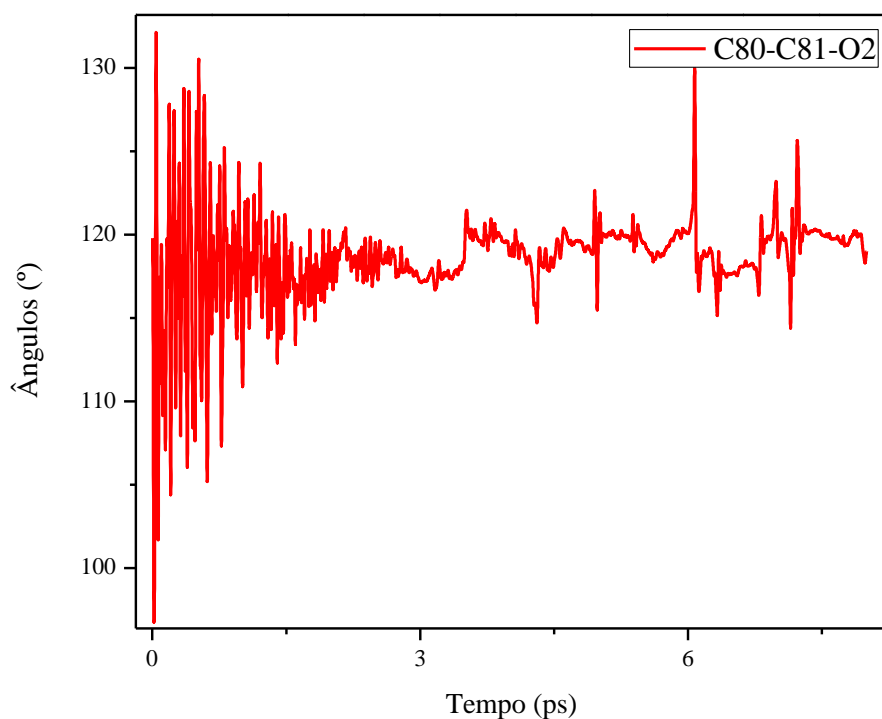
Observa-se da Figura 4.45 que o ângulo médio entre C81-O2-Na1 está em torno de 72,9° durante 8 ps; a partir de 2 ps nota-se variações decrescentes desse ângulo, com alto desvio padrão, conforme Tabela 7, comprovando a figura 4.26. Isso ocorre devido a alta solubilidade do acetato de sódio em água, levando o Na1 (cátion Na<sup>+</sup>) a se afastar do acetato.

Figura 4.46 - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos O2-C81-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 7.



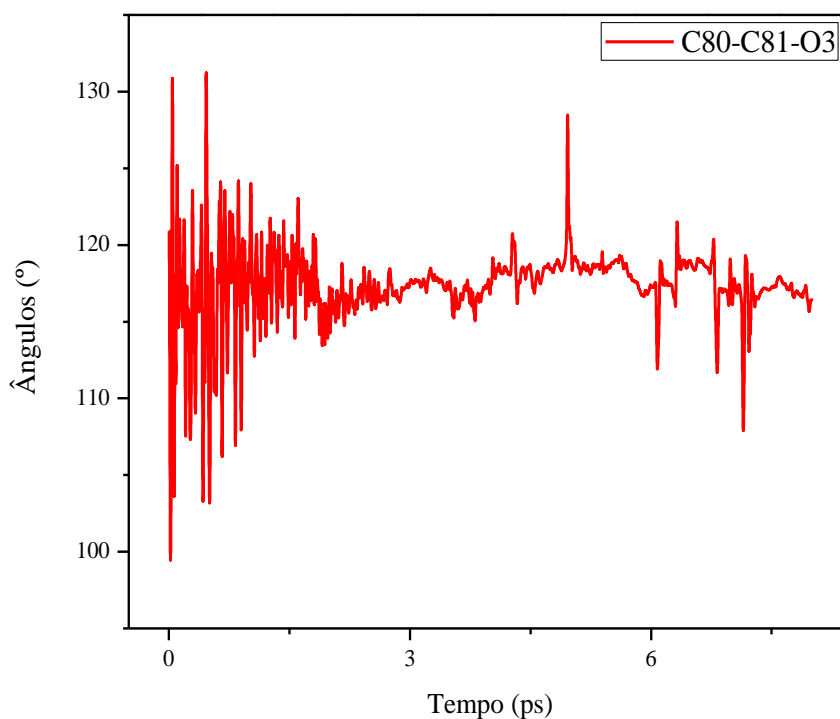
Observa-se da Figura 4.46 que o ângulo médio entre O2-C81-O3 no NaAc hidratado está em torno de  $123,48^\circ$  durante 8 ps, com baixo desvio padrão, conforme Tabela 7, praticamente inalterado comparado com o acetato de sódio isolado,  $123,77^\circ$ , conforme Tabela 6. Entre 5 e 7 ps, o gráfico apresenta alguns picos e declínios súbitos, isso indica que o sistema vai acumulando energia e de repente, essa energia resulta em uma oscilação angular. Isso é observado também nas Figuras 4.47, 4.48, 4.49, 4.50, 4.51, 4.52, 4.53, 4.54.

Figura 4.47 - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos C80-C81-O2 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 7.



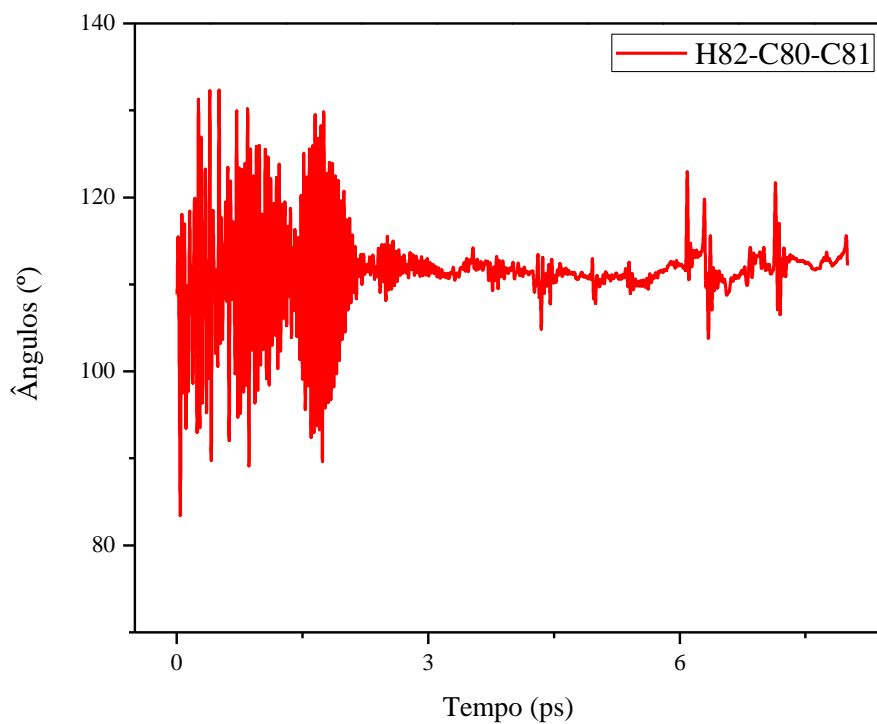
Observa-se da Figura 4.47 que o ângulo médio entre C80-C81-O2 está em torno de 118,6° durante 8 ps, com baixo desvio padrão, conforme Tabela 7, praticamente inalterado comparado com o acetato de sódio isolado, conforme Tabela 6.

Figura 4.48 - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos C80-C81-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 7.



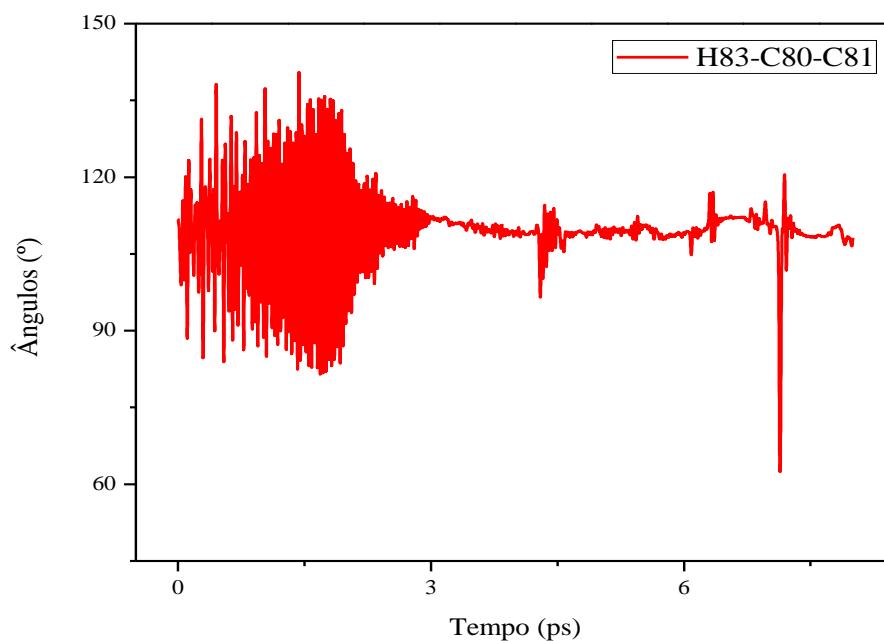
Observa-se da Figura 4.48 que o ângulo médio entre C80-C81-O3 está em torno de 117,4° durante 8 ps, com baixo desvio padrão, conforme Tabela 7, praticamente inalterado comparado com o acetato de sódio isolado, conforme Tabela 6.

Figura 4.49 - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos H82-C80-C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 7.



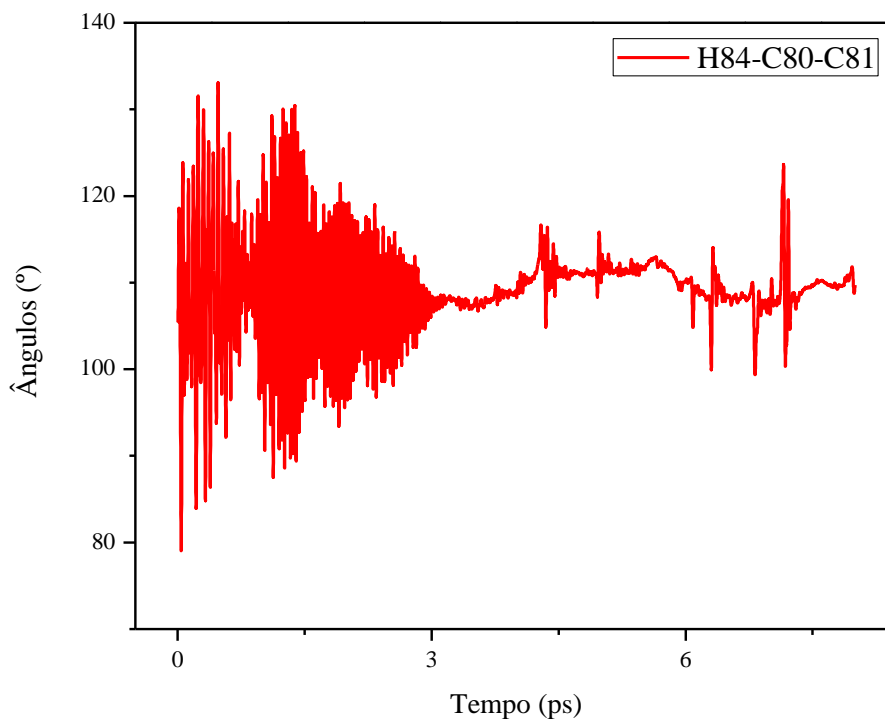
Observa-se da Figura 4.49 que o ângulo médio entre H82-C80-C81 está em torno de 111,5° durante 8 ps, com baixo desvio padrão, conforme Tabela 7, praticamente inalterado comparado com o acetato de sódio isolado, conforme Tabela 6.

Figura 4.50 - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos H83-C80-C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 7.



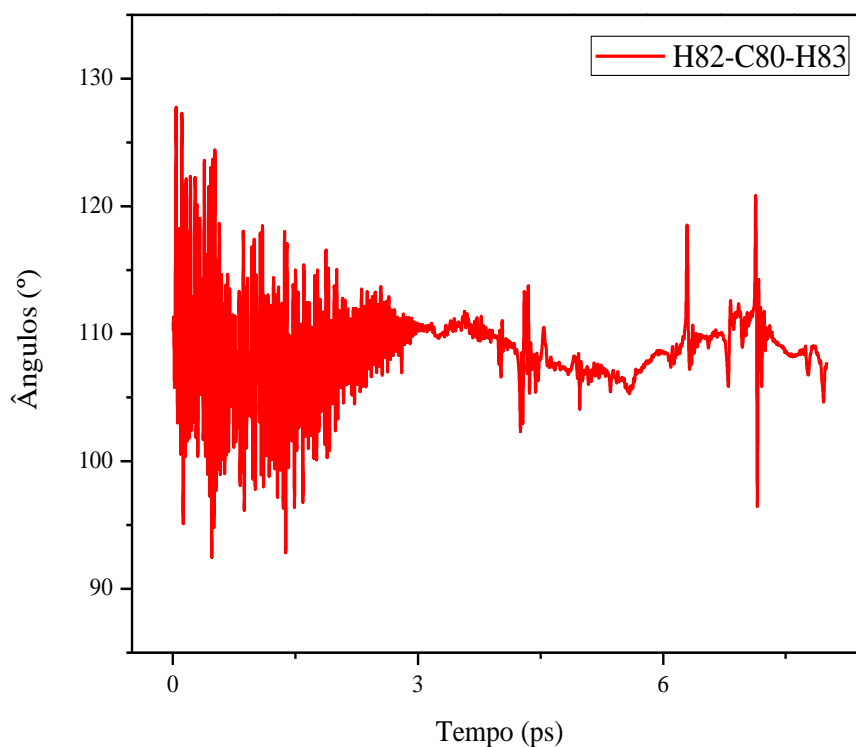
Observa-se da Figura 4.50 que o ângulo médio entre H83-C80-C81 está em torno de  $109,5^\circ$  durante 8 ps, com baixo desvio padrão, conforme Tabela 7, praticamente inalterado comparado com o acetato de sódio isolado, conforme Tabela 6.

Figura 4.51 - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos H84-C80-C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 7.



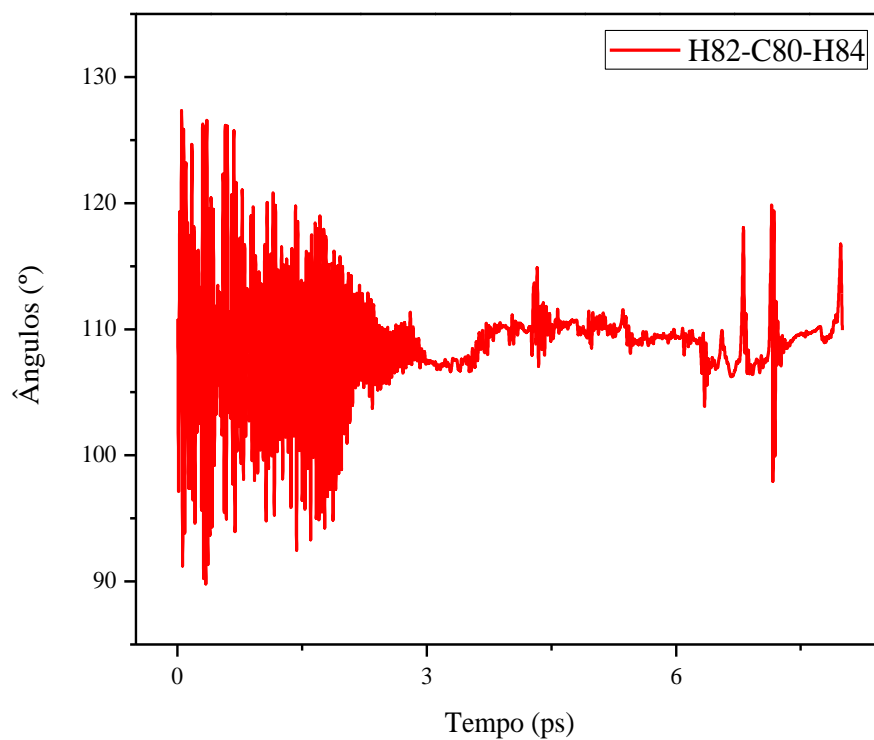
Observa-se da Figura 4.51 que o ângulo médio entre H84-C80-C81 está em torno de  $109,3^\circ$  durante 8 ps, com baixo desvio padrão, conforme Tabela 7, praticamente inalterado comparado com o acetato de sódio isolado, conforme Tabela 6.

Figura 4.52 - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos H82-C80-H83 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 7.



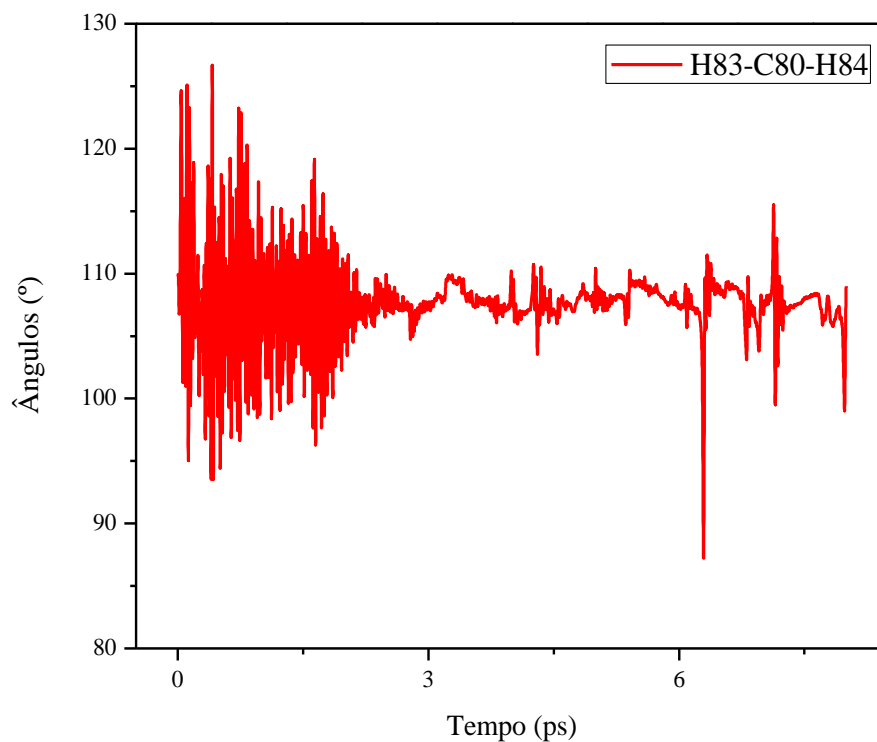
Observa-se da Figura 4.52 que o ângulo médio entre H82-C80-H83 está em torno de 108,7° durante 8 ps, com baixo desvio padrão, conforme Tabela 7, praticamente inalterado comparado com o acetato de sódio isolado, conforme Tabela 6.

Figura 4.53 - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos H82-C80-H84 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 7.



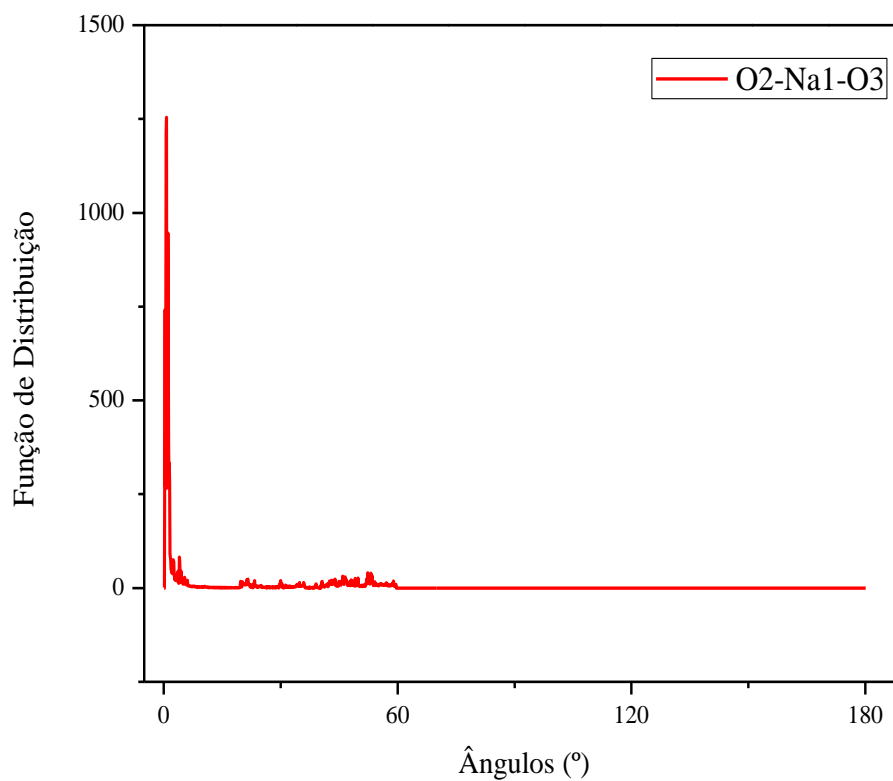
Observa-se da Figura 4.53 que o ângulo médio entre H82-C80-H84 está em torno de  $109,0^\circ$  durante 8 ps, com baixo desvio padrão, conforme Tabela 7, praticamente inalterado comparado com o acetato de sódio isolado, conforme Tabela 6.

Figura 4.54 - Ângulos médios (em função do tempo) entre os átomos H83-C80-H84 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å, conforme a tabela 7.



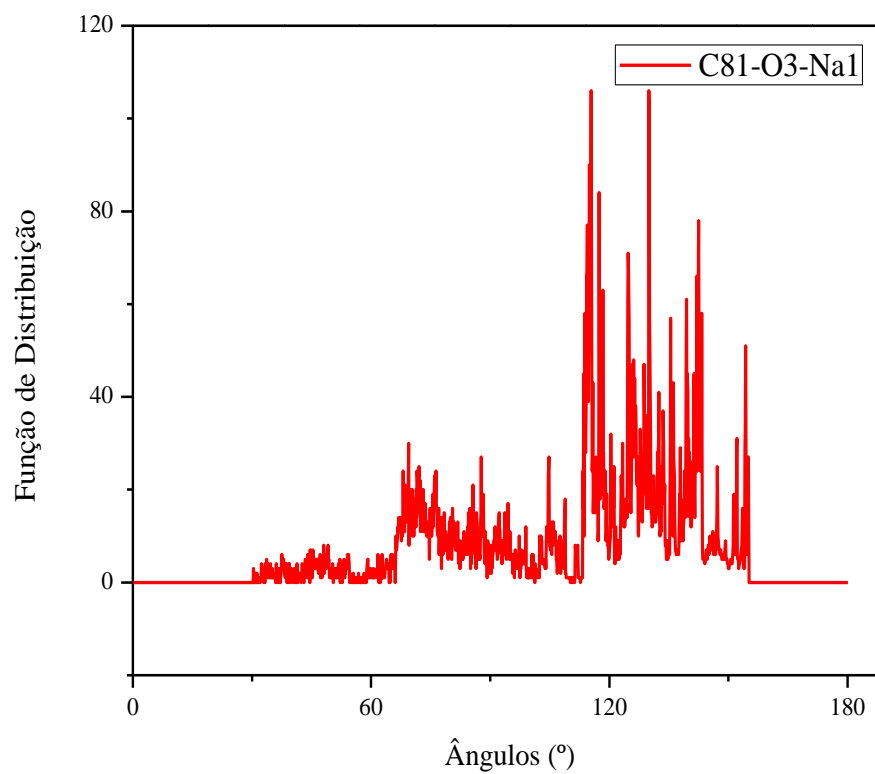
Observa-se da Figura 4.54 que o ângulo médio entre H83-C80-H84 está em torno de 107,6° durante 8 ps, com baixo desvio padrão, conforme Tabela 7, praticamente inalterado comparado com o acetato de sódio isolado, conforme Tabela 6.

Figura 4.55 - Variações da Função de Distribuição *versus* ângulo entre os átomos O2-Na1-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



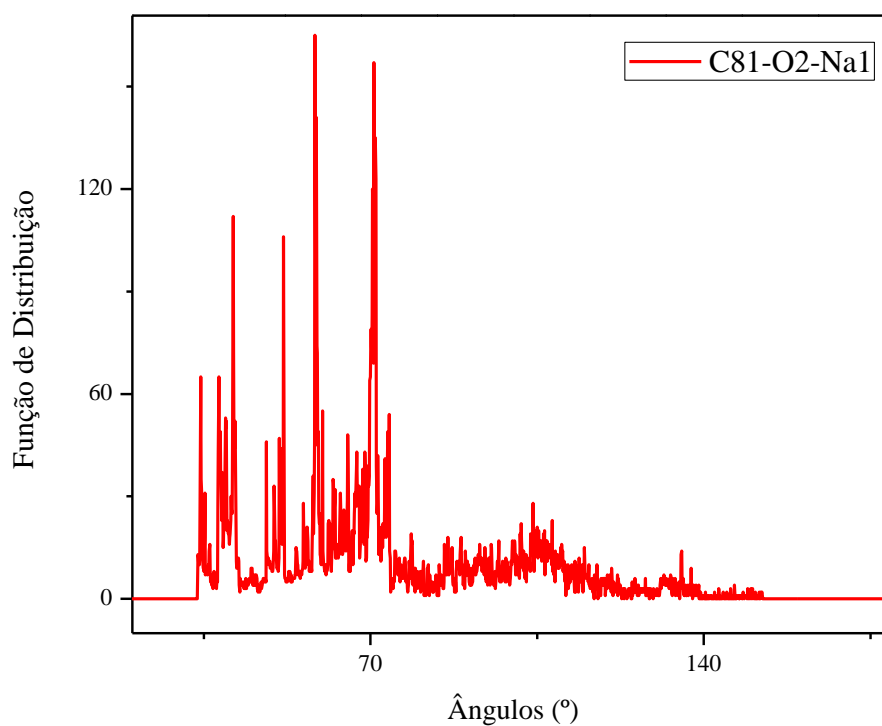
Observa-se da Figura 4.55 que a Função de Distribuição possui picos para os valores médios dos ângulos entre O2-Na1-O3 ( $12^\circ$ ) conforme Tabela 7.

Figura 4.56 - Variações da Função de Distribuição *versus* ângulo entre os átomos C81-O3-Na1 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



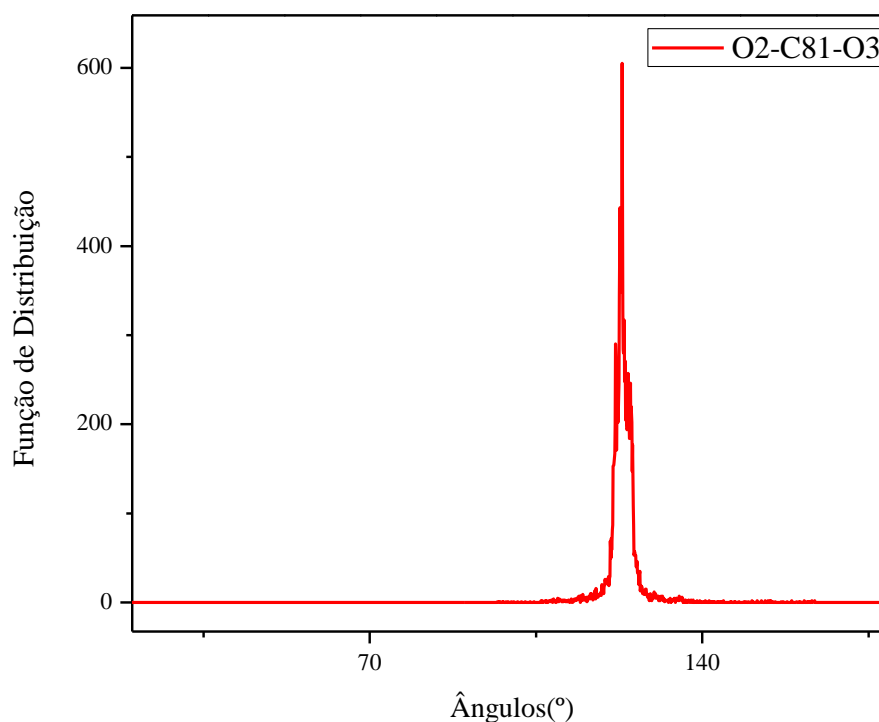
Observa-se da Figura 4.56 que a Função de Distribuição possui picos para os valores médios dos ângulos entre C81-O3-Na1 ( $111^\circ$ ) conforme Tabela 7.

Figura 4.57 - Variações da Função de Distribuição *versus* ângulo entre os átomos C81-O2-Na1 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



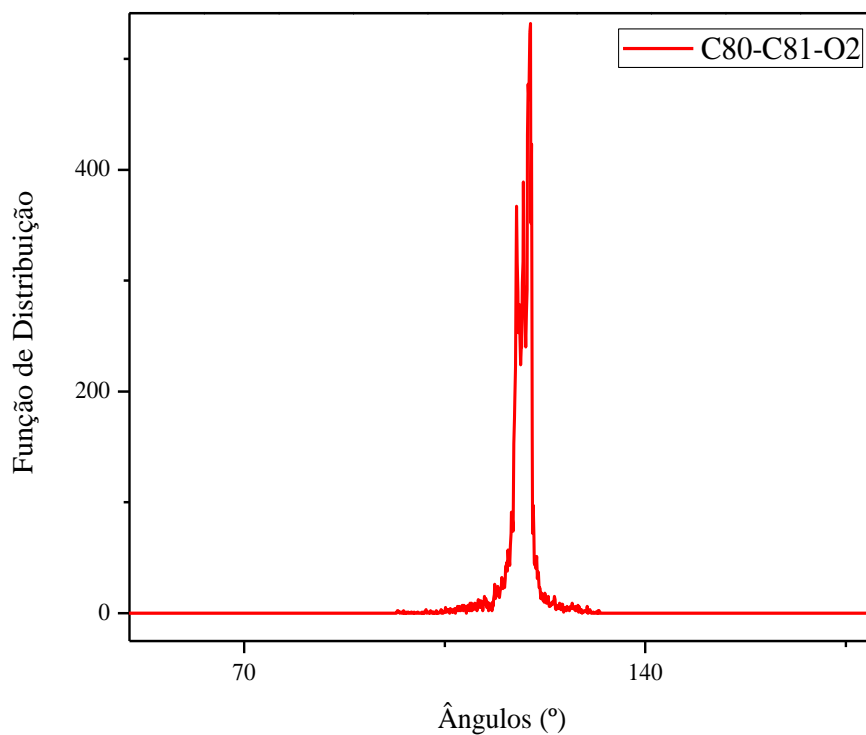
Observa-se da Figura 4.57 que a Função de Distribuição possui picos para os valores médios dos ângulos entre C81-O2-Na1 ( $73^\circ$ ) conforme Tabela 7.

Figura 4.58 - Variações da Função de Distribuição *versus* ângulo entre os átomos O2-C81-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



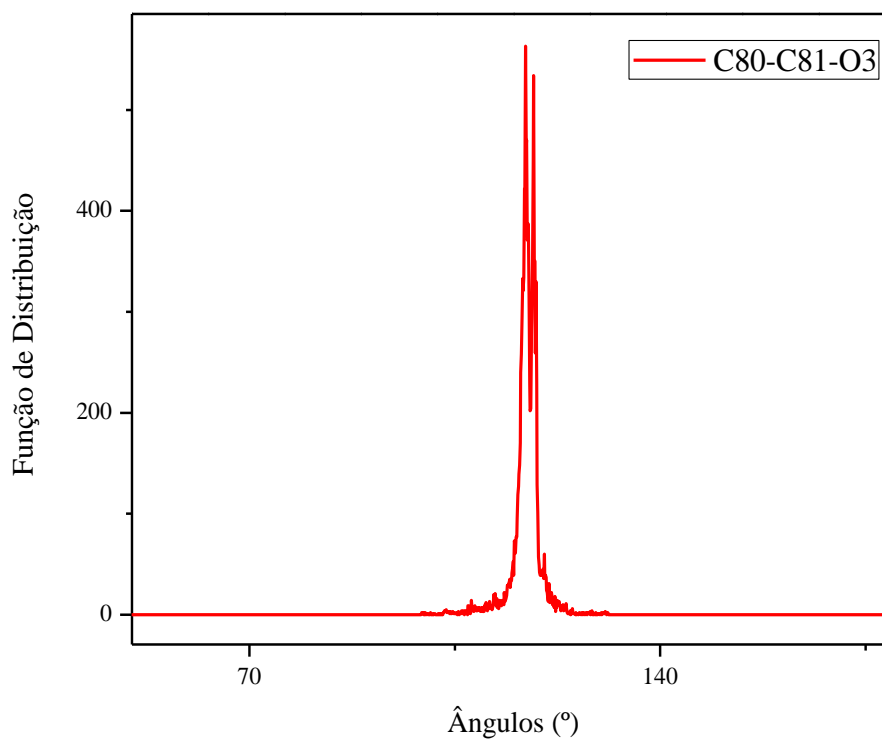
Observa-se da Figura 4.58 que a Função de Distribuição possui picos para os valores médios dos ângulos entre O2-C81-O3 ( $123^\circ$ ) conforme Tabela 7. Comparando a Figura 4.37 ( $\text{Ac}^-$ ) com a Figura 4.58 (NaAc hidratado) nota-se que a Função de Distribuição apresenta-se larga na Figura 4.37 e estreita na Figura 4.58. Isso mostra o efeito do solvente sobre os parâmetros geométricos. Há formação de ligações de hidrogênio. Quanto mais estreita a banda, maior é a solubilidade, que no caso do acetato de sódio é 365 g/L. Observa-se bandas estreitas também, nas Figuras 4.59, 4.60, 4.61, 4.62, 4.63, 4.64, 4.65 e 4.66. Isso mostra que os átomos estão fortemente ligados.

Figura 4.59 - Variações da Função de Distribuição *versus* ângulo entre os átomos C80-C81-O2 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



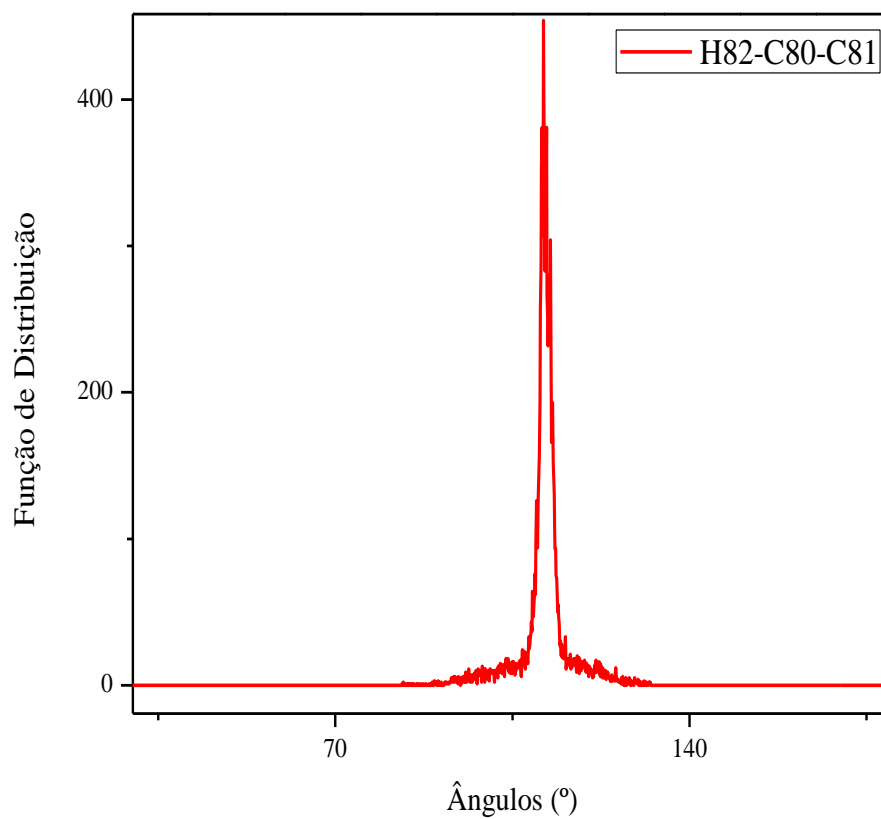
Observa-se da Figura 4.59 que a Função de Distribuição possui picos para os valores médios dos ângulos entre C80-C81-O2 (119°) conforme Tabela 7.

Figura 4.60- Variações da Função de Distribuição *versus* ângulo entre os átomos C80-C81-O3 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



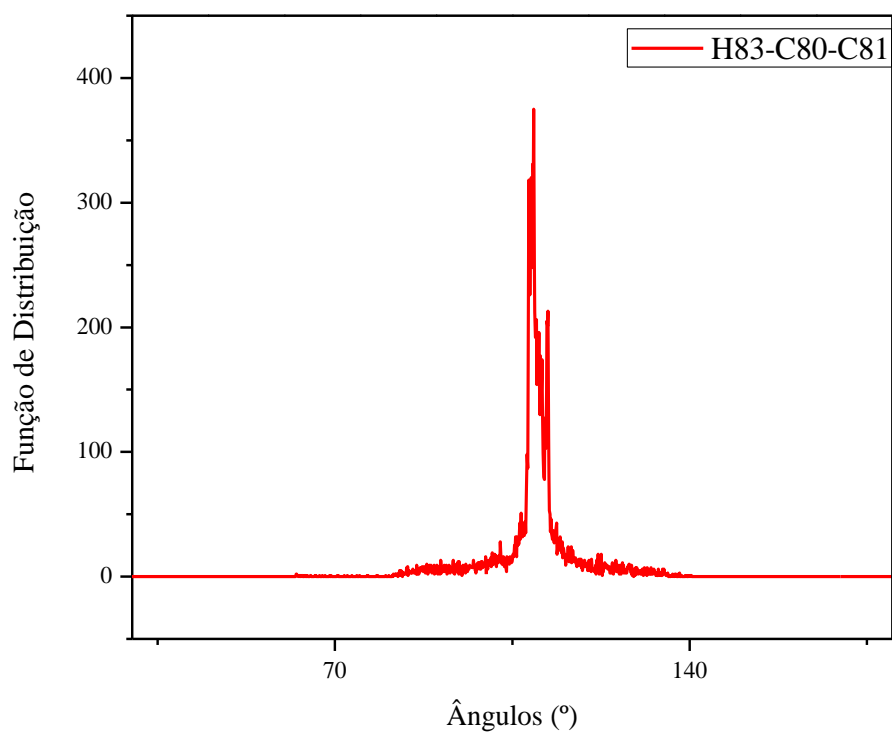
Observa-se da Figura 4.60 que a Função de Distribuição possui picos para os valores médios dos ângulos entre C80-C81-O3 ( $117^\circ$ ) conforme Tabela 7.

Figura 4.61 - Variações da Função de Distribuição *versus* ângulo entre os átomos H82-C80-C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



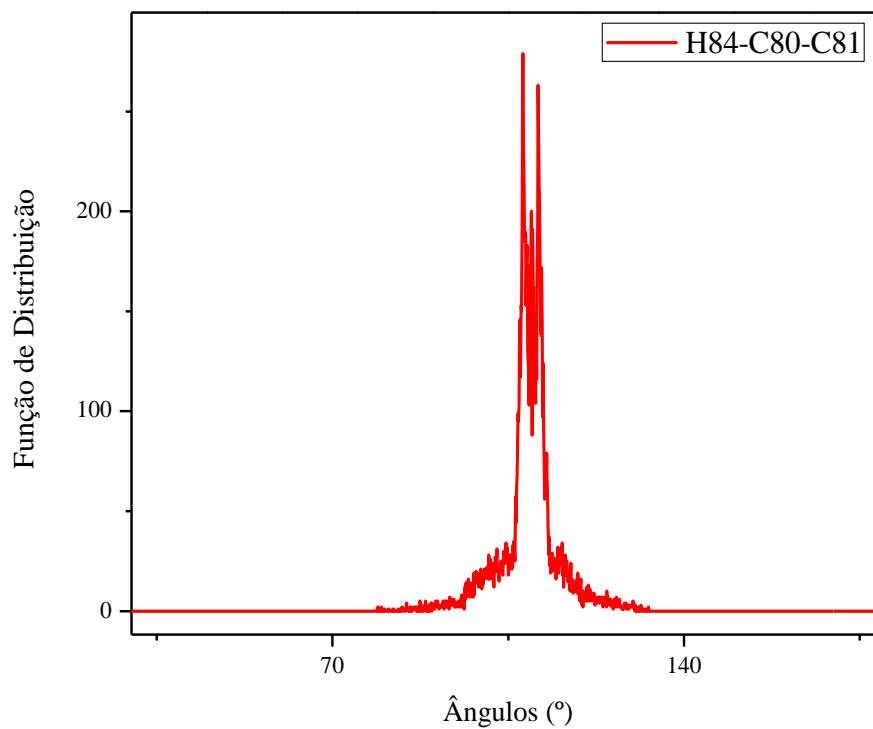
Observa-se da Figura 4.61 que a Função de Distribuição possui picos para os valores médios dos ângulos entre H82-C80-C81 ( $111^\circ$ ) conforme Tabela 7.

Figura 4.62 - Variações da Função de Distribuição *versus* ângulo entre os átomos H83-C80-C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



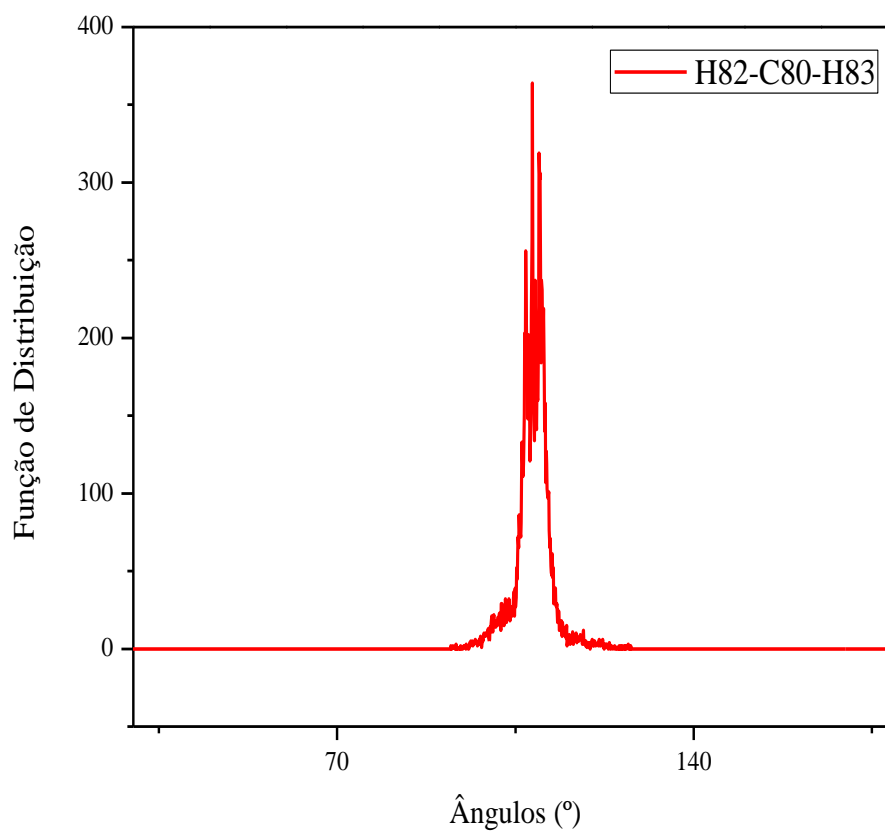
Observa-se da Figura 4.62 que a Função de Distribuição possui picos para os valores médios dos ângulos entre H83-C80-C81 ( $110^\circ$ ) conforme Tabela 7.

Figura 4.63 - Variações da Função de Distribuição *versus* ângulo entre os átomos H84-C80-C81 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



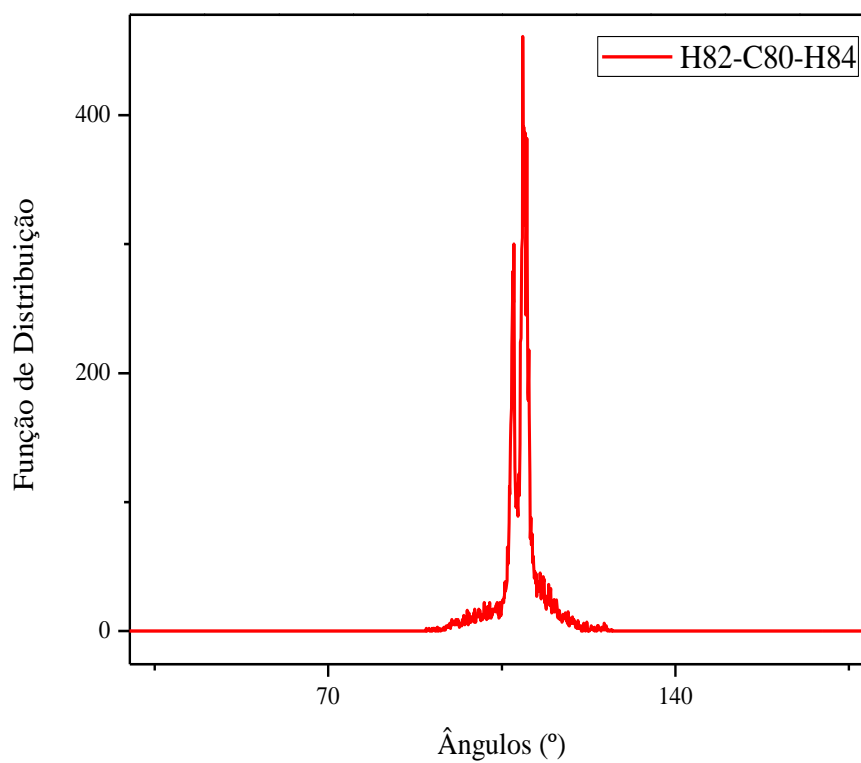
Observa-se da Figura 4.63 que a Função de Distribuição possui picos para os valores médios dos ângulos entre H84-C80-C81 (109°) conforme Tabela 7.

Figura 4.64 - Variações da Função de Distribuição *versus* ângulo entre os átomos H82-C80-H83 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



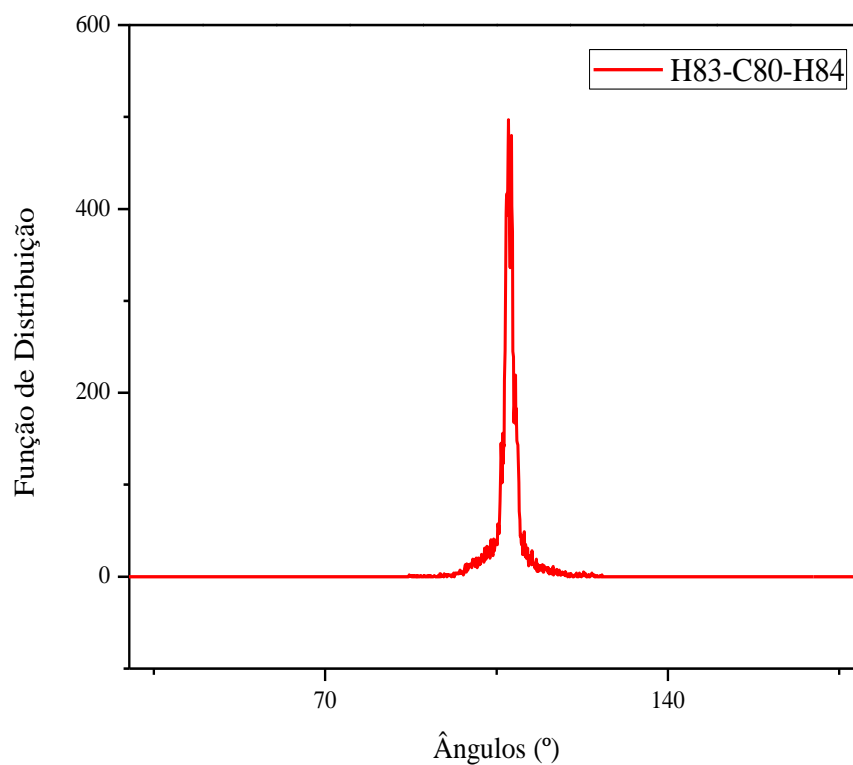
Observa-se da Figura 4.64 que a Função de Distribuição possui picos para os valores médios dos ângulos entre H82-C80-H83 ( $109^\circ$ ) conforme Tabela 7.

Figura 4.65 - Variações da Função de Distribuição *versus* ângulo entre os átomos H82-C80-H84 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



Observa-se da Figura 4.65 que a Função de Distribuição possui picos para os valores médios dos ângulos entre H82-C80-H84 (109°) conforme Tabela 7.

Figura 4.66 - Variações da Função de Distribuição *versus* ângulo entre os átomos H83-C80-H84 do acetato de sódio hidratado em 76 moléculas de água numa caixa cúbica de 14 Å.



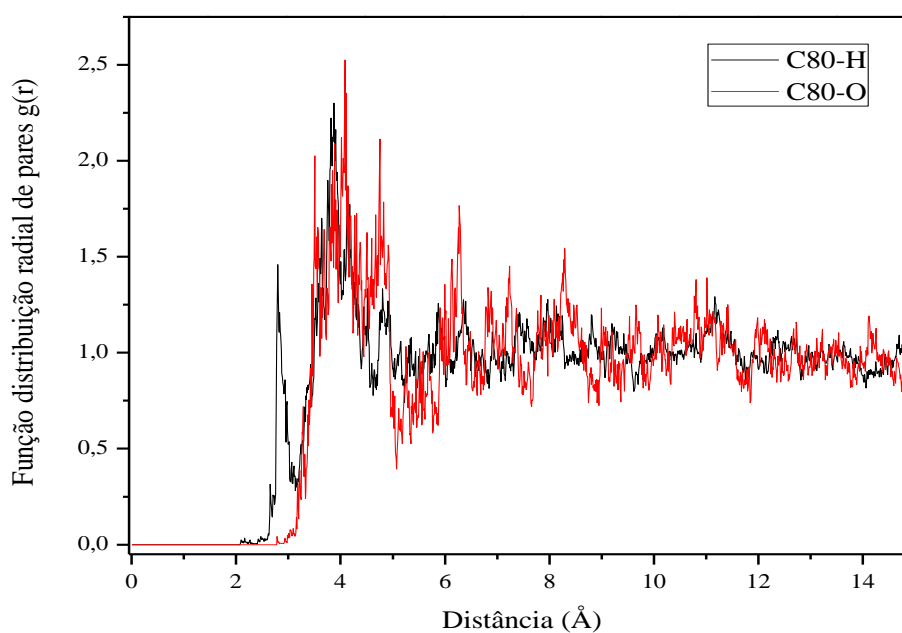
Observa-se da Figura 4.66 que a Função de Distribuição possui picos para os valores médios dos ângulos entre H83-C80-H84 ( $108^\circ$ ) conforme Tabela 7.

## 4.4 FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO RADIAL DE PARES

A função de distribuição radial de pares é uma medida da correlação entre as partículas de um sistema de muitos corpos.

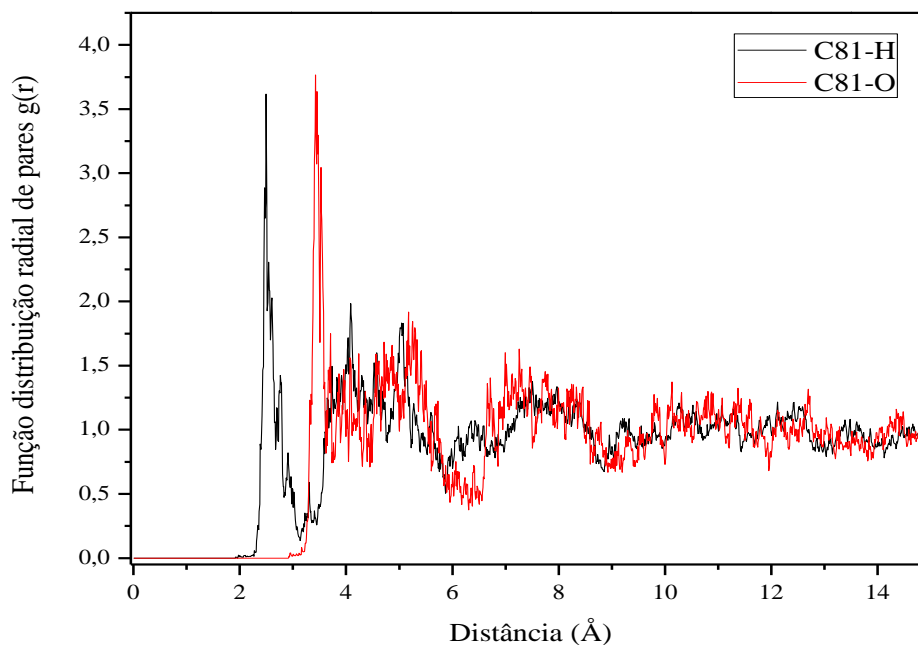
Fixa-se uma partícula na origem e desenha-se coroas circulares em relação a ela. O número de partículas em cada coroa dá origem à função  $g(r)$  resultante.

Figura 4.67 – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo C80.



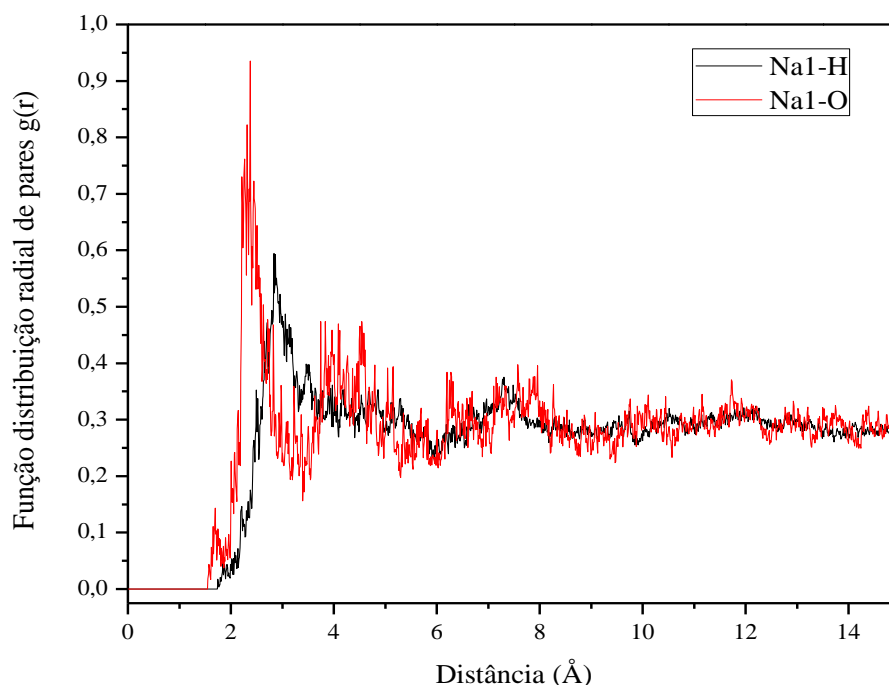
Na Figura 4.67 observa-se a primeira esfera de hidratação apresentando um pico bem definido a 3,88 Å (C80-H) situado entre 3,16 Å e 4,40 Å; e a 4,08 Å (C80-O) situado entre 3,16 Å e 4,45 Å. E em seguida, grande variação, sugerindo dificuldades na formação de ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o átomo C80 do acetato de sódio.

Figura 4.68 – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo C81.



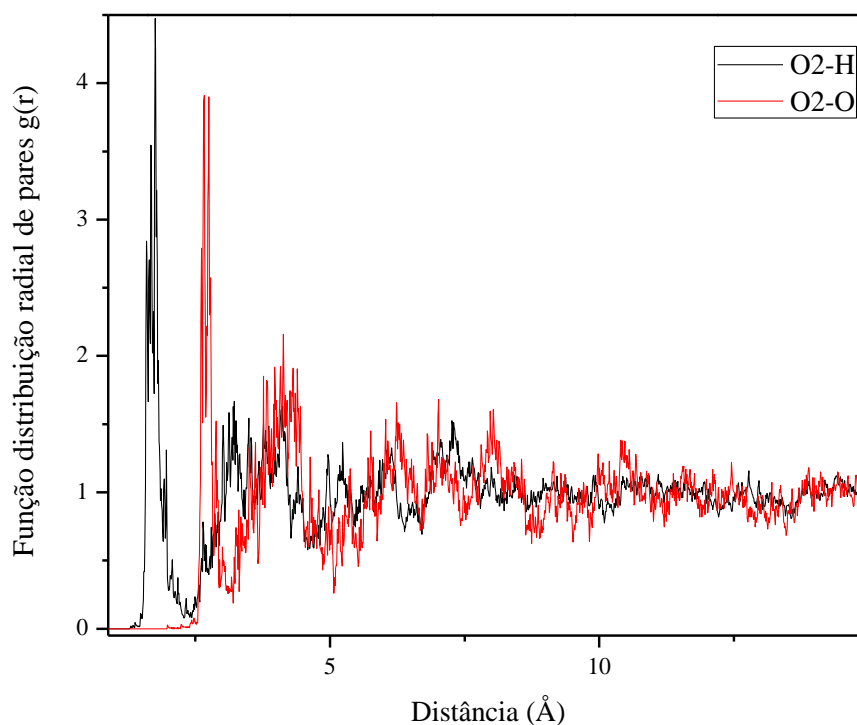
Na Figura 4.68 observa-se a primeira esfera de hidratação apresentando um pico bem definido a 2,48 Å (C81-H) situado entre 2,28 Å e 3,13 Å; e a 3,43 Å (C81-O) situado entre 3,16 Å e 3,60 Å. E em seguida, grande variação, sugerindo dificuldades na formação de ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o átomo C81 do acetato de sódio.

Figura 4.69 – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo Na1.



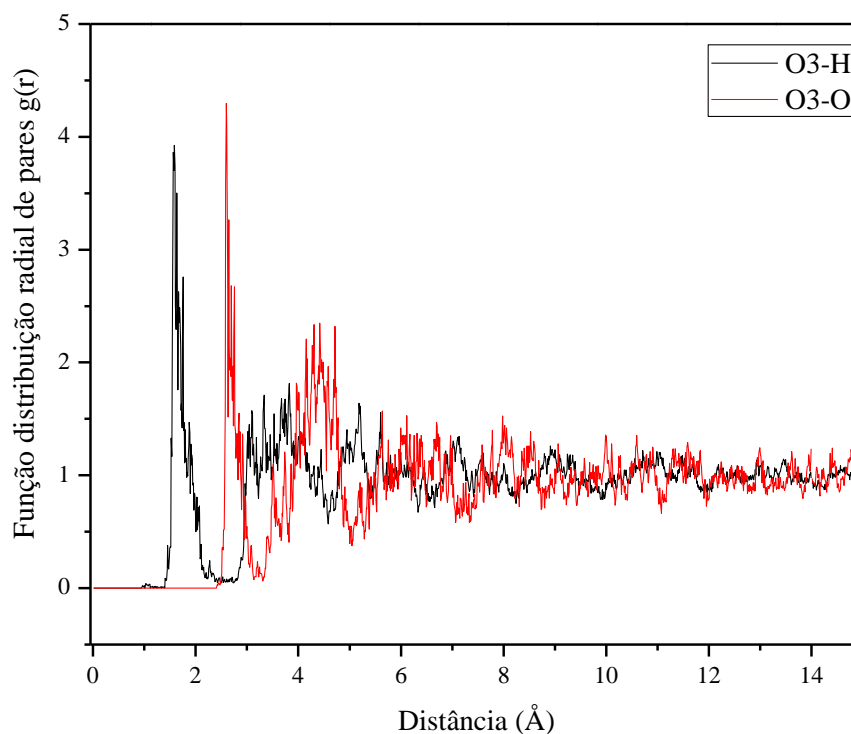
Na Figura 4.69 observa-se a primeira esfera de hidratação apresentando um pico bem definido a 2,87 Å (Na1-H) situado entre 1,75 Å e 3,32 Å; e a 2,37 Å (Na1-O) situado entre 1,99 Å e 3,41 Å. Isso nos sugere a formação de ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o átomo Na1 do acetato de sódio. A eletronegatividade é a força com que os átomos atraem elétrons em suas ligações. A eletronegatividade do O é 3,4 e a do Na é 0,93 (Escala de Pauling). Após o íon ter se dissolvido, diz-se que ele está hidratado, ou seja, rodeado de moléculas de água, cujos polos são atraídos e direcionados para os íons de cargas opostas. O cátion  $\text{Na}^+$  hidratado tem o polo negativo das moléculas de água voltado para si, enquanto o ânion  $\text{Ac}^-$  tem o polo positivo das águas voltado para si. O oxigênio está voltado para o sódio, conforme Figura 4.9.

Figura 4.70 – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo O2.



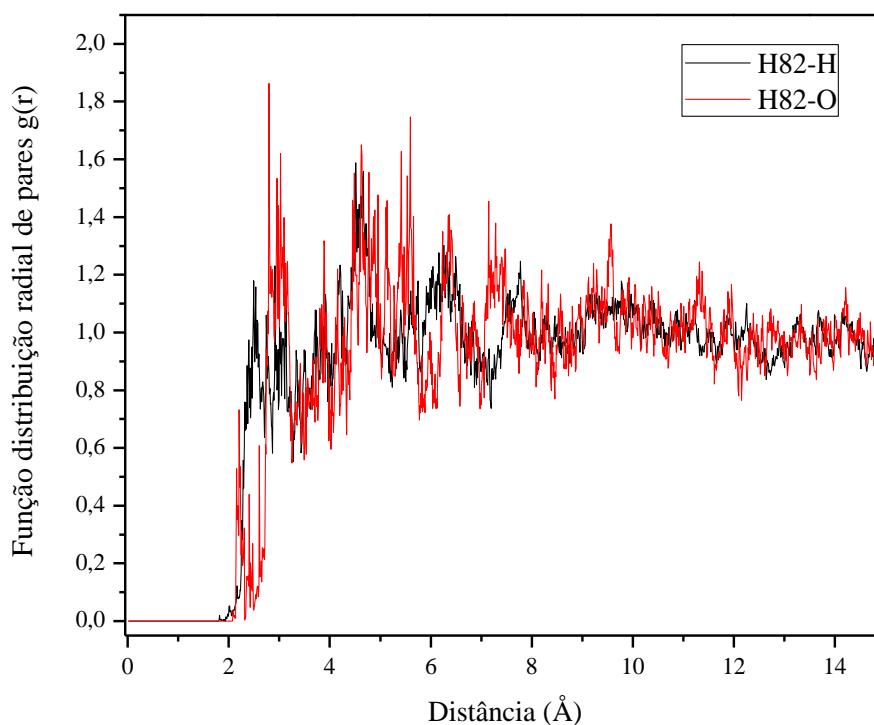
Na Figura 4.70 observa-se a primeira esfera de hidratação apresentando um pico bem definido a 1,73 Å (O2-H) situado entre 1,47 Å e 2,31 Å; e a 2,73 Å (O2-O) situado entre 2,59 Å e 2,95 Å. Isso nos sugere a formação de ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o átomo O2 do acetato de sódio. Os dois oxigênios O2 (Figura 4.70) e O3 (Figura 4.71) constituem sítios simétricos.

Figura 4.71 – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo O3.



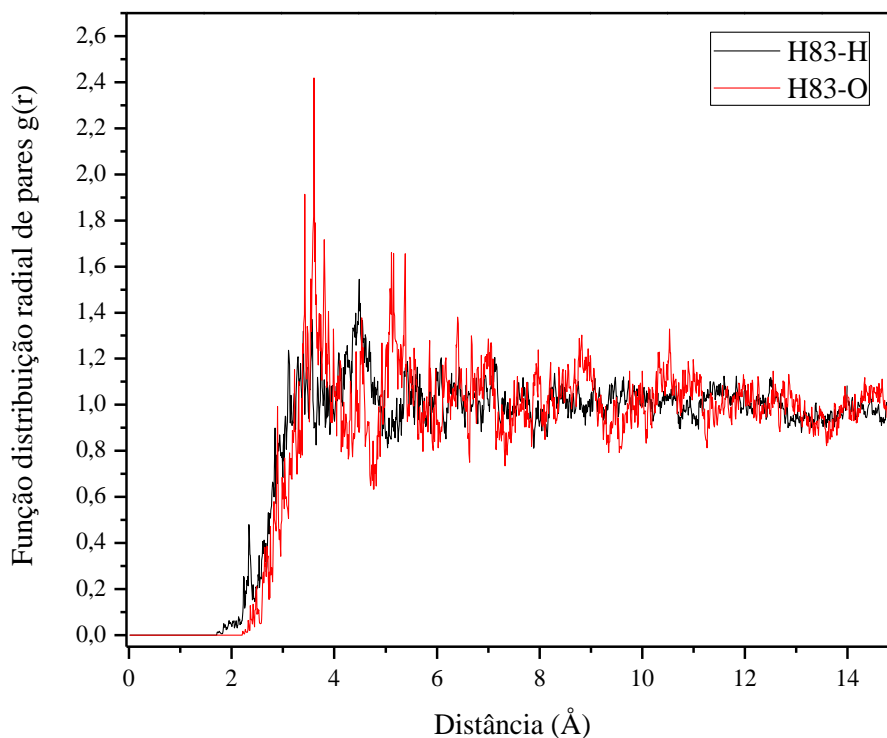
Na Figura 4.71 observa-se a primeira esfera de hidratação apresentando um pico bem definido a 1,56 Å (O3-H) situado entre 1,41 Å e 2,21 Å; e a 2,60 Å (O3-O) situado entre 2,43 Å e 3,13 Å. Isso nos sugere a formação de ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o átomo O3 do acetato de sódio.

Figura 4.72 – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo H82.



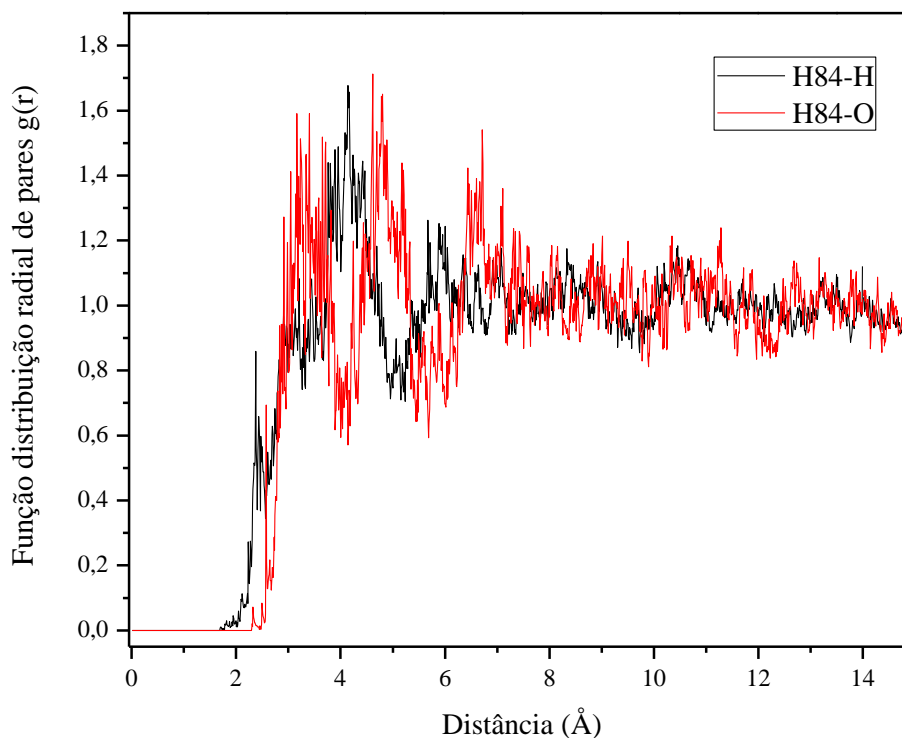
Na Figura 4.72 observa-se a primeira esfera de hidratação apresentando um pico bem definido a 2,51 Å (H82-H) situado entre 1,99 Å e 3,22 Å; e a 2,80 Å (H82-O) situado entre 2,51 Å e 3,26 Å. Isso nos sugere a formação de ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o átomo H82 do acetato de sódio.

Figura 4.73 – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo H83.



Na Figura 4.73 observa-se a primeira esfera de hidratação apresentando um pico bem definido a 3,55 Å (H83-H) situado entre 2,10 Å e 3,92 Å; e a 3,60 Å (H83-O) situado entre 2,23 Å e 4,14 Å. Isso nos sugere a formação de ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o átomo H83 do acetato de sódio.

Figura 4.74 – FDRP das moléculas de água nas camadas de hidratação centradas no átomo H84.

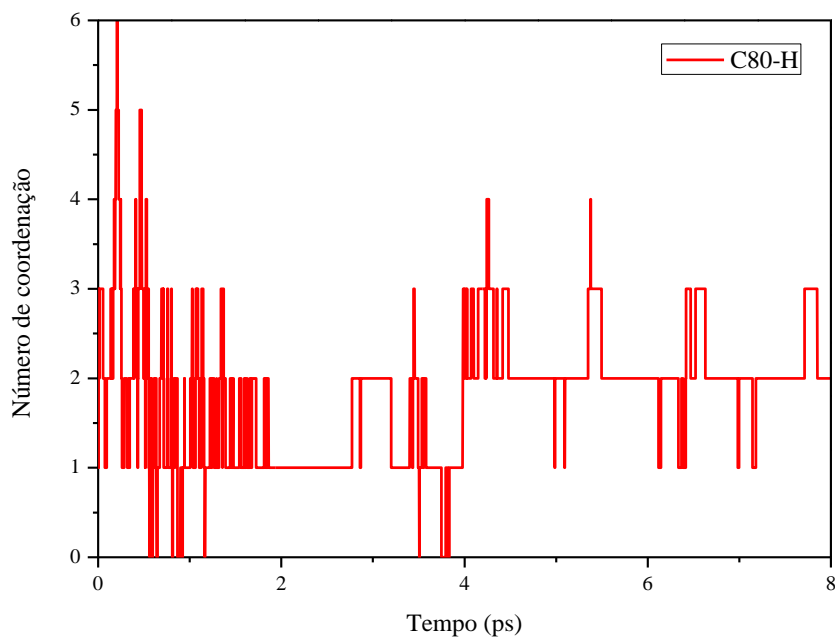


Na Figura 4.74 observa-se a primeira esfera de hidratação apresentando um pico bem definido a 4,12 Å (H84-H) situado entre 2,57 Å e 4,96 Å; e a 3,27 Å (H84-O) situado entre 2,80 Å e 4,00 Å. Isso nos sugere a formação de ligação de hidrogênio entre moléculas de água e o átomo H84 do acetato de sódio.

#### 4.5 TEMPO MÉDIO DE RESIDÊNCIA

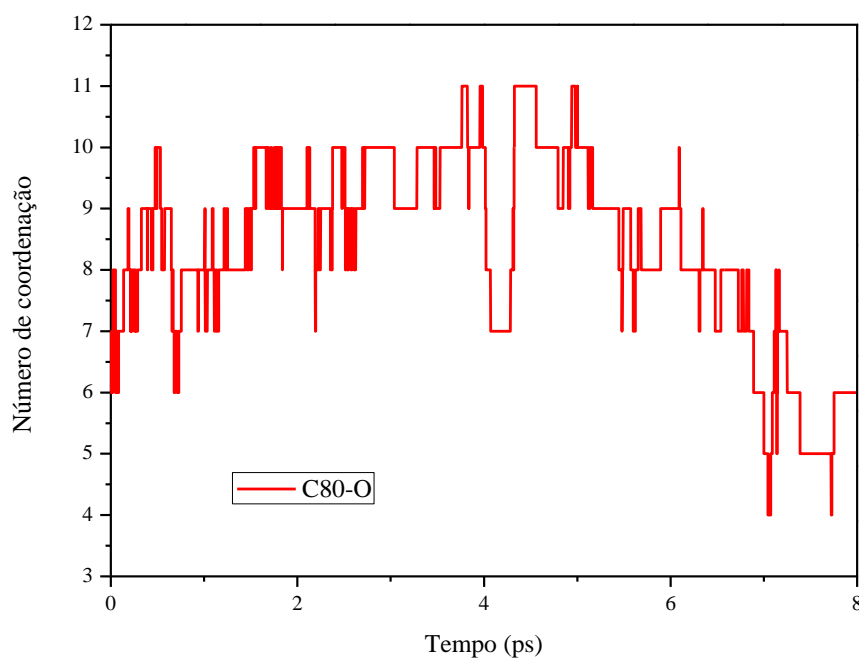
Todos os valores do TMR foram avaliados pelo método direto, isto é, pela contagem dos processos de troca de água entre o exterior da primeira camada de hidratação e seu interior, usando o programa gqtea.

Figura 4.75 – Variação do número de moléculas de água na primeira esfera de hidratação no sítio C80-H do acetato de sódio.



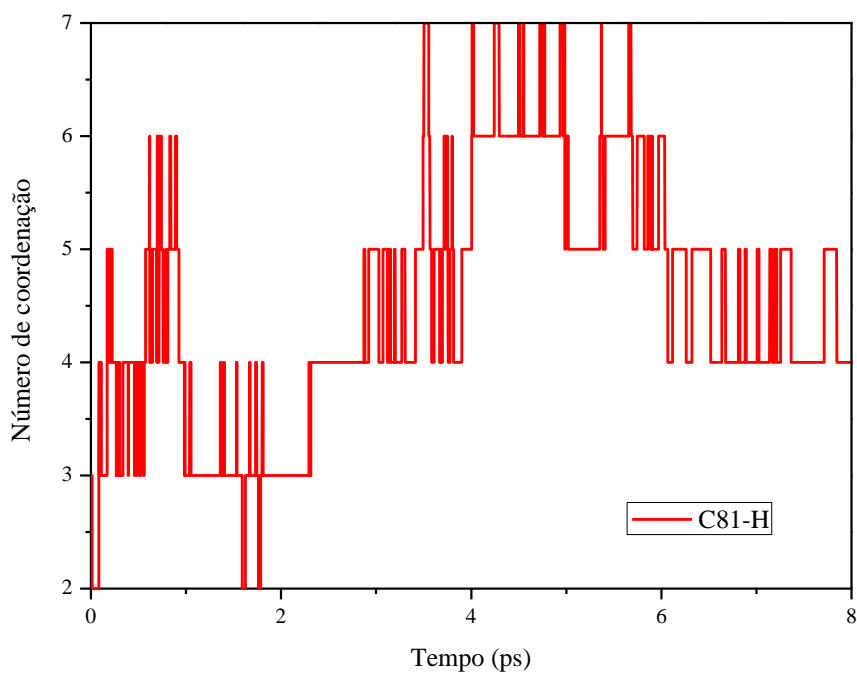
Na Figura 4.75 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio C80-H varia de 0 a 6 moléculas. Nota-se também, que nessa camada há maior incidência de 1 a 2 moléculas. Percebe-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.76 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio C80-O do acetato de sódio.



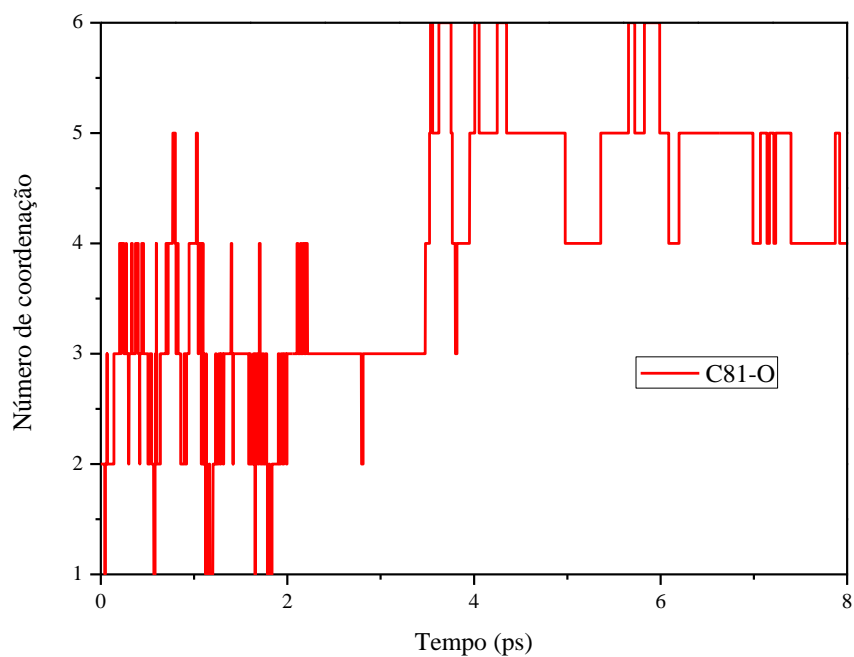
Na Figura 4.76 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio C80-O varia de 4 a 11 moléculas. Nota-se também, que nessa camada há maior incidência de 8 a 10 moléculas. Percebe-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.77 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio C81-H do acetato de sódio.



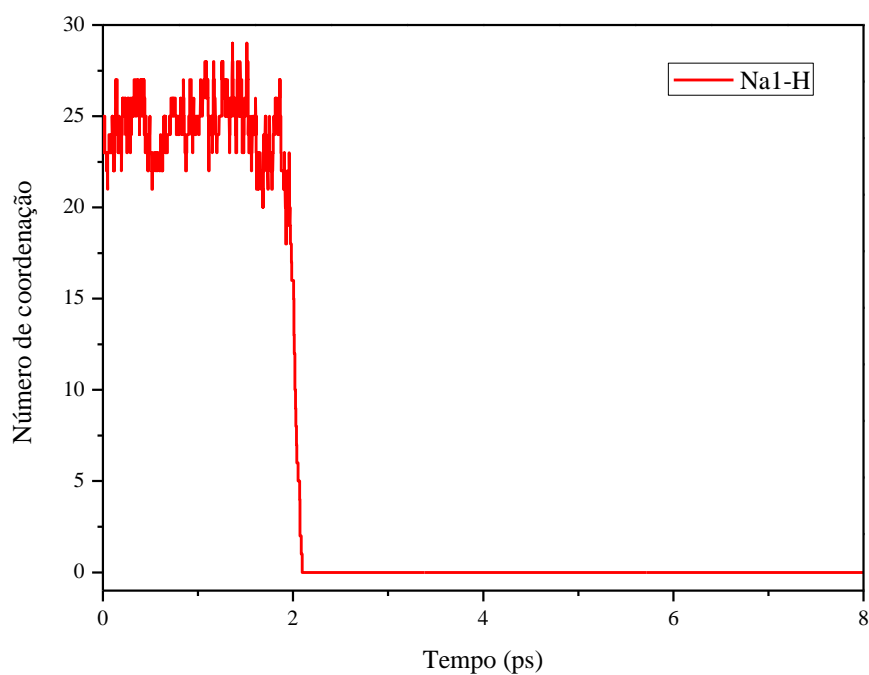
Na Figura 4.77 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio C81-H varia de 2 a 7 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 3 a 6 moléculas. Nota-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.78 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio C81-O do acetato de sódio.



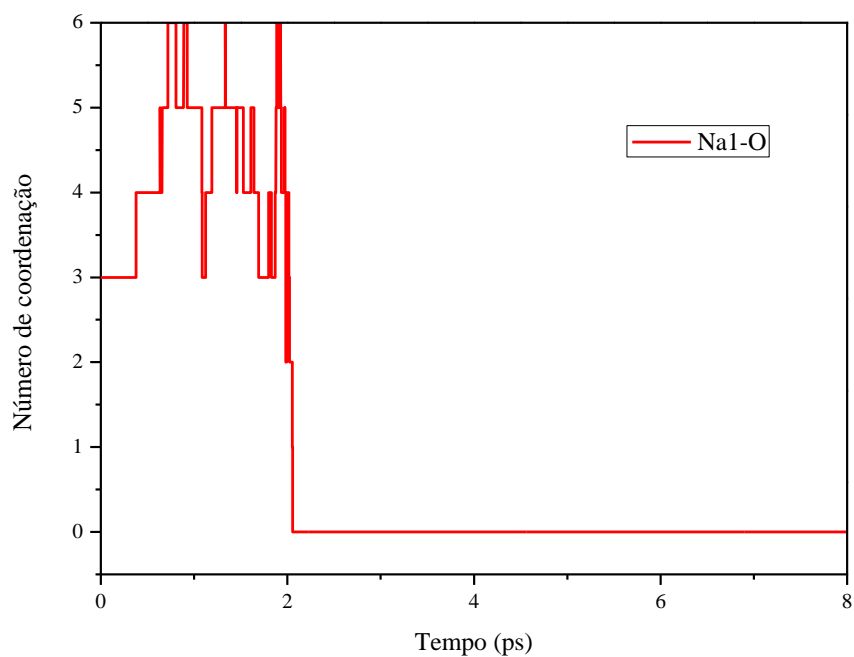
Na Figura 4.78 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio C81-O varia de 1 a 6 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 2 a 4 moléculas. Nota-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.79 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio Na1-H do acetato de sódio.



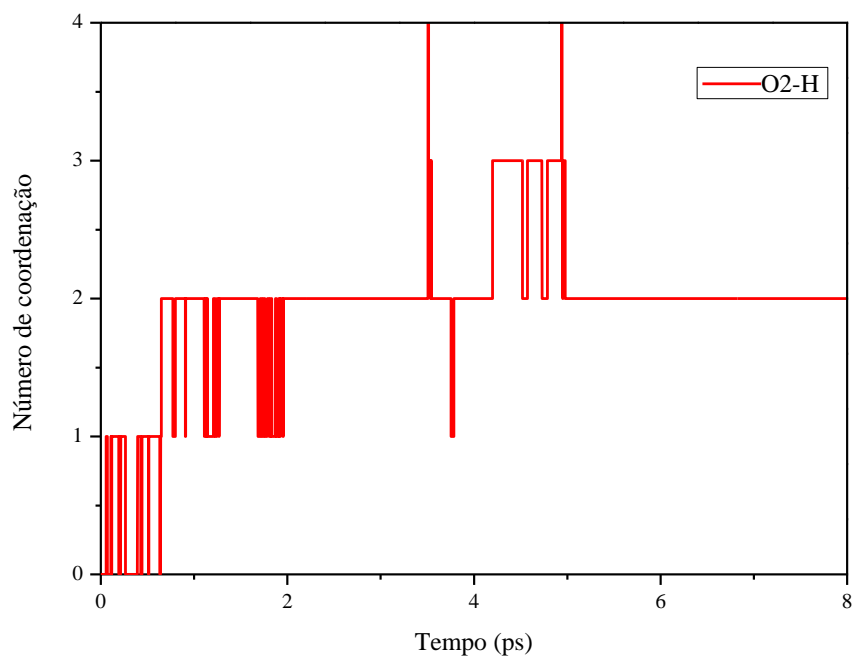
Na Figura 4.79 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio Na1-H varia de 19 a 29 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 23 a 27 moléculas. E que a partir de 2 ps este número zera, indicando alta solubilidade do acetato de sódio em água.

Figura 4.80 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio Na1-O do acetato de sódio.



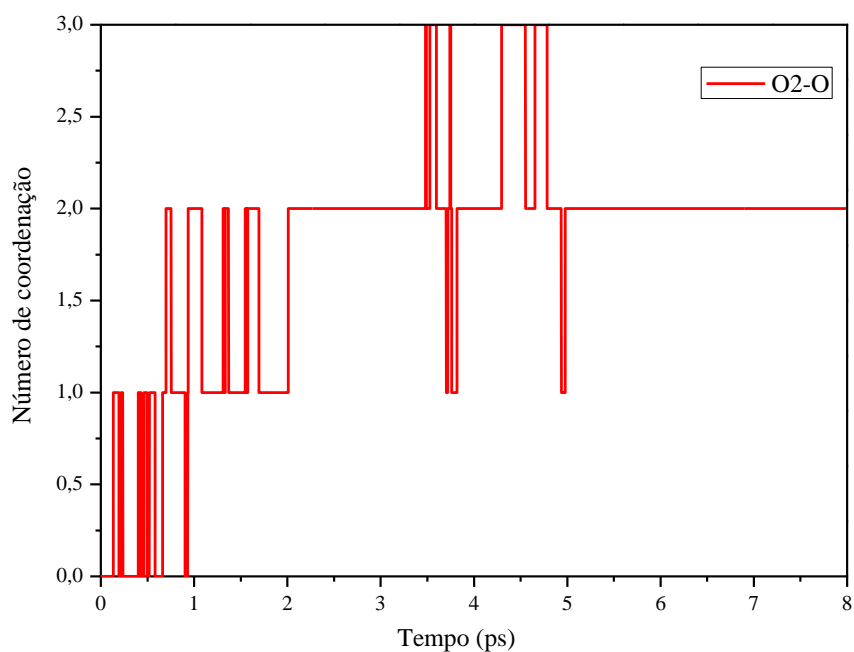
Na Figura 4.80 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio Na1-O varia de 2 a 6 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 4 a 5 moléculas. E que a partir de 2 ps este número zera, indicando alta solubilidade do acetato de sódio em água.

Figura 4.81 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio O2-H do acetato de sódio.



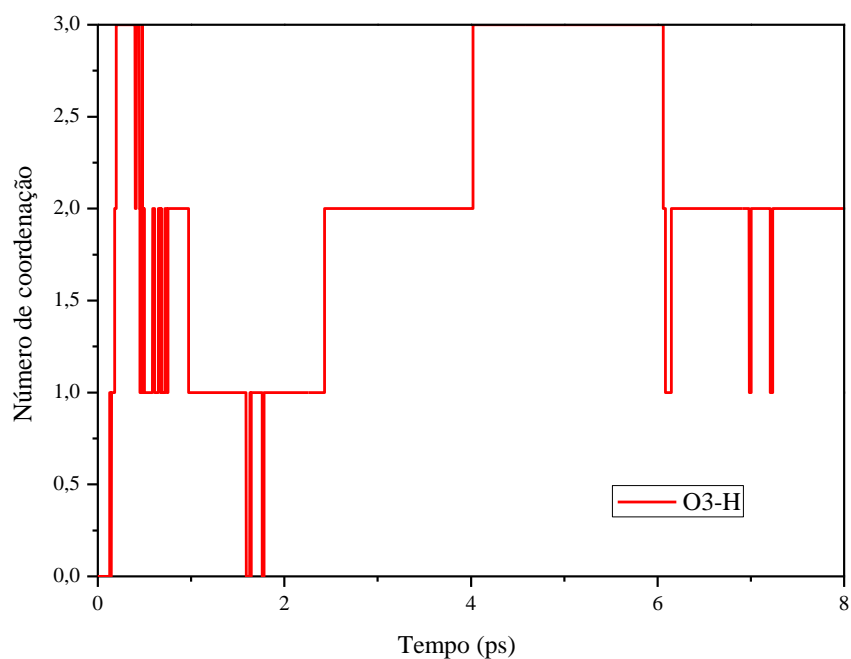
Na Figura 4.81 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio O2-H varia de 0 a 4 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 0 a 2 moléculas. Nota-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.82 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio O2-O do acetato de sódio.



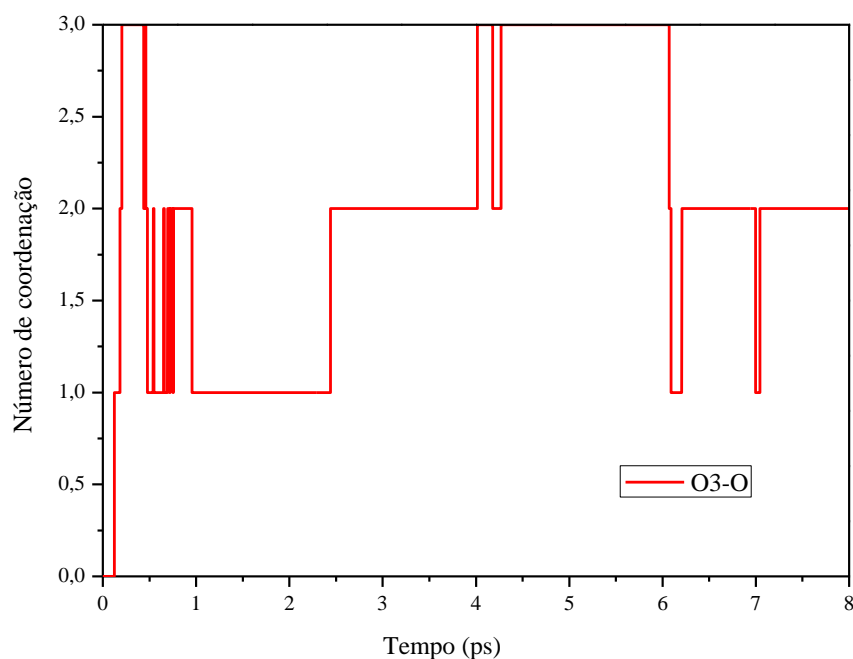
Na Figura 4.82 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio O2-O varia de 0 a 3 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 0 a 3 moléculas. Nota-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.83 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio O3-H do acetato de sódio.



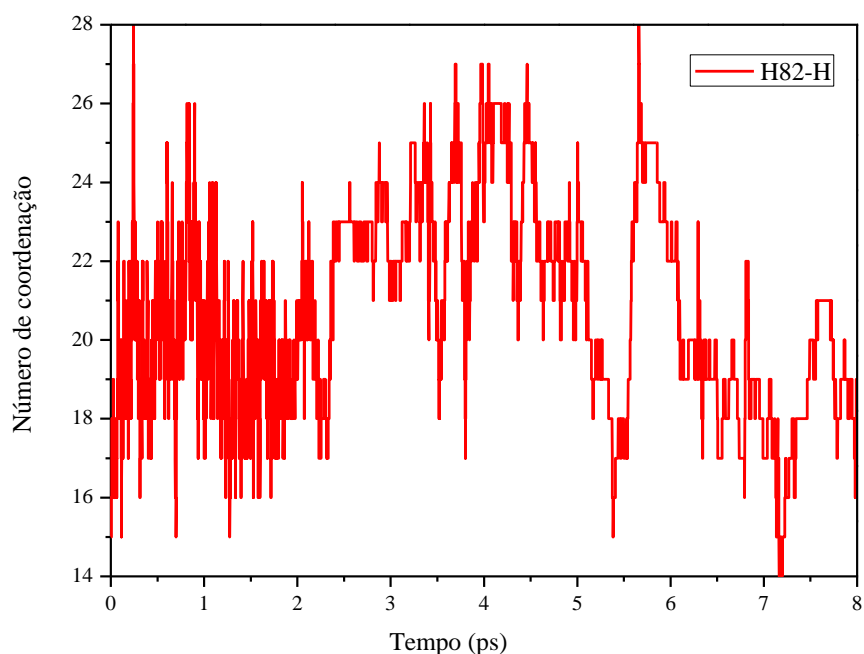
Na Figura 4.83 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio O3-H varia de 0 a 3 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 1 a 2 moléculas. Nota-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.84 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio O3-O do acetato de sódio.



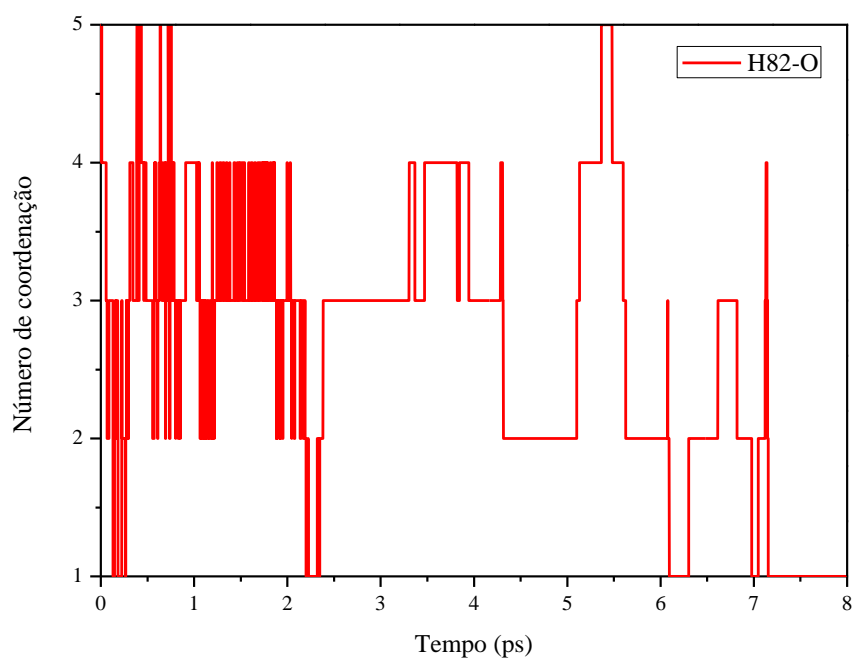
Na Figura 4.84 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio O3-O varia de 0 a 3 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 1 a 2 moléculas. Nota-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.85 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio H82-H do acetato de sódio.



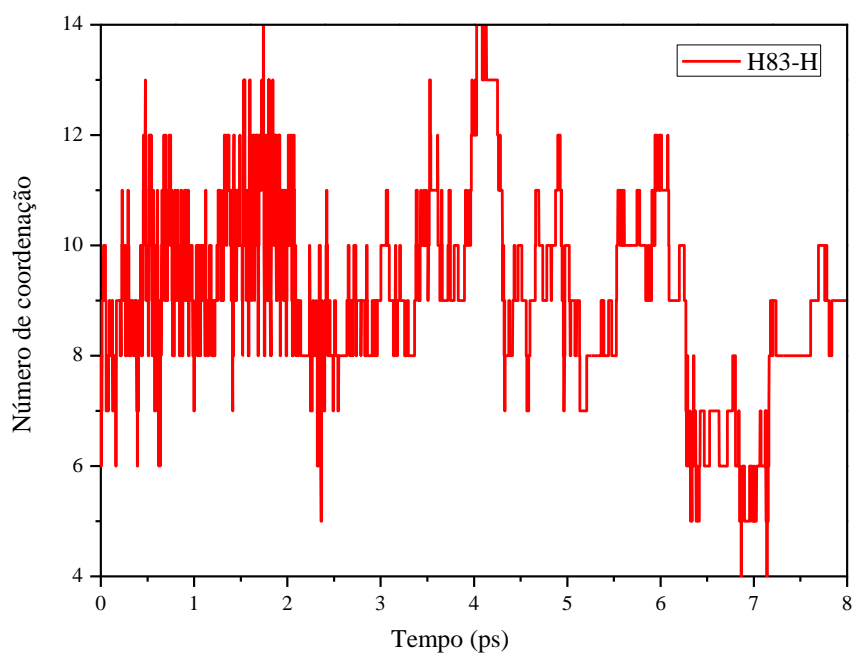
Na Figura 4.85 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio H82-H varia de 13 a 28 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 16 a 26 moléculas. Nota-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.86 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio H82-O do acetato de sódio.



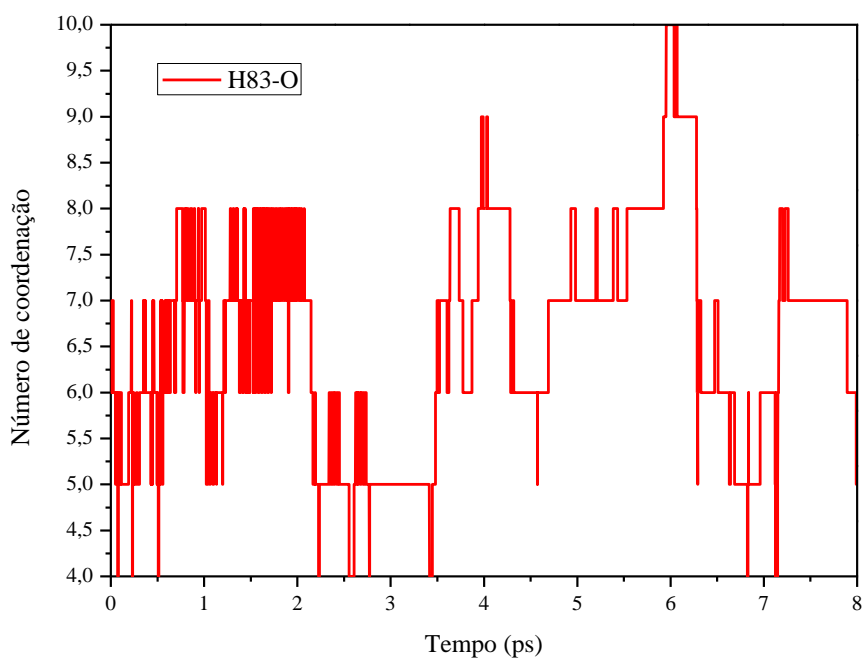
Na Figura 4.86 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio H82-O varia de 1 a 5 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 2 a 4 moléculas. Nota-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.87 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio H83-H do acetato de sódio.



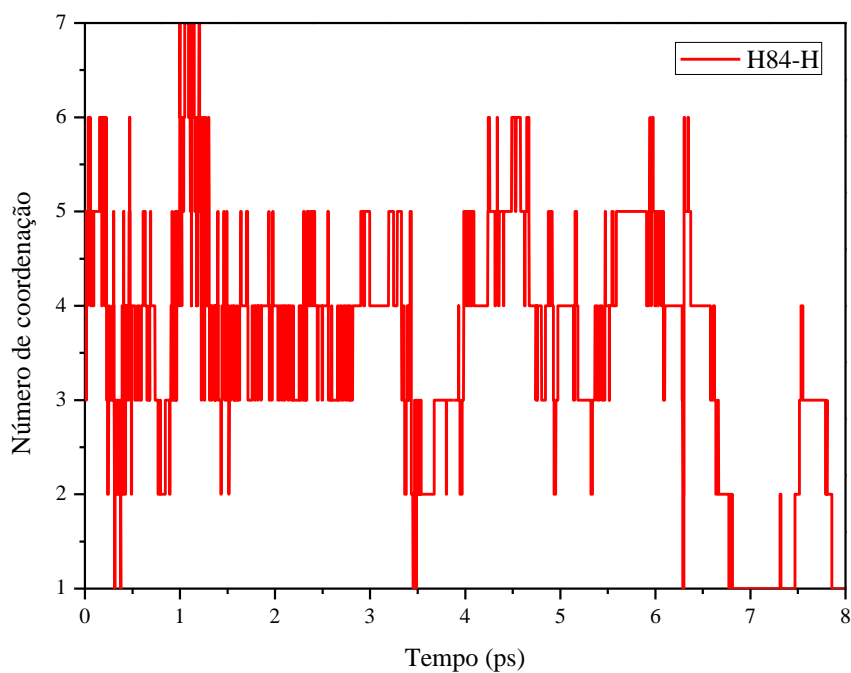
Na Figura 4.87 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio H83-H varia de 4 a 14 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 5 a 12 moléculas. Nota-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.88 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio H83-O do acetato de sódio.



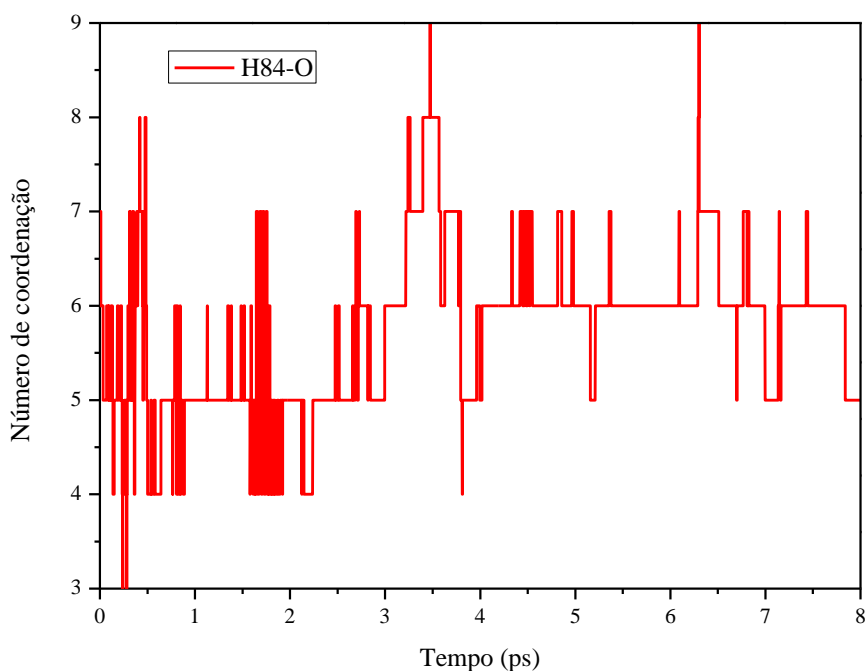
Na Figura 4.88 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio H83-O varia de 4 a 10 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 5 a 8 moléculas. Nota-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.89 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio H84-H do acetato de sódio.



Na Figura 4.89 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio H84-H varia de 1 a 7 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 2 a 6 moléculas. Nota-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

Figura 4.90 – Variação do número de moléculas de água na primeira camada de hidratação no sítio H84-O do acetato de sódio.



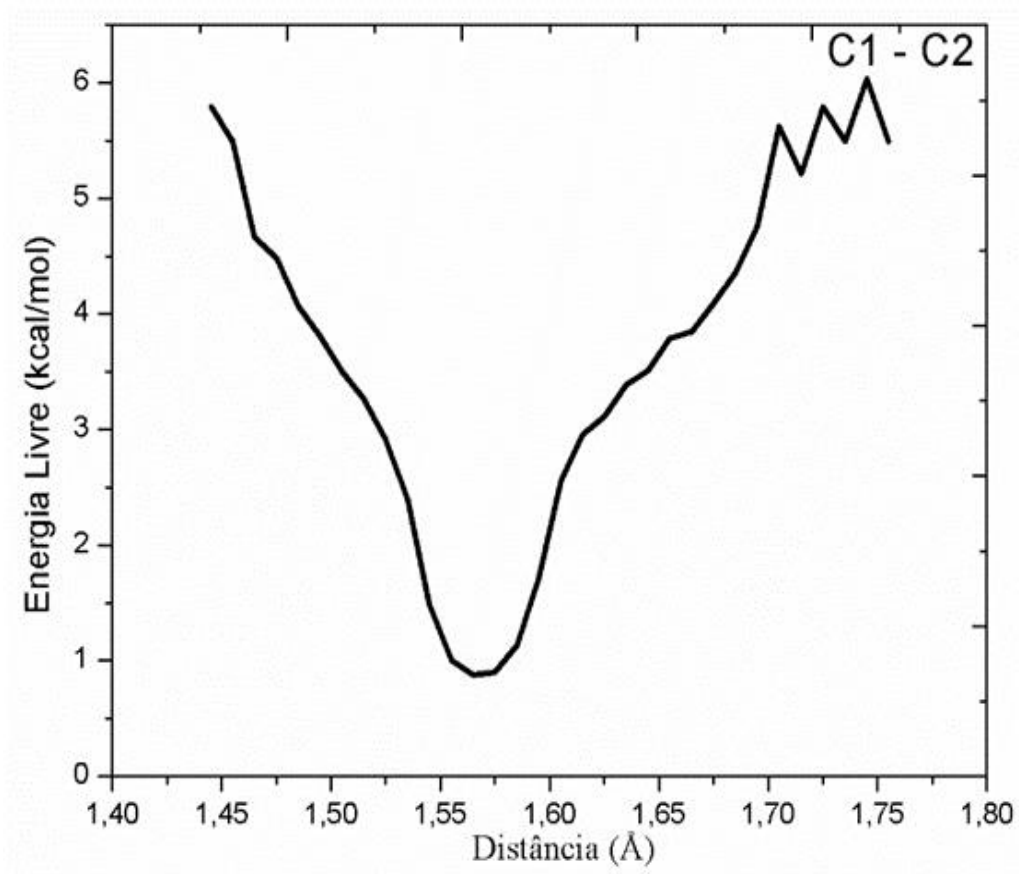
Na Figura 4.90 observa-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação do sítio H84-O varia de 3 a 9 moléculas. Percebe-se também, que nessa camada há maior incidência de 4 a 7 moléculas. Nota-se ainda, que durante alguns instantes na simulação, a primeira esfera de hidratação permaneceu sem moléculas de água.

## 4.6 CÁLCULOS DA ENERGIA LIVRE

No *ensemble* canônico NVT tem-se a energia livre de Helmholtz que mede a parcela de energia interna de um sistema que pode ser utilizada na forma de trabalho. (Equações 2.50 e 2.51)

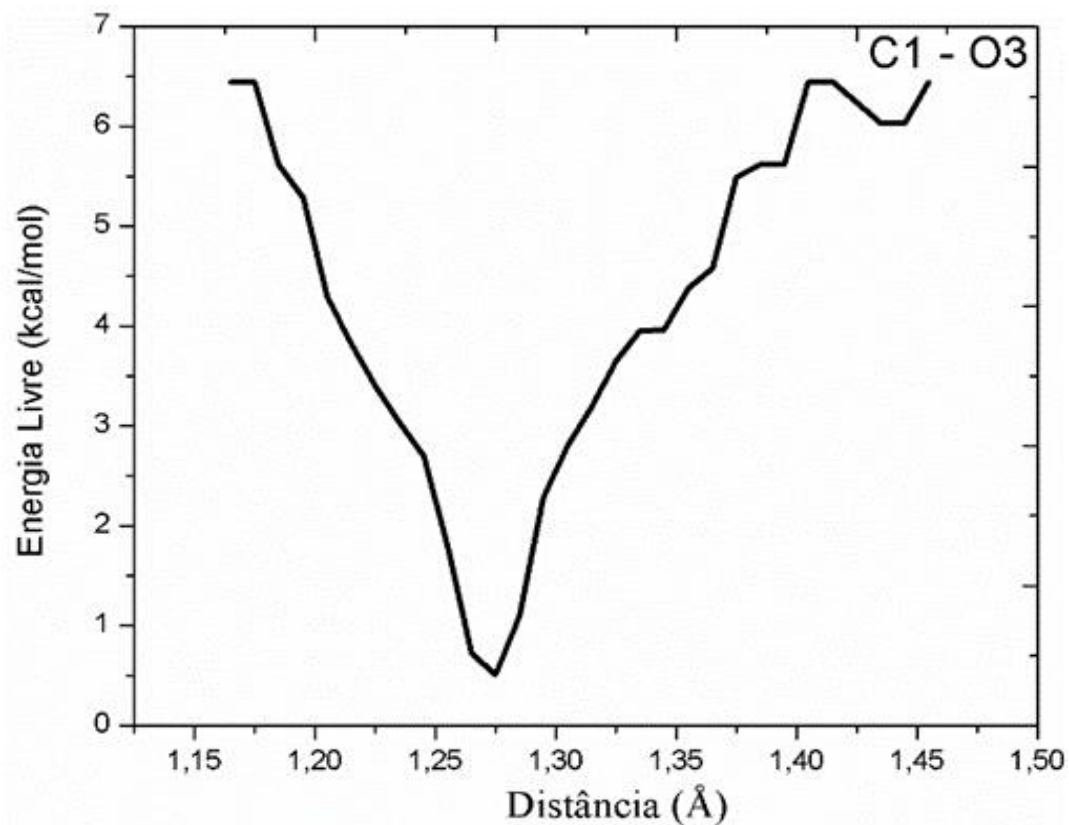
A energia livre é mínima na distância média entre os átomos.

Figura 4.91 – Gráfico da Energia Livre (kcal/mol) versus Distância entre os átomos C1 e C2.



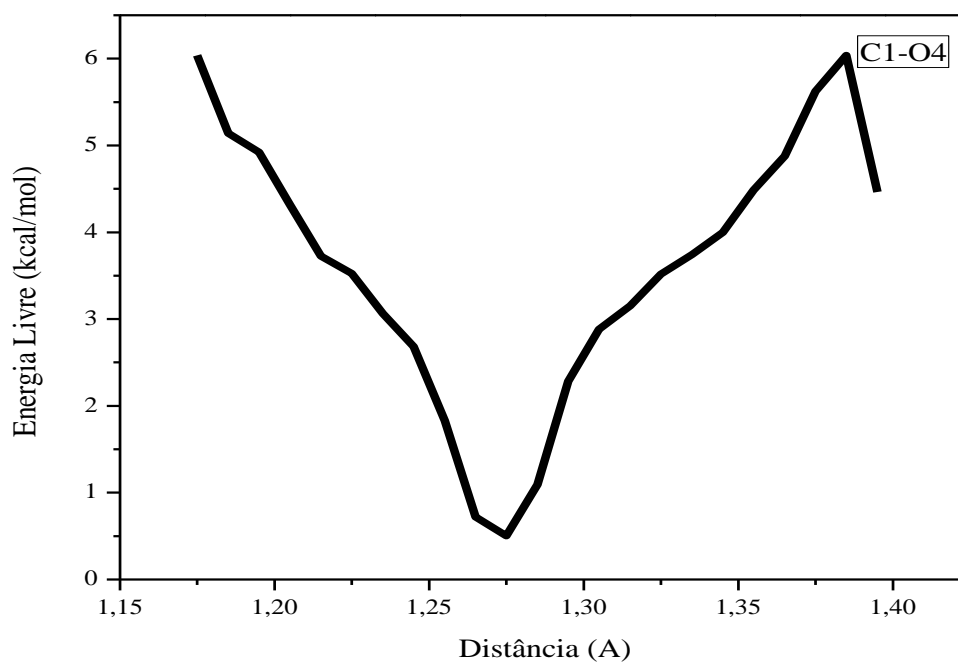
Na Figura 4.91 observa-se que a energia é mínima (0,902 kcal/mol) quando a distância média entre os átomos C1 e C2 for de 1,569 Å, conforme Tabela 2.

Figura 4.92 – Gráfico da Energia Livre (kcal/mol) *versus* Distância entre os átomos C1 e O3.



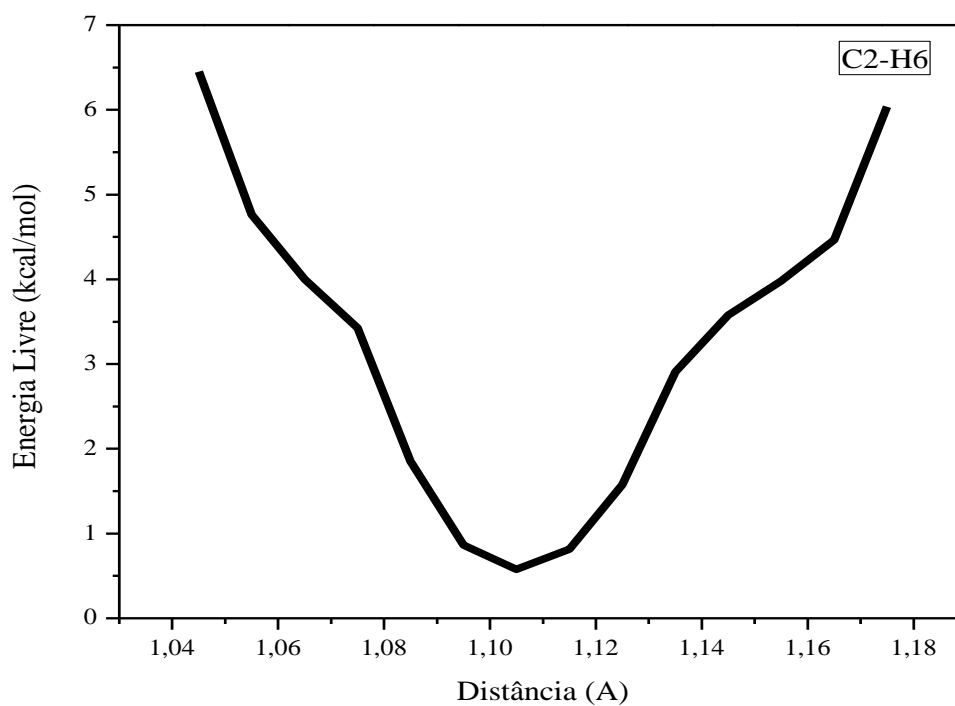
Na Figura 4.92 observa-se que a energia é mínima (0,551kcal/mol) quando a distância média entre os átomos C1 e O3 for de 1,273 Å, conforme Tabela 2.

Figura 4.93 – Gráfico da Energia Livre (kcal/mol) versus Distância entre os átomos C1 e O4.



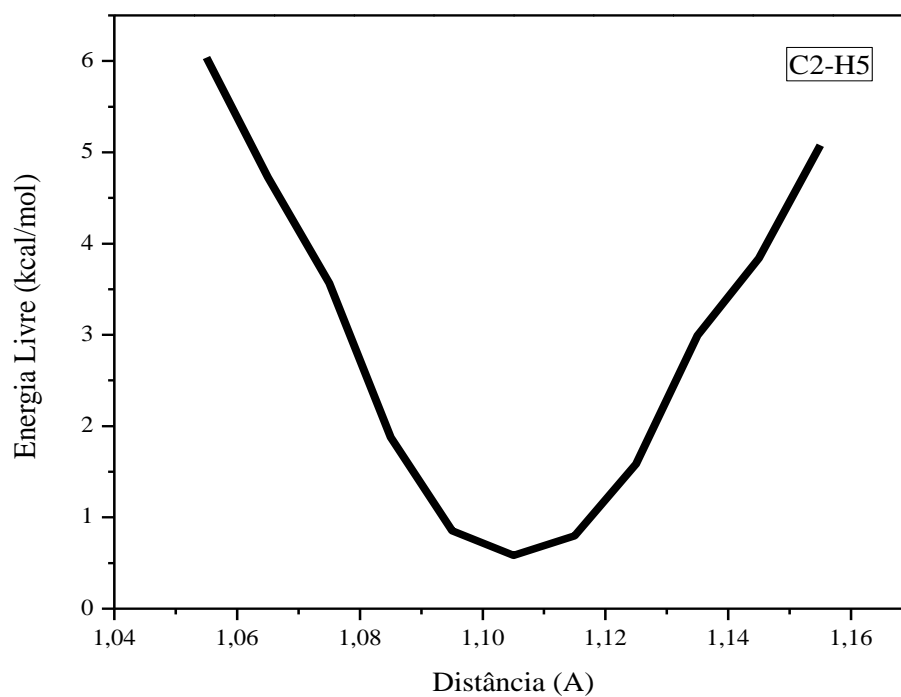
Na Figura 4.93 observa-se que a energia é mínima (0,504 kcal/mol) quando a distância média entre os átomos C1 e O4 for de 1,275 Å, conforme Tabela 2.

Figura 4.94– Gráfico da Energia Livre (kcal/mol) *versus* Distância entre os átomos C2 e H6.



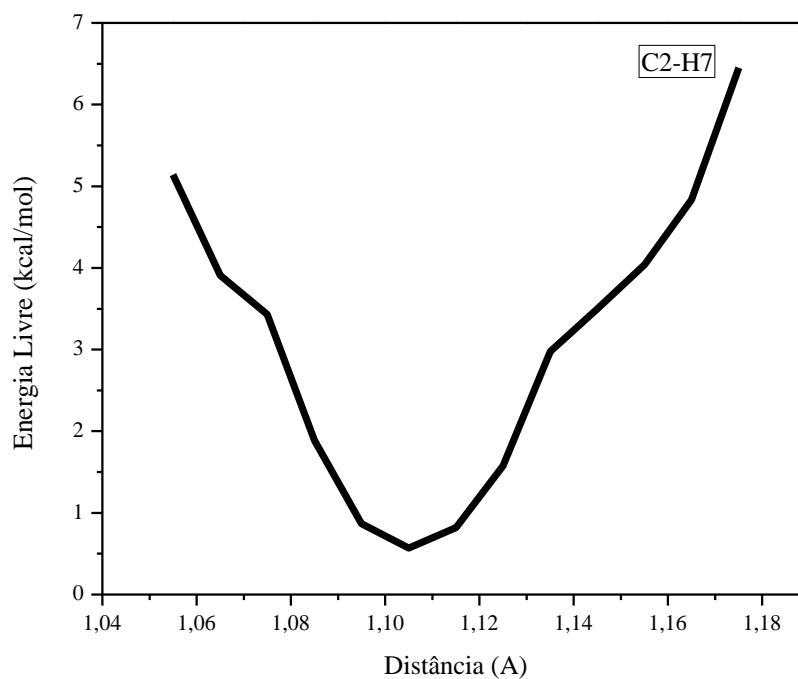
Na Figura 4.94 observa-se que a energia é mínima (0,579 kcal/mol) quando a distância média entre os átomos C2 e H6 for de 1,105 Å, conforme Tabela 2.

Figura 4.95 – Gráfico da Energia Livre (kcal/mol) versus Distância entre os átomos C2 e H5.



Na Figura 4.95 observa-se que a energia é mínima (0,583 kcal/mol) quando a distância média entre os átomos C2 e H5 for de 1,105 Å, conforme Tabela 2.

Figura 4.96 – Gráfico da Energia Livre (kcal/mol) versus Distância entre os átomos C2 e H7.



Na Figura 4.96 observa-se que a energia é mínima (0,570 kcal/mol) quando a distância média entre os átomos C2 e H7 for de 1,105 Å, conforme Tabela 2.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

Os resultados da simulação de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello no estudo do acetato de sódio em solução aquosa mostram que a hidratação modifica os parâmetros geométricos deste sal. Observa-se excelente concordância entre os resultados teóricos do ânion acetato e acetato de sódio isolado e os valores obtidos por DFT para comprimentos de ligação e ângulos.

Muitos aspectos da estrutura química e biológica dos sais podem ser explicados pelas ligações de hidrogênio que estes estabelecem com a água, visto que a ação dos sais ocorre em meio aquoso. Os resultados dos cálculos de Dinâmica Molecular de Car-Parrinello apresentados indicam que o acetato de sódio interage muito com a água nos seus grupos hidrofílicos, podendo este ser o caminho para o entendimento da influência das interações sal-água na atividade física, química e biológica deste sal.

Na Função de Distribuição Radial de Pares constatou-se que a primeira esfera de hidratação apresentou picos bem definidos sugerindo a formação de ligação de hidrogênio entre moléculas de água e os átomos do acetato de sódio. No Tempo Médio de Residência observou-se que o número de moléculas na primeira camada de hidratação sofre variações conforme o sítio escolhido, e que em alguns momentos esses sítios permanecem sem moléculas de água. Observou-se ainda, que a energia livre é mínima para a distância média entre dois átomos do acetato de sódio.

Sugere-se que outros estudos teóricos sejam realizados com a mesma técnica, considerando-se o eletrólito intrínseco, aquele que apresenta íons, porém, fortemente ligados formando um conjunto iônico sólido e cristalino, onde os íons são liberados por fusão ou por adição de um solvente polar (água).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A. S. N. Simulação em dinâmica molecular de Car-Parrinello da interação do íon lítio no solvente dimetilcarbonato. (Dissertação de Mestrado), Universidade Estadual de Goiás - Mestrado em Ciências Moleculares, Anápolis-GO, 2009.

ALLEN e KARO (1960) "*Basis Functions for Ab Initio Calculations*". *Revs. Mod. Phys.* **32** (2): 275.

BOHR, Max; OPPENHEIMER, J. Robert (1927). "*Zur Quantentheorie der Molekeln*" [*On the Quantum Theory of Molecules*]. *Annalen der Physik*. J. Robert Oppenheimer (1927) "*Zur Quantentheorie der Molekeln*".

BORGES, A. Estudo de N-metilformamida em meio aquoso e não aquoso (THF). Dissertação (mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, UNESP, Ilha Solteira-SP, 2012.

CAPELLE, Klaus, *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory* (2006).

CAR, R., PARRINELLO, M., *Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. Physical Review Letters*, v. 55, p. 2471-2174, 1985.

CHEN, T. C. (1955). "*Expansion of Electronic Wave Functions of Molecules in Terms of 'United-Atom' Wave Functions*". *J. Chem. Phys.* **23** (11): 2200–2201.

DUVOISIN JR, S.; LIMA, I. C. V.; KUHNEN, C. A. Estudo das ligações de hidrogênio para dímeros formados pelas moléculas de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HF e HBr através de cálculos baseados em primeiros princípios. *Química Nova*, v. 34, p. 1595, 2011.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCCIONI, M.; DABO, I.; DAL CORSO, A.; FABRIS, S.; FRATESI, G.; DE GIRONCOLI, S.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U.; GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A. P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R. M. *Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum*

*simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, p. 395502, 2009.

GONZÁLEZ, Gerson Esteban Valenzuela, *Efectos de termostatos Berendsen y de cadenas Nosé-Hoover en dinámica molecular* Universidad de Concepción (Chile). Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, 2011

HAILE, J. M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, Editora Wiley, Clemson, 2001.

HOHENBERG P. e KOHN, W. *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).

HOOVER, W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys, Rev.* 52 A31, 1985.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD - *Visual Molecular Dynamics. Journal of Molecular Graphics*, v. 14, p. 33, 1996.

IMPEY, R. W., MADDEN, P.; McDONALD, I. R. *Hydration and Mobility of Ions in Solution. The Journal of Physical Chemistry*, v. 87, p. 5071, 1983.

KOHN, W. e SHAM, L. J. *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).

LEACH, Andrew R. *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Editora Prentice Hall, Tucson, 2001.

LENNARD-JONES, J. E. *Cohesion. Proceedings of the Physical Society* 1931, 43, 461-482.

LEVINE, Ira N. *Quantum Chemistry*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, New Jersey, 1991.

MARCH, J. “*Advanced Organic Chemistry*” 4ª Ed. J. Wiley and Sons, Nova Iorque 1992.

MARTIN, Richard M. *Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods* (2004).

MARTINS, G. R. Estudo teórico das hidratações dos íons perclorato, borohidreto e seus sais de sódio por meio da Dinâmica Molecular de Car-

Parrinello. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis-GO, 2012.

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

NOSÉ, S. *A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble*. *Molecular Physics*, vol. 52, pág. 255, 1984.

NOSÉ, S. An extension of the canonical ensemble molecular dynamics method. *Molecular Physics*, vol. 57, pág. 187, 1986.

OLIVEIRA, H. L. Estudo de Excitação Eletrônica em Moléculas de Camada Aberta. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2008.

OLIVEIRA, Ivan S.; JESUS, Victor L. B. Física do Estado Sólido. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005.

PARR, Robert G. *History of Quantum Chemistry*, 1990.

PARR, R. G. "On the genesis of a theory". *Int. J. Quantum Chem.*37 (4): 327–347, 1990.

PARR, Robert G.; CRAIG, D. P. and ROSS, I. G. (1950). "*Molecular Orbital Calculations of the Lower Excited Electronic Levels of Benzene, Configuration Interaction included*". *Journal of Chemical Physics*18 (12): 1561–1563.

*R-9.1 Trivial and semisystematic names retained for naming organic compounds, A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry.*

Registro de CAS RN 127-09-3 na Base de Dados de Substâncias GESTIS do IFA, 20 de Janeiro de 2008. GESTIS do IFA - Banco de Dados produzido e mantido pelo Instituto para a Segurança e Saúde Ocupacional do Seguro de Acidentes social alemão (IFA), em conjunto com as instituições alemãs de Seguro de Acidentes Social e os representantes dos governos regionais alemães, o Instituto Federal de Trabalho, Segurança e Saúde (BAuA), a associação da indústria química alemã (VCI) e o *General Accident Insurance Board* austríaco (AUVA).

Resolução RDC ANVISA/MS nº 234, de 19 de agosto de 2002. Regulamento Técnico sobre aditivos utilizados segundo as Boas Práticas de Fabricação e suas Funções. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 21 ago. 2002. Seção 1.

ROOTHAAN, C. C. J. (1958). "*Evaluation of Molecular Integrals by Digital Computer*". *J. Chem. Phys.* 28 (5): 982–983.

RUDOLPH, W.W., FISCHER, D. e IRMER, G., Dalton Transactions – *Royal Society of Chemistry*, 2014.

SCHLICK, Tamar, *Molecular Modeling Simulation: An Interdisciplinary Guide*, Editora Springer, Nova Iorque, 2002.

SCHRÖDINGER, Erwin (1935). "*Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik*".

SERRANO, A., SANTOS, F. M. T., GRECA, I. M. *Teaching ionic solvation structure with a Monte Carlo liquid simulation program. Journal of Chemical Education*, v. 81, p. 1322, 2004.

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

SZABO, A., OSTLUND, N. S. "*Modern Quantum Chemistry*", 1996.

THOMPSON, J.E. *A Practical Guide to Contemporary Pharmacy Practice*, 2<sup>a</sup> ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2004.

VANDERBILT, David (April 1990), "*Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*", *Physical Review B (American Physical Society)*

VIANNA, J. D. M., FAZZIO, A. e CANUTO, S., *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - Simulação Computacional* (2004).