

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

**ESTUDOS TEÓRICOS DE SOLUÇÕES
AQUOSAS CONCENTRADAS DE URÉIA
UTILIZANDO SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL DE MONTE CARLO**

CAMPINAS, 13 JULHO DE 1999

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

**ESTUDOS TEÓRICOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS
CONCENTRADAS DE URÉIA
UTILIZANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL
DE MONTE CARLO**

José Jair Vianna Cirino

Orientador Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Físico-Química.

Agradecimentos

*Aos colegas de laboratório,
Adélia, Bete, Carla, Gilmar, Leandro, Maria, Nidi, Pati.*

À Bel, André e Celi da coordenadoria de pós-graduação.

À Vania por sua valiosa contribuição para o andamento e conclusão deste trabalho.

Ao Guada que montou o sistema computacional e resolveu diversos problemas que surgiram neste período.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide Freitas da UFSCar por permitir o uso dos programas de simulação e pelas suas sugestões.

Aos Professores Márcia e Rogério

Ao Prof. Dr. Celso Bertran por sua orientação, frutíferas discussões, pela amizade e ótima convivência.

Ao CNPq e ao FAEP pelo auxílio financeiro concedido.

À minha esposa,

Luci

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Metodologia	5
2.1	Método de Monte Carlo e Amostragem de Metropolis	7
2.2	Função Potencial de Interação Intermolecular	14
2.3	Função Distribuição Radial de Pares	15
2.4	Energia Livre e Teoria da Perturbação Termodinâmica	16
2.5	Amostragem Preferencial próxima ao Solute	18
2.6	Médias e Desvios Padrão	19
2.7	Métodos Ab Initio	20
2.7.1	Conjuntos de Base	21
2.7.2	Conjuntos de Base 6-31G, 6-311G e MC-311G	21
2.8	Principais Programas Utilizados	23
3	Geometria da Molécula de Uréia	25
3.1	Barreira de Potencial da Uréia	27
3.2	Simulação de Energia Livre de Gibbs	32
4	Simulações de Monte Carlo	37
4.1	Água Pura	39
4.2	Soluções Concentradas de Uréia	44
4.2.1	Simulação com o modelo de Kuharski e Rossky	44
4.2.2	Simulação com o modelo OPLS	48

4.2.3	Simulações com o Modelo não Planar Proposto para a Uréia .	55
-------	--	----

Conclusões		79
-------------------	--	-----------

Lista de Tabelas

3.1	Geometria de equilíbrio da uréia.	28
3.2	Volume das moléculas de água e uréia e raios de van der Waals utilizados para o cálculo dos volumes da água e da uréia.	33
3.3	Diferenças relativas em ΔG calculadas à rotação dos grupos NH_2 da molécula de uréia em água a 298 K e 1 atm.	36
4.1	Modelo TIP4P da água. O ponto m é um sítio de carga situado 0,015 nm do átomo de oxigênio no eixo de simetria C_{2v}	40
4.2	Densidade e entalpia de vaporização da água a 25° e 1 atm. Resultados calculados e experimentais.	40
4.3	Máximos dos picos de $g(r)$ e números de coordenação na água.	44
4.4	Frações molares para as simulações com o modelo de Kuharski e Rossky da uréia. n_a e n_b são os números de moléculas de água e uréia.	45
4.5	Modelo da uréia de Kuharski e Rossky. Geometria da uréia: planar experimental. ¹⁴	45
4.6	Energias de interação intermolecular, em kJ/mol, calculadas usando o modelo de Kuharski e Rossky.	46
4.7	Modelo OPLS da uréia.	46
4.8	Densidades e ΔH_{vap} das soluções de uréia OPLS.	49
4.9	Frações molares para as simulações com o modelo OPLS da uréia. n_a e n_b são os números de moléculas de água e uréia.	51

4.10	Partição das energias configuracionais médias, em kJ/mol, das misturas uréia OPLS + água TIP4P E_T é a energia configuracional média total.	51
4.11	Números de coordenação nas soluções de uréia. Modelo OPLS.	53
4.12	Modelo da uréia não planar proposto.	56
4.13	Densidades e ΔH_{vap} calculadas para as soluções de uréia não planar. .	57
4.14	Partição das energias configuracionais médias, em kJ/mol, das misturas uréia não planar + água TIP4P E_T é a energia configuracional média total.	58
4.15	Números de coordenação nas soluções de uréia não planar.	60
4.16	Número médio de primeiros vizinhos e posições radiais (em nm) dos primeiros máximo e mínimo de $g(r)$ das misturas uréia + água como função da concentração molar da uréia OPLS (em mol/L).	62
4.17	Número médio de primeiros vizinhos e posições radiais (em nm) dos primeiros máximo e mínimo de $g(r)$ das misturas uréia + água como função da concentração molar da uréia (em mol/L) nas soluções de uréia não planar.	67

Lista de Figuras

2.1	Critério de aceitação de uma configuração quando $\Delta E > 0$	10
2.2	Esquema das condições periódicas de contorno.	13
2.3	Caixa de simulação com suas imagens periódicas, raio de corte e convenção de imagem mínima.	14
3.1	Uréia em sua configuração de equilíbrio obtida com a função de onda MP2/6-31G(d).	26
3.2	Barreira de energia potencial para a rotação de um grupo NH_2	27
3.3	Energia potencial da rotação do grupo NH_2 com ângulo H–N–H fixo. . .	29
3.4	Superfície de energia potencial da uréia. Cálculos HF/6-31G(d,p). . .	31
3.5	Curvas de nível da superfície de energia potencial da Figura 3.4. . . .	31
3.6	Rotação do grupo NH_2 por meio do parâmetro de acoplamento λ . O estado de referência é $\Phi_i = 4, 5^\circ$	34
3.7	Variação de ΔG em função da rotação dos grupos NH_2 da uréia. . . .	35
4.1	Densidade da solução de uréia em função da concentração e a respectiva derivada. Dados experimentais da densidade extraído de “Handbook of Chemistry and Physics 58 th edition”.	38
4.2	Convergência da entalpia de vaporização (a) e da densidade (b) da água durante a termalização.	41
4.3	Funções de distribuição de pares (a) $g_{\text{OO}}(r)$ e (b) $g_{\text{OH}}(r)$ na água pura segundo o modelo TIP4P.	43

4.4	Energias configuracionais para as misturas uréia + água como função da concentração molar. Modelo de Kuharski e Rossky.	47
4.5	Superfícies de van der Waals dos modelos OPLS da uréia e água. Os átomos de hidrogênio não possuem parâmetros geométricos de LJ. . .	48
4.6	Densidade calculada das soluções e a respectiva derivada em função da concentração molar das soluções.	50
4.7	Energias médias configuracionais para as misturas uréia + água como função da concentração molar de uréia. Modelo OPLS.	52
4.8	Energias médias configuracionais para as misturas uréia + água como função da concentração molar de uréia. Modelo não planar proposto. . .	59
4.9	Comparação entre as distribuições radiais de pares da água pura e da água nas soluções de uréia OPLS em função da concentração molar. (a) $g_{\text{OaOa}}(r)$ e (b) $g_{\text{OaHa}}(r)$	63
4.10	Distribuições radiais de pares (a) $g_{\text{OuHu}}(r)$ e (b) $g_{\text{CuCu}}(r)$ nas soluções de uréia OPLS em função da concentração molar.	64
4.11	Distribuições radiais de pares (a) $g_{\text{OuHa}}(r)$ e (b) $g_{\text{HuOa}}(r)$ nas soluções de uréia OPLS em função da concentração molar.	65
4.12	Distribuições radiais de pares $g_{\text{CuOa}}(r)$ nas soluções de uréia OPLS em função da concentração molar.	66
4.13	Números de coordenação em função da concentração molar uréia nas soluções de uréia OPLS.	66
4.14	Comparação entre as distribuições radiais de pares da água pura e da água nas soluções de uréia não planar em função da concentração molar. (a) $g_{\text{OaOa}}(r)$ e (b) $g_{\text{OaHa}}(r)$	68
4.15	Distribuições radiais de pares (a) $g_{\text{OuHu}}(r)$ e (b) $g_{\text{CuCu}}(r)$ nas soluções de uréia não planar em função da concentração molar.	69
4.16	Distribuições radiais de pares (a) $g_{\text{OuHa}}(r)$ e (b) $g_{\text{HuOa}}(r)$ nas soluções de uréia não planar em função da concentração molar.	70
4.17	Distribuição radiais de pares $g_{\text{CuOa}}(r)$ nas soluções de uréia não planar em função da concentração molar.	71

4.18	Números de coordenação em função da concentração molar uréia nas soluções de uréia não planar.	71
4.19	Aspecto da caixa de simulação, na concentração de 4 mol/L, onde foram retiradas as moléculas de água e são mostradas 20 moléculas de uréia.	72
4.20	Aspecto da caixa de simulação, na concentração de 5 mol/L, onde foram retiradas as moléculas de água e são mostradas 20 moléculas de uréia.	73
4.21	Aspecto da caixa de simulação, na concentração de 6 mol/L, onde foram retiradas as moléculas de água e são mostradas 20 moléculas de uréia.	74
4.22	Aspecto da caixa de simulação, na concentração de 7 mol/L, onde foram retiradas as moléculas de água e são mostradas 20 moléculas de uréia.	75
4.23	Aspecto da caixa de simulação, na concentração de 8 mol/L, onde foram retiradas as moléculas de água e são mostradas 20 moléculas de uréia.	76
4.24	Aspecto da caixa de simulação, na concentração de 8 mol/L, mostrando uma molécula de uréia e 10 de água.	77

Resumo

Simulações de Monte Carlo foram feitas para soluções aquosas concentradas de uréia de 4, 5, 6, 7 e 8 mol/L no *ensemble* NpT a 298 K e 1 atm. As superfícies de energia potencial foram representadas por potenciais clássicos de Lennard-Jones + Coulomb, nos quais a aditividade de pares foi usada. As interações uréia-uréia e água-água foram representadas por modelos OPLS (Optimised Potential for Liquid Simulation). O modelo TIP4P (Transferable Intermolecular Potentials - 4 Points) foi usado para a água. Os parâmetros de potencial para as interações uréia-água foram obtidos por regras de combinação. A geometria da uréia é planar, na qual os átomos de hidrogênio são pontos de carga idênticos. Comparando-se à água pura, os resultados das simulações mostraram que a uréia não causa significativas perturbações na organização estrutural das moléculas de água na faixa de concentrações estudadas. No entanto, foi observada diminuição significativa no número médio de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água, diminuindo em média de 4 na água pura para menos de 2 nas soluções em todas as concentrações. O número de coordenação dos sítios oxigênio da água diminui de 5, na água pura, para cerca de 4 na solução mais concentrada. As energias configuracionais médias das interações uréia-uréia são substancialmente menores que as interações água-água e uréia-água. Apesar disso, foi observada a formação de dímeros entre as moléculas de uréia. Na solução mais concentrada, ocorrem em média cerca 4 pontes de hidrogênio da uréia com a água e na solução mais diluída o número médio de pontes é cerca de 5.

Foram realizados estudos da barreira de potencial associada à rotação dos grupos amino (NH_2) da uréia. A barreira de potencial foi calculada em níveis de teoria Hartree-Fock (HF) e de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset

(MP2) usando conjuntos de base 6-31G(d), 6-31G(d,p) e MC-311G(d,p). A barreira calculada foi de 22 kJ/mol com as funções de onda MP2/6-31G(d,p) e MP2/6-311G(d,p) e 27 kJ/mol com a função HF/6-31G(d,p). Os resultados dos cálculos mostraram que a geometria de menor energia de uma molécula de uréia em fase gasosa é não planar.

O cálculo da energia livre de Gibbs associada a rotação dos grupos amino em água mostrou que a consideração da uréia como uma molécula planar é razoável. Entretanto, os valores médios das variações de energia livre são da ordem de alguns kJ/mol. Portanto, não se pode descartar a possibilidade de que a uréia possa ser não planar em meio aquoso.

Realizamos simulações de Monte Carlo para soluções de uréia com geometria não planar nas mesmas concentrações e condições do modelo OPLS. Comparando-se à água pura, os resultados das simulações mostraram que a uréia não planar também não causa alterações significativas sobre a estrutura da água. Em média foi observado que o número de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água diminui de 4 para menos de 2, como foi observado para o modelo OPLS da uréia. O número de coordenação para os sítios oxigênio da água variou de 5, na água pura, para 4 na solução mais concentrada, resultado idêntico ao observado nas simulações com o modelo OPLS. As energias médias configuracionais apresentam comportamento semelhante ao modelo OPLS, entretanto as interações uréia-uréia são mais fracas no modelo proposto. Na solução mais concentrada, em média a uréia interage por 2 pontes de hidrogênio com a água. Na solução menos concentrada o número médio de pontes de hidrogênio aumenta para 3. Uma diferença importante entre os modelos de uréia foi observada nas distribuições radiais $g_{CuCu}(r)$ onde são observados desdobramentos do primeiro pico da função do modelo não planar, o que não ocorre no modelo OPLS.

Abstract

Monte Carlo simulations have been carried out for concentrated aqueous urea solutions at 4, 5, 6, 7 and 8 mol/L in the NpT *ensemble* at 298 K and 1 atm. The potential energy surfaces were represented by classic Lennard-Jones plus Coulombic potentials in which pairwise additivity was used. The water-water and urea-urea intermolecular interactions were represented by OPLS (Optimised Potentials for Liquid Simulation) potential models. The TIP4P (Transferable Intermolecular Potentials - 4 Points) model was used for water molecules. Potentials parameters for urea-water interactions were obtained by combining rules. The geometry for urea molecules is planar in which the hydrogens atoms are identical punctual charges. Compared to pure water, average results from simulations showed that the urea do not induce significant changes on the structural organization of water at the concentrations studied. However, it was observed a decreasing in the average number of hydrogen bonds between water molecules from about 4 in the pure water to about 2 in all solutions. Average coordination numbers for oxygen sites of water molecules decrease from 5 to about 4 in going from pure water to the most concentrated urea solution. Average configurational energies for urea-urea interactions are substantially smaller than water-water and urea-water interactions. Nevertheless, in the most concentrated solution it was observed the formation of urea dimers. In the most concentrated solution, it was observed that about 4 water molecules are hydrogen bonded to urea. In the less concentrated solution, the number of such bonds increases to 5.

We carried out ab initio molecular orbital calculations of the rotation barrier of the amino groups (NH_2) of urea at the Hartree-Fock (HF) and second order

Møller-Plesset Perturbation Theory (MP2) levels with 6-31G(d), 6-31G(d,p) and MC-311G(d,p) basis sets. These calculations showed that the equilibrium geometry in gaseous phase of urea is non-planar. The calculated rotation barriers were of about 22 kJ/mol using the MP2/6-31G(d,p) and MP2/6-311G(d,p) wavefunction, and 27 kJ/mol with the HF/6-31G(d,p) wavefunction.

The Gibbs free energy changes associated to the rotation of the amino groups of the urea molecule water showed that the assumption of urea as being planar in solution is reasonable. However, the average values of the energy changes are in the order of a few kJ/mol. Thus, it can not be discarded the possibility of a non-planar structure for urea in aqueous solution.

We carried out Monte Carlo simulations for a proposed model for urea molecule at the same concentrations and conditions above. The geometry for urea molecules was considered non-planar according to ab initio calculation results. Compared to pure water, average results from simulations showed that the the non-planar urea do not also induce significant changes on the structural organization of water. It was also observed a decreasing in the average number of hydrogen bonds between water molecules from about 4 in the pure water to less than 2 in the solutions. Average configurational energies are similar to that of OPLS urea model, however urea-urea interactions are weaker in the non-planar proposed model of urea. Average coordination numbers for oxygen sites of water molecules decrease from 5 to 4 in going from pure water to the most concentrated urea solution. In the most concentrated solution, it was observed that the urea molecule interacts with water through about 4 hydrogen bonds. In the less concentrated solution, the number of such hydrogen bonds increases to 5. An important difference between urea models was observed in the radial distribution functions where the first peak in the $g_{CuCu}(r)$ for the non-planar model is split, which is not observed in the OPLS model.

Capítulo 1

Introdução

A uréia é uma substância que há muito tempo vem sendo estudada por possuir propriedades físico-químicas importantes, especialmente quando forma soluções aquosas de concentrações elevadas. Entre essas propriedades, podemos citar seu poder como desnaturante de proteínas,¹ sua ação no aumento da solubilidade de hidrocarbonetos em água,² a inibição da formação de agregados micelares³ e a formação de soluções quase ideais com água.⁴

Diversos estudos experimentais de soluções aquosas de uréia foram publicados há cerca de 30 anos, nos quais a explicação desses fenômenos é baseada nas interações entre água e uréia, e as conclusões são controversas. De acordo com Frank e Franks⁵, as pontes de hidrogênio entre as moléculas de água são destruídas pela adição de uréia, enquanto Stokes⁴ concluiu que a estrutura da água permanece essencialmente inalterada com a adição de uréia, e que esta tem a tendência de formar dímeros em solução. Recentemente, estudos de espectros Raman⁶ de soluções aquosas de uréia não mostraram evidência da presença de dímeros de uréia em soluções aquosas diluídas. Estudos dos espectros na região do infravermelho⁷ mostraram aumento da intensidade da banda correspondente ao estiramento da ligação O–H, indicando que o número de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água diminui com a adição de uréia, o que concorda com os estudos de Frank e Franks.⁵

Depois de longo tempo sem novas publicações sobre o assunto, um estudo de

Hoccart e Turrell⁸ de soluções de uréia por meio da espectroscopia de infravermelho foi publicado. As conclusões dos autores é que a uréia não forma dímeros nas soluções aquosas, mesmo em maiores concentrações e que as interações água-água são essencialmente do tipo dipolo-dipolo e não pontes de hidrogênio.

No campo da química computacional Kuharski e Rossky⁹, Nakanishi,¹⁰ Tanaka e col.,^{11,12} e Åstrand col.,¹³ mostraram que a influência da uréia sobre a estrutura da água é praticamente desprezível. Esses autores descreveram que a uréia poderia *entrar* na estrutura da água sem causar grandes perturbações. Essas simulações acima citadas utilizaram a geometria da uréia no estado sólido obtida por experimentos de difração de raios X.¹⁴ Os padrões de difração da amostra sólida mostram uma geometria essencialmente planar devido, provavelmente, às pontes de hidrogênio entre os átomos de oxigênio das carbonilas e os hidrogênios dos grupos amino das moléculas.¹⁵

Os sistemas objeto de estudo desta tese são as soluções aquosas concentradas de uréia, usadas em nosso laboratório em rotas alternativas para a síntese de alumina e aluminossilicatos cerâmicos por processamento sol-gel.^{16,17} Entre esses aluminossilicatos, a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), e a cordierita ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$) têm merecido destaque devido às propriedades que as caracterizam como cerâmicas com excelentes perspectivas de aplicações tecnológicas, como por exemplo, elevada resistência a trincas, baixo coeficiente de expansão térmica e inércia química a altas temperaturas.^{18,19} Para a síntese desses materiais têm sido utilizadas como soluções precursoras, no caso da mulita, soluções aquosas de metassilicato de sódio, nitrato de alumínio, e uréia. E no caso da cordierita, soluções aquosas de metassilicato de sódio, nitrato de alumínio, nitrato de magnésio, e uréia. Tem sido observado, em nosso laboratório, que a uréia exerce efeito importante sobre a homogeneidade de precursores para o processamento sol-gel.^{16,17} A uréia é adicionada em grandes proporções com o objetivo de manter a homogeneidade da solução, eliminando o fenômeno da eflorescência, que é a migração do sal de alumínio para a superfície da solução durante a gelação, ou gelatinização, e secagem do gel. Estudos da cinética e dos intermediários presentes no processo da formação do material cerâmico por calcinação mostraram que havia uma diferença significativa na temperatura de calci-

nação do xerogel, que é o gel após a secagem em estufa. Quando o gel era preparado na presença de grandes quantidades de uréia a temperatura de calcinação do xerogel diminuía em cerca de 200°C. Esse comportamento ainda não foi explorado na literatura científica, mas suspeitamos que ele seja devido (1) ao modo como as moléculas de uréia atuam sobre as moléculas de água que permeiam o gel, ou (2) ao modo como as moléculas de uréia atuam sobre as moléculas de água das esferas de hidratação dos íons presentes nessas soluções.

A investigação teórica dos processos em solução aquosa que dizem respeito à hipótese (1) é o principal objetivo desta tese. Um estudo à nível molecular das interações existentes nas soluções aquosas de uréia poderia contribuir para a compreensão do comportamento observado na síntese dessas cerâmicas. Pretendemos, com o auxílio da simulação mecânico-estatística de Monte Carlo²⁰ de soluções aquosas de uréia, fornecer informações elucidativas sobre essas interações, e sobre a termodinâmica e estrutura dessas soluções.

O presente trabalho será desenvolvido segundo à metodologia abordada no Capítulo 2, onde discute-se o estado físico da matéria, as interações presentes, as aproximações feitas para o estudo computacional dos líquidos, e onde descreve-se resumidamente o método de Monte Carlo para simulação de líquidos.

No Capítulo 3 é investigada a possibilidade de a uréia ser não planar nas soluções aquosas. Primeiramente é calculada a barreira de energia rotacional em torno da ligação C–N e a superfície de potencial associada à rotação dos grupos amino. Os resultados obtidos em nossos cálculos mostraram que a geometria de equilíbrio de uma molécula de uréia em fase gasosa é não planar, com os átomos de hidrogênio dos grupo amino localizados fora do plano formado pelos átomos pesados. Esses resultados estão de acordo com trabalhos teóricos e experimentais publicados. Nesse mesmo capítulo é realizado um cálculo da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da rotação dos grupos amino da uréia em torno da ligação C–N por meio da simulação de Monte Carlo com a aplicação da teoria da perturbação termodinâmica. A variação de ΔG obtida na rotação de 0° até 90°, em relação ao plano dos átomos pesados da molécula, é da ordem de 1 kJ/mol.

No Capítulo 4 descrevemos as soluções de uréia com auxílio de suas pro-

priedades termodinâmicas e estruturais. Essas últimas foram obtidas das funções de distribuições radiais de pares entre os sítios das moléculas em solução. Investigamos sistemas em que a uréia possui geometria planar, de acordo com os dados de difração de raios X, e sistemas em que a uréia possui geometria não planar, segundo os resultados do Capítulo 2. Esses sistemas reproduzem termodinamicamente soluções aquosas de uréia de concentrações elevadas. Os resultados das simulações mostraram que a uréia não perturba significativamente a estrutura da água, o que concorda com trabalhos teóricos publicados.

Capítulo 2

Metodologia

É um fato notório que a matéria pode existir em três fases distintas: sólida, líquida e gasosa. Os sólidos são, por definição, corpos rígidos de forma definida, podendo ser amorfos ou cristalinos. Nesse último caso, mostram intensas reflexões de Bragg em experimentos de difração de raios X, o que indica um arranjo ordenado e repetitivo de átomos ou moléculas. Líquidos e gases, por outro lado, são fluidos e portanto, não possuem essa forma definida porque os fluidos tendem a escoar, e no caso dos gases, ocorre expansão para preencher todo o volume disponível. Além disso, substâncias nessas duas fases não apresentam organização estrutural à longas distâncias como os sólidos, esse fato também comprovado por experimentos de difração de raios X. A estabilidade, a estrutura e as propriedades dinâmicas das fases fluidas estão relacionadas ao tamanho e a forma das moléculas, átomos ou íons e à natureza das interações entre essas espécies. As interações que determinam as propriedades da matéria são basicamente de natureza eletrostática.²¹ Essas forças surgem das interações entre núcleos e elétrons. Portanto, uma maneira de estudar as propriedades de um líquido é a resolução da equação de Schrödinger para a descrição da movimentação de núcleos e elétrons,

$$\left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}\right) \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.1)$$

onde as somas são feitas sobre todos os núcleos e elétrons com os valores apropriados de massas m_i e cargas q_i . Esse procedimento resultaria em um trabalho extraordinário se não houvesse um conjunto de aproximações importantes que simplificam muito essa tarefa. A maior parte delas surge do fato dos núcleos possuírem massa muito maior que a dos elétrons.

A primeira dessas aproximações é a de Born-Oppenheimer²² na qual se resolve a função de onda eletrônica para uma configuração fixa dos núcleos. A repetição desse procedimento, alterando-se a posição dos núcleos, fornece uma função de energia potencial que depende somente das coordenadas nucleares. Se for possível determinar essa função de potencial experimentalmente ou teoricamente por meio de cálculos ab initio ou semi-empíricos, então a parte eletrônica do problema pode ser descartada. A segunda aproximação surge do fato de que as interações entre as moléculas são muito mais fracas que as forças intramoleculares. Então, para moléculas relativamente rígidas, pode-se fazer a aproximação de que não ocorre acoplamento entre as vibrações e a movimentação das moléculas. Essa aproximação trata as moléculas como corpos rígidos, e a função de energia potencial intermolecular dependerá somente das posições dos centros de massa $\vec{r}_i$ das moléculas e de suas orientações Ω_i .

$$U_N = U_N(\vec{r}_1, \Omega_1, \dots, \vec{r}_N, \Omega_N) \quad (2.2)$$

Entretanto essa aproximação não deve ser feita em moléculas com liberdade de rotação interna, como nos polímeros.

A terceira simplificação, que também surge devido às diferenças de massa entre núcleos e elétrons, é a descrição do comportamento das moléculas por meio da mecânica clássica e estatística clássica, suplementando-se com correções quânticas quando necessário. A quarta aproximação surge do fato de que as energias potenciais intermoleculares são aditivas, numa primeira aproximação. Então a função potencial pode ser reescrita como,

$$U_N = \sum_{i < j} u_2(\vec{r}_i, \Omega_i; \vec{r}_j, \Omega_j) + \sum_{i < j < k} u_3(\vec{r}_i, \Omega_i; \vec{r}_j, \Omega_j; \vec{r}_k, \Omega_k) + \dots \quad (2.3)$$

onde o primeiro termo é a soma das interações de dois corpos, o segundo termo é a soma das interações de três corpos, e assim sucessivamente.

2.1 Método de Monte Carlo e Amostragem de Metropolis

A maior dificuldade na teoria de líquidos é devida à não existência de uma maneira simples de reduzir um problema de muitos corpos a um problema de poucos corpos. A maneira mais direta para a solução do problema é através da simulação computacional, em que um número reduzido de moléculas compõem a amostra do sistema real. Os esforços despendidos em estudos de simulações computacionais de líquidos ao longo de vários anos levaram à conclusão de que o número adequado de moléculas para a maioria das simulações computacionais é da ordem de centenas de moléculas. Estudando-se sistemas desse tamanho, podem-se obter boas estimativas das propriedades macroscópicas dos sistemas macroscópicos correspondentes.²¹

Há dois importantes métodos a serem considerados nessas simulações. O método de Monte Carlo, que avalia médias em *ensembles* representativos do sistema, e a dinâmica molecular, na qual são resolvidas as equações de movimentação das moléculas e são tomadas as médias no tempo. Há vantagens em ambos os métodos, a dinâmica molecular fornece informações dinâmicas completas e pode ser usada para estudar propriedades dependentes do tempo. Monte Carlo, por sua vez, fornece estimativas de valores de propriedades termodinâmicas, algumas das quais não podem ser obtidas facilmente pela dinâmica molecular como, por exemplo, a entropia.

O método de Monte Carlo pode ser considerado como um método estatístico de simulação porque utiliza em seus procedimentos números aleatórios. O nome “Monte Carlo” foi usado por Metropolis²³ pelo motivo da similaridade entre a simulação estatística e os jogos baseados em probabilidade e porque Monte Carlo é a capital do principado de Mônaco, um grande centro desse tipo de jogos de azar.

Em muitas aplicações do método de Monte Carlo o processo físico que se

deseja estudar é simulado sem que haja a necessidade de se escrever as equações que governam o comportamento do sistema. O único requerimento é que o sistema físico seja descrito por funções de distribuição de probabilidades. Uma vez conhecidas essas funções, o método de Monte Carlo realiza a simulação por meio da amostragem aleatória da função de distribuição de probabilidades. Em geral é utilizada a função de distribuição de Boltzmann que governa as populações dos níveis de energia de um sistema. Faz-se, então, a amostragem do sistema e toma-se a média dos valores observados das propriedades de interesse.

A amostragem aleatória da função de distribuição de probabilidades acima citada foi proposta por Metropolis e col.²⁴ em 1953, e também é citada como algoritmo de Metropolis. Para a realização de uma simulação de Monte Carlo com a amostragem de Metropolis devem ser geradas várias configurações do sistema e o modo como essas configurações são geradas é controlado pelo algoritmo de Metropolis. De acordo com Metropolis, a cadeia de configurações de um sistema com várias moléculas, que interagem entre si segundo uma função de potencial intermolecular, é gerada de maneira que a probabilidade de uma determinada configuração, de energia E , seja proporcional à distribuição de Boltzmann $e^{-\beta E}$, em que $\beta = 1/k_B T$. Essa condição garante que as amostras sejam representativas do sistema real o qual obedece essa função de distribuição de probabilidades. O modo pelo qual a cadeia de configurações é gerada pode ser descrita da seguinte maneira. Suponha que se tenham gerado N configurações e que a última configuração seja designada por X_j , com energia dada por $E(X_j)$. A configuração seguinte, $N + 1$, designada por X_k , é escolhida pelo seguinte procedimento: seleciona-se uma molécula aleatoriamente, e considera-se essa configuração X_k como sendo derivada da configuração X_j , pela movimentação desta molécula de sua posição inicial (x, y, z) , para uma nova posição $(x + u, y + v, z + t)$, em que u, v, t são escolhidos aleatoriamente num determinado intervalo $(-\delta, \delta)$. A energia da configuração X_k é dada por $E(X_k)$. Calcula-se $\Delta E = E(X_k) - E(X_j)$, e seleciona-se um número aleatório ζ no intervalo $[0, 1]$. Se $\exp[-\beta \Delta E] \geq \zeta$, faz-se a configuração $N + 1$ igual a X_k , caso contrário, continua sendo a X_j . Note que se $E(X_k) < E(X_j)$, a configuração $N + 1$ será a k idenpendente do resultado de ζ .

Essas considerações são feitas para o caso em que as moléculas são apenas transladadas. Quando a orientação entre as moléculas é importante, a k -ésima configuração gerada deve ser obtida com movimentos de translação e de rotação de um ângulo escolhido aleatoriamente no intervalo $(-\phi, \phi)$ da molécula escolhida ao acaso. O eixo em torno do qual a rotação se dará pode ser escolhido aleatoriamente, ou com igual probabilidade, entre os eixos x , y e z . Os valores de δ e ϕ , que são os parâmetros que determinam a translação e rotação das moléculas, podem ser escolhidos de modo a otimizar a simulação.

O procedimento acima descrito é a base do algoritmo de Metropolis que também pode ser representado de maneira mais clara pelo seguinte esquema.

1. Especifica-se uma configuração inicial X_j .
2. Calcula-se a energia total $E(X_j)$ dessa configuração.
3. Gera-se uma nova configuração X_k por meio de movimentos de translação e rotação de uma molécula escolhida ao acaso.
4. Calcula-se a energia total $E(X_k)$ dessa nova configuração.
5. Calcula-se $\Delta E = E(X_k) - E(X_j)$.
6. Se $[\Delta E < 0]$ aceita-se a configuração e retorna-se a 3.
7. Se $[\Delta E \geq 0]$ gera-se um número aleatório ζ entre 0 e 1 e,
8. Se $[e^{-\Delta E/k_B T} > \zeta]$ aceita-se essa configuração, faz-se $X_j = X_k$ e retorna-se a 3.
9. Se $[e^{-\Delta E/k_B T} \leq \zeta]$ rejeita-se a configuração X_k e retorna-se à etapa 3.

É interessante notar que se a energia da próxima configuração gerada for maior que a atual essa configuração não é imediatamente descartada, mas é avaliada segundo às etapas 8 e 9 do algoritmo. A representação gráfica²⁰ dessa avaliação é mostrada na figura 2.1 em que a escala é apenas ilustrativa.

Observando-se a figura 2.1 notamos que a valores grandes de ΔE correspondem valores cada vez menores de $\exp(-\Delta E/k_B T)$ de forma que a probabilidade de ocorrência desses estados diminui. Para o caso particular em que X é a diferença

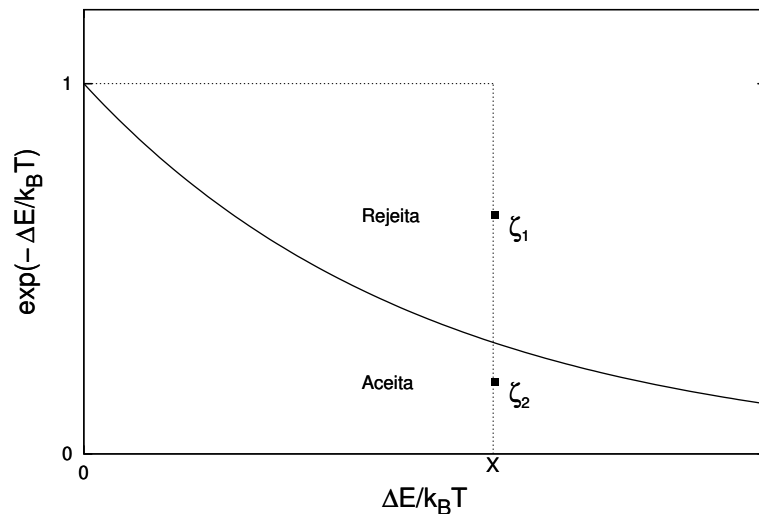


Figura 2.1: Critério de aceitação de uma configuração quando $\Delta E > 0$.

de energia entre duas configurações i e $i + 1$ tem-se que a nova configuração $i + 1$ será rejeitada se o número aleatório gerado estiver entre $\exp(-XE/k_B T)$ e 1, por exemplo ζ_1 . E se esse número estiver entre 0 e $\exp(-XE/k_B T)$, por exemplo ζ_2 , a configuração será aceita. Com o decorrer da simulação, e da geração de um número grande de configurações, a probabilidade de aceitação de uma nova configuração converge para $\exp(-\Delta E/k_B T)$.

A energia configuracional total $E(X_k)$ apresentada no algoritmo acima é obtida pela somatória das energias de interação entre pares de moléculas “a” e “b”,

$$E(X_k) = \sum_{a < b} E_{ab} \quad (2.4)$$

As energias de interação entre os pares de moléculas (E_{ab}) são calculadas por meio da equação 2.10, que será discutida mais adiante.

As quantidades que podem ser avaliadas pelo método de Monte Carlo são aquelas expressas como médias configuracionais no *ensemble* canônico, como pressão, energia, e funções de distribuição radial de pares.

O valor médio de uma propriedade $\langle A \rangle$ de um sistema pode ser calculado

exatamente se função de partição Z ,²⁵ que é uma descrição do número médio de estados energeticamente acessíveis a uma molécula, for conhecida,

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(q) \exp[-U(q)/k_B T] dq}{\int \exp[-U(q)/k_B T] dq} \quad (2.5)$$

em que $U(q)$ é a energia potencial do sistema, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Devido ao alto número de variáveis mecânicas (q) em um sistema condensado, na ordem de 6×10^{23} , a resolução da equação 2.5 é impraticável.

O método de Monte Carlo convencional pode avaliar esse valor médio sem calcular diretamente as integrais da equações 2.5. O valor médio de $\langle A \rangle$ pode ser aproximado pela equação 2.6, que é a média no *ensemble*.

$$\langle A \rangle = \frac{\sum A(q) \exp(-U(q)/k_B T)}{\sum \exp(-U(q)/k_B T)} \quad (2.6)$$

Segundo essa equação a amostragem é feita sobre todos os estados possíveis do ensemble.

O critério de Metropolis aplicado ao método de Monte Carlo garante uma amostragem representativa dos estados através da função de distribuição de probabilidades $\exp(-U(q)/k_B T)$ calculando a média por meio de,

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_q A(q) \quad (2.7)$$

em que M é o número de configurações aceitas pelo algoritmo de Metropolis.

O desvio padrão da propriedade A em N configurações é calculado por,

$$\Delta A = \pm \left(\frac{\langle A(q)^2 \rangle - \langle A(q) \rangle^2}{N(N-1)} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

O *ensemble* NpT, ou *ensemble* à pressão constante, que é conveniente para

se estudar processos químicos, é descrito pela introdução de variáveis adimensionais com escala dependente da magnitude do lado do cubo fundamental da caixa de simulação: $\vec{r}_i^* = \vec{r}_i/L$. A função peso não normalizada do *ensemble* canônico $\exp(-\beta\Delta E)$ se transforma em $\exp\{-\beta[\Delta E(L\vec{r}_i^*) + pL^\nu - \nu N \ln L]\}$, onde ν é a dimensionalidade do sistema. A cadeia de configurações de Monte Carlo para esse sistema pode ser gerada da mesma maneira como no *ensemble* canônico com um detalhe a mais, que é a variação de L de forma aleatória no intervalo $(-\delta_L, \delta_L)$. Essa é a variação de volume do sistema. Assim como δ e ϕ , o intervalo $(-\delta_L, \delta_L)$ também pode ser escolhido de maneira a otimizar a convergência. O critério de aceitação da próxima configuração na cadeia nesse *ensemble* não se baseia na análise de ΔE como no caso do *ensemble* canônico, mas na variação: $\Delta[E(L\vec{r}_i^*) + pL^\nu - \nu N \ln L]$.

As condições periódicas de contorno são usadas para aumentar a eficiência dos sistemas pequenos em simular sistemas muito maiores, e para contornar os problemas de superfície. Essa idéia foi introduzida nas primeiras aplicações dos métodos de Monte Carlo e Dinâmica Molecular. Metropolis e col.²⁴ a aplicaram no método de Monte Carlo, e Alder e Wainwright²⁶ aplicaram na dinâmica molecular. A base das técnicas é considerar uma certa região, geralmente de formato cúbico, contendo um número N de moléculas, e então replicar esse cubo no espaço para formar um retículo infinito. No curso da simulação se uma molécula se move no cubo central suas imagens periódicas, em cada uma das caixas vizinhas, se movem exatamente da mesma maneira. Desse modo, pode-se considerar as configurações de um sistema infinito enquanto se trata apenas um número finito N de moléculas. A grande vantagem dessa técnica é eliminar efeitos de superfície que são significativamente grandes para caixas de simulação com pequeno número de moléculas.

Na figura 2.2 mostra-se um esquema das condições periódicas de contorno. Nesse sistema, se uma molécula sair da caixa central de referência durante a simulação, outra molécula entrará pelo lado oposto daquela que saiu, mantendo constante o número de moléculas no sistema, e evitando atingir sua fronteira.

Entretanto há a necessidade de se limitar o cálculo da energia potencial configuracional do sistema que é a soma de todas as energias de interação entre os sítios das moléculas que o compõe. Essa soma possuiria infinitos termos em um sistema

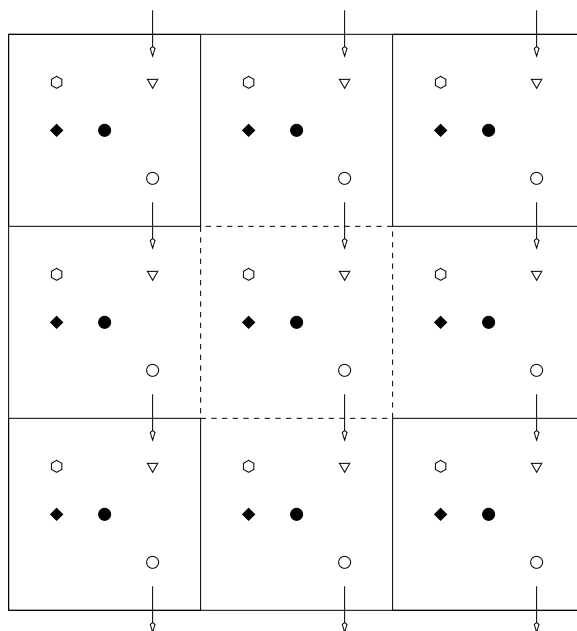


Figura 2.2: Esquema das condições periódicas de contorno.

com infinitas imagens periódicas. Portanto seria impraticável sua determinação nessas condições. Uma primeira aproximação é feita pela convenção de imagem mínima, que é esquematizada na figura 2.3. De acordo com essa convenção, escolhe-se aleatoriamente uma molécula que estará no centro de uma região do mesmo formato que a caixa original de simulação; essa região é representada pelo desenho tracejado da figura 2.3. A molécula **(1)** interage apenas com suas imagens periódicas **2**, **3** e **4** que estão mais próximas de **1** dentro desta região. Então, a molécula **1** interage apenas com as moléculas **2**, **3'** e **4'**. Desta maneira, as moléculas **3** e **4** não são incluídas no cálculo da energia potencial dessa configuração. Outra aproximação provém do fato de que a maior contribuição para o potencial intermolecular é devida aos vizinhos mais próximos da molécula de interesse. Por essa razão aplica-se um raio de corte esférico R_c ao sistema.

Na figura 2.3 mostra-se o esquema de uma caixa de simulação com as imagens periódicas em seu redor e uma região delimitada por um raio de corte R_c . Nesse sistema, moléculas separadas por distâncias maiores que R_c não são computadas.

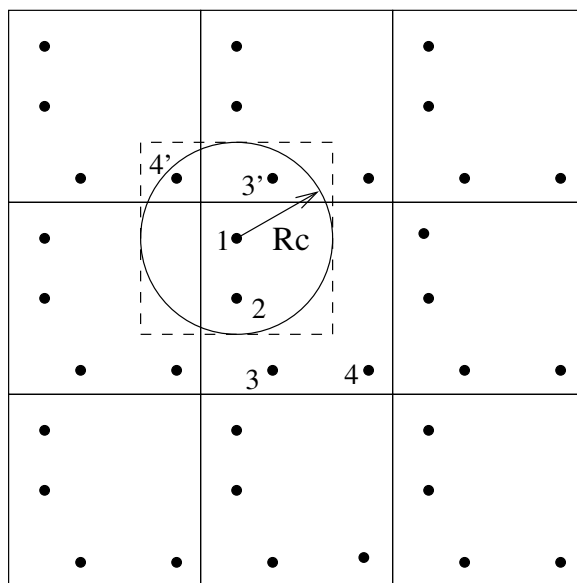


Figura 2.3: Caixa de simulação com suas imagens periódicas, raio de corte e convenção de imagem mínima.

Outras metodologias podem ser empregadas para calcular as interações de longa distância que vão além do raio de corte.^{27,28}

2.2 Função Potencial de Interação Intermolecular

Sempre que se quer simular um sistema real deve-se criar um modelo matemático que se comporte aproximadamente da mesma maneira que o sistema real. Os modelos usualmente empregados para a realização de simulações de líquidos são baseados em funções de energia potencial, que dependem unicamente das coordenadas das moléculas ou átomos do sistema.

A descrição padrão da energia potencial intermolecular para simulação computacional, é feita pela combinação de interações de Coulomb e de Lennard-Jones, em que se considera a aditividade de pares. A energia de interação entre os sítios i e j localizados em duas moléculas diferentes e separados por distâncias r_{ij} é dada por,

$$E(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

em que ε_{kk} e σ_{kk} são os parâmetros de Lennard-Jones para um determinado sítio atômico k , q_k é a carga parcial desse sítio atômico. Os parâmetros cruzados ε_{ij} e σ_{ij} são obtidos pela regra de combinação geométrica: $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2}$ e $\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{1/2}$. A energia entre pares de moléculas “a” e “b” (E_{ab}) é obtida pela soma sobre todos os sítios nas moléculas “a” e “b”,

$$E_{ab} = \sum_i^a \sum_{j>i}^b E(r_{ij}) \quad (2.10)$$

Os parâmetros necessários para definir a equação 2.9 podem ser obtidos por meio de métodos semi-empíricos ou ab initio, ou fazendo-se ajustes de σ , ε e cargas de forma a reproduzir as propriedades termodinâmicas do líquido, tais como entalpia molar de vaporização (ΔH_{vap}), capacidade calorífica a pressão constante (C_p), compressibilidade isotérmica (κ_T), coeficiente de expansão isobárica (α_p) e densidade (ρ).

2.3 Função Distribuição Radial de Pares

Informações sobre a estrutura de sólidos, líquidos e gases podem ser obtidas pela análise das funções de distribuição radial de pares $g(r)$. Essa estrutura está relacionada à disposição média relativa entre pares de partículas i e j , as quais podem ser átomos ou moléculas. A função $g_{ij}(r)$ pode ser definida por,²⁶

$$g_{ij}(r) = \frac{N_{ij}(r, r + \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_j} = \frac{\rho_{ij}}{\rho_j}, \quad (2.11)$$

em que r é a distância entre as partículas i e j , $N_{ij}(r, r + \Delta r)$ é o número médio de partículas j dentro da casca esférica de largura Δr , cujo centro está sobre a partícula i , ρ_j é a densidade numérica média de j na caixa de simulação e ρ_{ij} é a densidade numérica de j na casca esférica. Densidade numérica é a razão entre o número total

de partículas k e um volume especificado.

A função $g_{ij}(r)$ descreve a variação da densidade de partículas j no líquido em relação à densidade média no líquido. Se $g_{ij}(r) = 1$ pode-se dizer que j está distribuído uniformemente no sistema estudado. Portanto, a aglomeração de partículas j em torno de i , numa distância determinada r_k de i , causa um aumento de ρ_{ij} , o qual é mostrado pela função $g_{ij}(r)$ como um pico localizado em r_k . Em líquidos, a função $g_{ij}(r)$ tende a 1 para distâncias da ordem de 1 nm em relação a uma partícula i . O significado da convergência de $g_{ij}(r)$ está na pouca influência da partícula i sobre a organização de partículas j à longas distâncias, de forma que a densidade numérica de j , à longas distâncias de i , é igual a densidade numérica média de j no volume considerado. As posições dos máximos dos picos da função $g_{ij}(r)$ indicam as regiões em que é mais provável encontrar uma concentração maior de partículas j e a largura desses picos indica o quanto essa região é concentrada ou difusa. Exemplos de funções $g_{ij}(r)$ serão mostrados nos capítulos seguintes.

A integração do primeiro pico de $g_{ij}(r)$, por meio da equação 2.12, resulta no número de primeiros vizinhos j em relação a i , ou a quantidade total de partículas j em redor de uma partícula i na primeira esfera de coordenação. Essa quantidade pode ser interpretada como o número de coordenação de i em relação a j ,

$$N_{ij} = 4\pi \rho_j \int_0^\zeta g_{ij}(r) r^2 dr. \quad (2.12)$$

em que N_{ij} é o número de primeiros vizinhos, ζ é o ponto de primeiro mínimo do primeiro pico de $g_{ij}(r)$.

2.4 Energia Livre e Teoria da Perturbação Termodinâmica

A energia livre é uma quantidade termodinâmica muito importante na química e as simulações computacionais podem ser ferramentas poderosas para sua estimativa. O cálculo da energia livre é baseado na equação termodinâmica padrão, no caso do *ensemble* NpT,²⁵

$$G = -k_B T \ln Z(N, p, T) \quad (2.13)$$

$$Z(N, p, T) = \int \int \exp[-U(q) + pV/k_B T] dq dV \quad (2.14)$$

A função de partição Z é inacessível computacionalmente de forma que o cálculo direto de G é impraticável. Por outro lado, é possível calcular variações de G por meio da teoria da perturbação termodinâmica.²⁹ A diferença de energia livre de Gibbs, ΔG , que acompanha a transformação entre um estado inicial A e um estado final B , pode ser escrita como,³⁰

$$\Delta G(A \rightarrow B) = G_B - G_A = -k_B T \langle \exp(-\Delta H/k_B T) \rangle_A \quad (2.15)$$

Uma vez definidas as energias mecânicas H_A e H_B , o método de Monte Carlo pode ser usado para fazer a média no segundo termo da equação 2.15 para cada configuração. O termo $\langle \exp(-\Delta H/k_B T) \rangle_A$ indica a média estatística no *ensemble* de configurações do estado A , denominado estado de referência. Os valores de energia ΔH são calculados pelo algoritmo de Metropolis. Os valores médios são calculados através da equação 2.6.

Estados intermediários entre os estados A e B podem ser definidos, fazendo-se a função de potencial intermolecular depender de um parâmetro de acoplamento λ , que toma valores discretos no intervalo $[0, 1]$, tal que,

$$H(\lambda_i) = \lambda_i H_B + (1 - \lambda_i) H_A. \quad (2.16)$$

A variação total de energia livre é obtida somando-se as contribuições de cada intervalo na variável λ_i ,

$$\Delta G_{total} = \sum_i \Delta G(\lambda_i). \quad (2.17)$$

Como a energia livre é uma função de estado, ΔG_{total} não depende da escolha do parâmetro λ . A dependência funcional de $H(X)$, sobre λ , é obtida fazendo-se

todos os termos do potencial de interação uma função de λ . Dessa forma, a função potencial varia durante a perturbação do sistema entre dois estados.

Se τ é um parâmetro de potencial, como cargas e parâmetros de Lennard-Jones, ou geométrico, como distâncias e ângulos de ligação, então τ varia em função de λ_i de acordo com,

$$\tau(\lambda_i) = \lambda_i \tau_B + (1 - \lambda_i) \tau_A \quad (2.18)$$

em que i , A e B são os estados de referência, inicial e final, respectivamente.

Parâmetros geométricos, como comprimento de ligação, ângulo de ligação, e ângulo diedro também podem variar de acordo com a equação acima se, na transformação a geometria dos componentes também é modificada.

2.5 Amostragem Preferencial próxima ao Solute

Simulações de soluções em que o número de moléculas de solvente é muito maior que do soluto devem ter um esquema de amostragem diferente para as moléculas do solvente. Segundo o algoritmo, ou amostragem, de Metropolis as moléculas do solvente são movimentadas com a mesma frequência em todas as partes do líquido. Para considerar as regiões onde as interações soluto-solvente são mais fortes, ou seja, próximas ao soluto, é que se usa o esquema da amostragem preferencial próxima ao soluto proposto por Owicki e Scheraga³¹. Segundo essa técnica além de aplicar a função peso de Boltzmann as configurações são escolhidas segundo o peso adicional,

$$\frac{1}{R^2 + C} \quad (2.19)$$

em que R é a distância entre o soluto e a molécula do solvente, e C é uma constante.

A amostragem preferencial assim definida permite que as moléculas do solvente mais próximas ao soluto sejam amostradas com maior frequência do que as moléculas mais distantes.

2.6 Médias e Desvios Padrão

Propriedades termodinâmicas que podem ser expressas como médias configuracionais, tais como entalpia H e volume V podem ser obtidas a partir da equação 2.5,

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(q) \exp[-U(q)/k_B T] dq}{\int \exp[-U(q)/k_B T] dq} \quad (2.20)$$

Propriedades relacionadas a flutuações da entalpia e do volume, como por exemplo C_p , κ_T e α_p podem ser calculadas por meio das expressões,

$$C_p = \left(\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{k_B T^2} (\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2) \quad (2.21)$$

$$\kappa_T = \frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{k_B T \langle V \rangle} (\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2) \quad (2.22)$$

$$\alpha_p = \frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{k_B T^2 \langle V \rangle} (\langle V H \rangle - \langle V \rangle \langle H \rangle) \quad (2.23)$$

Para isso há a necessidade de que valores de entalpia e volume, e seus valores ao quadrado, sejam armazenados durante a simulação.

O desvio padrão de uma propriedade A em N configurações é calculado por,

$$\Delta A = \pm \left(\frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{N(N-1)} \right)^{1/2} \quad (2.24)$$

O desvio padrão das propriedades de flutuação é calculado por,

$$\Delta A = \pm \left(\frac{1}{N_b} \sum_{b=1}^{N_b} (\langle A \rangle - \langle A \rangle_b)^2 \right)^{1/2} \quad (2.25)$$

em que $\langle A \rangle_b$ é a média de A calculada em um bloco b de configurações N_b é o número de blocos e $\langle A \rangle$ é a média global de A .

2.7 Métodos Ab Initio

O termo “ab initio” se refere a uma classe de procedimentos computacionais que não usa parâmetros empíricos em sua formulação exceto pelas constantes físicas fundamentais e , m , h e c . Segundo este modelo todas as propriedades desejadas são calculadas do início. Para isso, definem-se conjuntos de funções de base para a expansão dos orbitais moleculares. As equações de Hartree-Fock-Roothaan (2.26) são então resolvidas exatamente sem nenhuma aproximação, na matriz de Fock,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\lambda \chi_\sigma) - \frac{1}{2} (\chi_\mu \chi_\lambda | \chi_\nu \chi_\sigma) \right] \quad (2.26)$$

em que

$H_{\mu\nu}$ - Hamiltoniano do caroço

$P_{\lambda\sigma}$ - Matriz densidade

χ_μ - Spin orbitais

Na prática, isso significa que se forem usados métodos numéricos para calcular as integrais a precisão desses métodos deve ser, de no mínimo, 8 dígitos. Em geral os ciclos de auto-consistência (SCF – Self Consistent Field) devem ser repetidos até que a variação da energia total seja menor ou igual a 10^{-5} ua ($\approx 0,26$ kJ/mol).

Se o objetivo for ir além do esquema Hartree-Fock (HF), no qual não são considerados os efeitos da correlação eletrônica, deve-se aplicar metodologias para compensar este efeito. Entre os métodos usuais de tratamento da correlação eletrônica podemos citar o CI (Configuration Interaction), MCSCF (Multiconfiguration SCF), MBPT (Many Body Perturbation Theory) e MPPT (Møller-Plesset Perturbation Theory). A descrição dessas metodologias pode ser encontrada na referência (32).

2.7.1 Conjuntos de Base

Muitos métodos ab initio funcionam com conjuntos de base LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). Para átomos ou moléculas diatômicas usa-se, geralmente, um conjunto de base que consiste de orbitais do tipo Slater (STO - Slater Type Orbitals),

$$\chi_{nlm}^{SL} = N r^{n-1} e^{-\zeta_n r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (2.27)$$

em que

N - constante de normalização

Y - esféricas harmônicas

χ_{nlm}^{SL} - funções de Slater

ζ - expoente de Slater

Para moléculas com 3 átomos ou mais átomos aparecem integrais com 3 e 4 centros na matriz de Fock 2.26. A avaliação dessas integrais com orbitais STO se torna muito trabalhosa e para moléculas grandes sua resolução é impraticável. Nesse contexto foram introduzidos os orbitais Gaussianos (GTO - Gaussian Type Orbitals),

$$\chi_{uvw}^G = N x^u y^v z^w e^{-\zeta_n r^2} \quad (2.28)$$

A natureza Gaussiana da parte radial torna o cálculo das integrais de múltiplos centros mais fácil.³³

2.7.2 Conjuntos de Base 6-31G, 6-311G e MC-311G

Esses conjuntos de base são denominados “split valence”, o que significa que há duas funções para descrever separadamente a parte eletrônica interna e o nível de valência do átomo.

A base 6-31G foi desenvolvida por Pople e colaboradores³⁴ e é um dos conjuntos de base mais usados em cálculos ab initio. Nesse conjunto, são usadas 3 funções

gaussianas para descrever a estrutura eletrônica dos átomos. A primeira delas é uma contração de **6** gaussianas primitivas e representa a estrutura eletrônica interna. A segunda função é obtida pela contração de **3** gaussianas primitivas e a terceira é **1** função gaussiana não contraída. A segunda e terceira funções representam a camada de valência do átomo.³² Por essa razão esse conjunto é denominado 6-31. As funções contraídas são obtidas por combinação linear das gaussianas primitivas. Esse conjunto de base é adequado para estudos de geometria de moléculas.³³

O conjunto de base 6-311G foi desenvolvido por Pople e colaboradores³⁵ e sua principal característica é a otimização dos expoentes e coeficientes das gaussianas em nível MP2 para os átomos do primeiro período da tabela periódica para uma melhor descrição de suas camadas de valência. Nessa base a estrutura eletrônica interna é representada por uma contração de 6 gaussianas primitivas, e a camada de valência é desdobrada em três funções.

A base MC-311G³⁶ estende essa característica para os elementos do segundo período.

2.8 Principais Programas Utilizados

1. CDN³⁷
 2. CMIX³⁷
 3. DIADORIM.MIX³⁷
 4. DIADORIM.TPT³⁷
 5. DVIPS 5.76³⁸
 6. GAMESS 95³⁹
 7. GAUSSIAN 94⁴⁰
 8. GEPOL93 8.0⁴¹
 9. GNUPLOT 3.5⁴²
 10. GV 3.5.8⁴³
 11. L^AT_EX⁴⁴
 12. MOLDEN 3.2⁴⁵
 13. PHANTOM³⁷
 14. POVRAY 3.02⁴⁶
 15. RASMOL 2.6⁴⁷
 16. XDVI⁴⁸
 17. XFIG 3.1⁴⁹
 18. XV 3.10a⁵⁰
-

Capítulo 3

Geometria da Molécula de Uréia

Neste capítulo, analisamos a barreira de rotação interna da molécula de uréia, utilizando métodos da química quântica, e a metodologia da teoria de perturbação termodinâmica implementada no método de Monte Carlo, com a finalidade de obter a conformação para a molécula de uréia mais adequada para os estudos computacionais das soluções aquosas de uréia.

Resultados experimentais de difração de nêutrons e raios X^{14, 51-54} indicam que a geometria da uréia no estado sólido é planar, devido ao efeito do retículo cristalino, e às pontes de hidrogênio entre os átomos de oxigênio das carbonilas e os hidrogênios dos grupos amino. Essas interações fortes seriam responsáveis também pela alta barreira rotacional, na fase sólida, da ligação C-NH₂. Sklar⁵⁴ aponta um valor de 125,8 kJ/mol e Saito¹⁵ reporta um valor de 108,3 kJ/mol. Em solução aquosa, a barreira rotacional experimental da uréia é de 47,2 kJ/mol.⁵⁵

Dois trabalhos experimentais publicados,^{56, 57} nos quais a estrutura da uréia é investigada por meio de técnicas espectroscópicas, sugerem que a uréia pode apresentar estrutura não planar. Brown e col.⁵⁶ mediram o espectro de microondas da uréia em fase gasosa. Baseados na análise desses espectros, esses autores sugerem uma estrutura piramidal para os grupos amino, provavelmente devido ao par eletrônico no nitrogênio. King⁵⁷ realizou estudos espectroscópicos da uréia no estado gasoso na região do infravermelho e concluiu que o grupo NH₂ apresenta-se numa conformação

piramidal.

Alguns trabalhos teóricos sugerem que a uréia pode assumir uma geometria não planar no estado gasoso. Cálculos *ab initio* MP2/6-31G(d) predizem que a geometria de equilíbrio da uréia é não planar com o grupo amino em conformação piramidal com ângulo diedro HNC-O de $137,9^\circ$.⁵⁸ No referido trabalho, é encontrada uma barreira rotacional da ligação C-NH₂ de 30,9 kJ/mol. Meier e Coussens⁵⁹ investigaram a estrutura da uréia por cálculos *ab initio* (HF/6-31G(d) e MP2/6-31G(d)), e semi-empíricos (MINDO/3⁶⁰, MNDO,⁶¹ AM1,⁶² MNDO-PM3⁶³).

A figura 3.1 mostra a geometria de equilíbrio calculada no presente trabalho com a função de onda MP2/6-31G(d) em que os nitrogênios têm hibridização sp³ formando uma estrutura piramidal. Os ângulos diedro HNC-O são de aproximadamente 13° para os átomos de hidrogênio *cis* (H_c) e 150° para os átomos de hidrogênio *trans* (H_t).

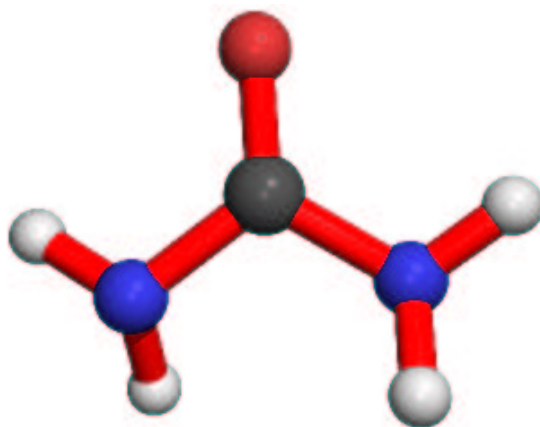


Figura 3.1: Uréia em sua configuração de equilíbrio obtida com a função de onda MP2/6-31G(d).

Tem sido reportado na literatura a necessidade do uso de conjuntos de base extensas com funções de polarização para descrever a hibridização do nitrogênio e as barreiras de inversão em aminas. Jasien e col.⁶⁴ concluíram que a inclusão de funções de polarização nos átomos pesados em um conjunto de base “duplo-zeta” é

essencial para reproduzir a barreira de potencial experimental da formamida. Boggs e Niu⁶⁵ mostraram que as funções de polarização são necessárias à correta descrição do par isolado no nitrogênio. Os conjuntos de base utilizados para os cálculos ab initio deste trabalho foram escolhidos para atender a este requisito.

3.1 Barreira de Potencial da Uréia

No presente trabalho, a barreira de potencial para a rotação de uma ligação C–NH₂ da uréia foi calculada por meio do programa Gaussian 94⁴⁰ utilizando os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31G(d,p) e MC-311G(d,p) em níveis de teoria HF e MP2.

A barreira de potencial em torno da ligação NH₂ foi obtida por rotações desse grupo, por meio da variação do diedro HNCO, em intervalos de 10°, entre 0° e 180°. A cada mudança do ângulo HNCO foi permitido o relaxamento da molécula.

Também foi calculada a superfície de potencial para a rotação dos dois grupos NH₂. Esses cálculos foram feitos com a função de onda HF/6-31G(d), em que um grupo NH₂ tem uma rotação de 360° para cada rotação de 30° do outro NH₂.

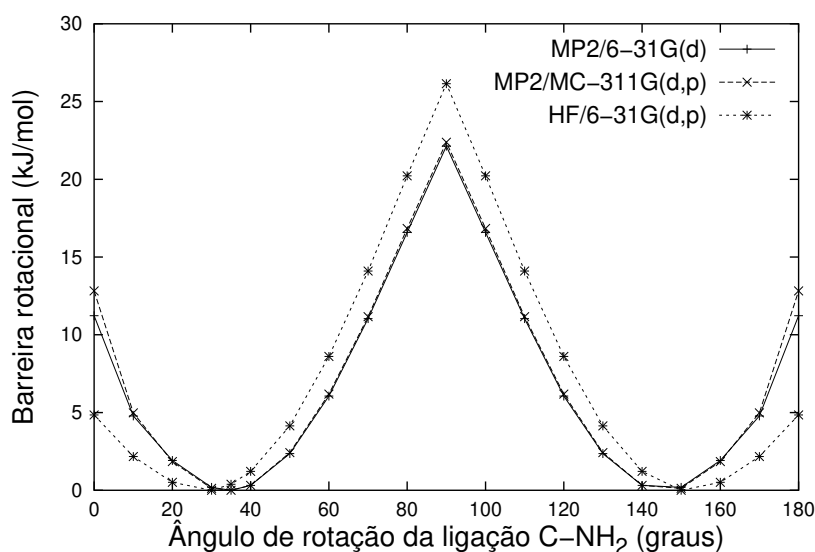


Figura 3.2: Barreira de energia potencial para a rotação de um grupo NH₂.

Na figura 3.2 são mostradas as barreiras de potencial da rotação em torno da ligação C–NH₂ obtidas por cálculos ab initio HF e MP2 com os conjuntos de base 6-31G(d), 6-31G(d,p) e MC-311G(d,p). Os cálculos em nível MP2 mostraram resultados muito semelhantes para a barreira de rotação. Quando o grupo NH₂ é girado de 90° observou-se o ponto de máximo da barreira com energia de 22 kJ/mol, calculada em nível MP2, e de 27 kJ/mol em nível HF. As geometrias de equilíbrio, obtida em todos os cálculos, são descritas na tabela 3.1. Os resultados mostraram que as geometrias obtidas em todos os cálculos são semelhantes, como indicam as distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos diedro listados na tabela 3.1.

As geometrias de mínima energia obtidas são semelhantes à a geometria obtida por Meier e Coussens⁵⁹ com ângulos diedros H_cNCO de 13° e H_tNCO de 150°.

Tabela 3.1: Geometria de equilíbrio da uréia.

Distâncias (nm)	MP2/6-31G(d)	MP2/MC-311G(d,p)	HF/6-31G(d,p)	Exp. ¹⁴
r _{CO}	0,126	0,121	0,120	0,127
r _{CN}	0,139	0,139	0,137	0,135
r _{NH}	0,101	0,101	0,099	0,100
Ângulos de valência (°)				
N–C–N	113,0	112,5	114,1	117,0
N–C–O	123,5	123,7	123,0	121,5
H–N–H	113,2	113,1	114,9	120,3
Ângulos de diedro (°)				
HNCO (trans)	145,7	145,9	151,7	180,0
HNCO (cis)	13,2	14,3	11,4	0,0

O cálculo em nível HF apresenta diferenças mais pronunciadas na barreira de potencial, com valor máximo de 26,3 kJ/mol, valor cerca de 4,2 kJ/mol maior em relação ao cálculo MP2. A diferença é devida à correlação eletrônica.

Nos cálculos preliminares realizados, a rotação do grupo NH₂ foi feita de modo que o ângulo H–N–H foi mantido fixo. Segundo esse procedimento três variáveis

foram mantidas congeladas. A barreira rotacional obtida dessa maneira é mostrada na figura 3.3. Nesse gráfico a geometria de mínima energia da molécula de uréia corresponde a uma torção 5° do grupo NH_2 , e o máximo da barreira de rotação está em 90° de torção com valor de cerca de 71 kJ/mol. Esses valores não estão em concordância com os encontrados em literatura e citados anteriormente. Portanto, é importante permitir que molécula relaxe a maior parte de suas variáveis durante a rotação. Esta observação está em acordo com o observado por Kontoyanni e Bowen.⁶⁶

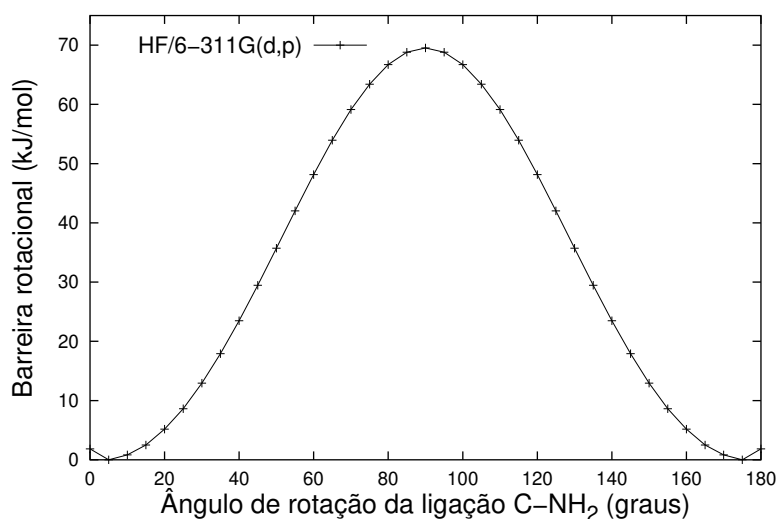


Figura 3.3: Energia potencial da rotação do grupo NH_2 com ângulo H-N-H fixo.

Na próxima etapa do trabalho, realizaram-se cálculos *ab initio* para a obtenção da superfície de potencial da uréia. Esses cálculos foram realizados com o objetivo de verificar se a energia mínima da barreira de potencial calculada é um ponto de mínimo global na superfície de potencial.

As figuras 3.4 e 3.5 mostram respectivamente, a superfície de energia potencial calculada a nível HF, e as curvas de nível correspondentes a essa superfície. O cálculo da superfície de potencial foi feito em nível HF devido aos bons resultados (satisfatórios para os nossos objetivos) obtidos para o cálculo da geometria de

equilíbrio, comparados aos resultados em nível MP2 na tabela 3.1. Por esta razão, e pelo fato de que o tempo de computação para cálculos HF é consideravelmente menor em relação aos cálculos MP2, consideramos mais adequado realizar cálculos HF da superfície de potencial.

A superfície de potencial da figura 3.4 mostra que a geometria de mínima energia, obtida nos cálculos da etapa anterior da barreira de potencial de rotação, corresponde de fato a um ponto de mínimo global da superfície de potencial da uréia. Outro aspecto dessa superfície é a ausência de simetria. Esse fato é explicado pela existência de um par eletrônico sobre o átomo de nitrogênio. A rotação de 180° não restaura, portanto, a geometria inicial. Esse fato também foi citado recentemente por Strassner.⁶⁷

Segundo esses resultados, do ponto de vista energético, é possível considerar que a uréia seja não planar. Entretanto esses cálculos consideram a molécula em fase gasosa e nada predizem no caso da uréia em meio aquoso. Mas, supomos nesse trabalho, que é possível que a geometria de equilíbrio possa ser não planar em meio aquoso. Nossa crença neste fato se baseia nas seguintes considerações – (1) em fase sólida a geometria é planar devido à rigidez do retículo cristalino e (2) em um meio sem interações com outras moléculas os átomos de hidrogênio se deslocam para fora do plano dos átomos pesados em cerca de 15° e 150° . Sugerimos que a uréia possa ser não planar em meio aquoso apresentando um grau de piramidalização dos grupos NH_2 inferior ao do estado gasoso.

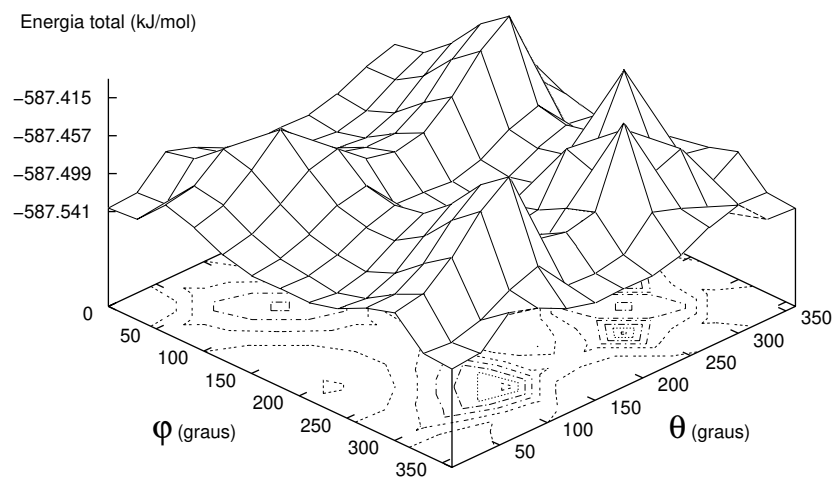


Figura 3.4: Superfície de energia potencial da uréia. Cálculos HF/6-31G(d,p).

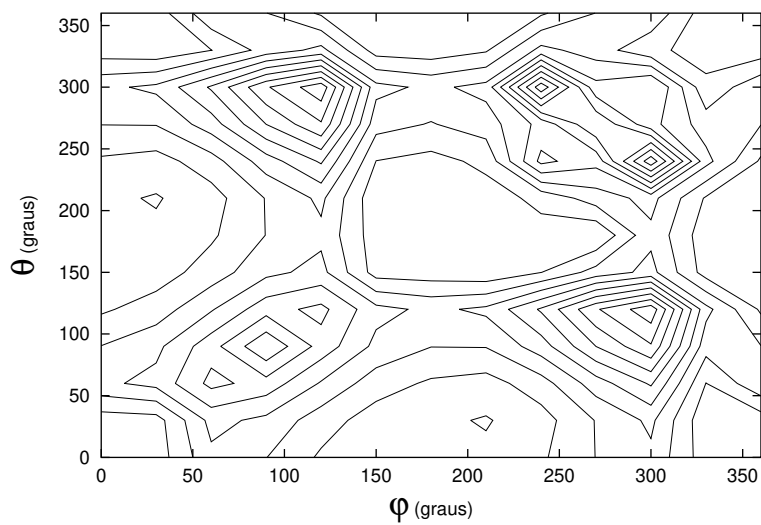


Figura 3.5: Curvas de nível da superfície de energia potencial da Figura 3.4.

3.2 Simulação de Energia Livre de Gibbs

Calculamos a variação de energia livre de Gibbs associada à rotação dos grupos NH_2 da molécula de uréia em água por meio da teoria da perturbação termodinâmica⁶⁸, implementada no programa DIADORIM,³⁷ com o intuito de avaliar a contribuição energética do solvente para a rotação dos grupos amino da uréia. Realizamos a rotação dos grupos amino por meio de um parâmetro geométrico de acoplamento (λ). Com esse cálculo, ainda não explorado em literatura, esperamos obter uma estimativa da geometria mais provável da uréia em meio aquoso. As simulações foram realizadas no *ensemble* NpT, a 298 K e 1 atm, com condições periódicas de contorno, convenção de imagem mínima, raio de corte esférico de 1,1 nm e amostragem preferencial próxima ao soluto. Esse valor de raio de corte é típico para simulações de líquidos. A consideração de interações intermoleculares além desse valor contribui com menos de 2% para a energia configuracional total do sistema.^{27, 28} Soluções aquosas infinitamente diluídas foram preparadas à partir de caixas cúbicas de simulação, previamente equilibradas, contendo 360 moléculas de água, em que as três mais próximas do centro da caixa foram substituídas por uma molécula de uréia. A molécula de uréia é considerada como soluto para compor a configuração inicial. É necessário a retirada de três moléculas de água para acomodar uma de uréia devido à relação entre os volumes das moléculas. Os volumes moleculares foram calculados com o uso do programa GEPOL,⁴¹ e obteve-se 0,131 nm³ para a água e 0,290 nm³ para a uréia. A tabela 3.2 mostra os valores dos raios de van der Waals usados para calcular os volumes das moléculas de água e uréia.

Os modelos de uréia e água utilizados nas simulações de energia livre são descritos e discutidos no próximo capítulo. As configurações foram geradas variando-se as coordenadas das moléculas de água e uréia e o volume da caixa de simulação.

A variação máxima permitida para o volume da caixa de simulação foi de $\pm 0,180 \text{ nm}^3$. Os limites máximos permitidos para a translação e rotação das moléculas de uréia foram, respectivamente, $\pm 0,011 \text{ nm}$ e 11° . Para as moléculas de água esses limites foram respectivamente, $\pm 0,015 \text{ nm}$ e 15° .

As simulações foram realizadas quando os grupos NH_2 da uréia foram girados

Tabela 3.2: Volume das moléculas de água e uréia e raios de van der Waals utilizados para o cálculo dos volumes da água e da uréia.

		Raios de van der Waals (nm)				Volume (nm ³)
Uréia	C	N	O	H		0,290
	0,375	0,325	0,296	0,000		
Água	O	H				0,131
	0,315	0,000				

em torno da ligação C–NH₂, de $\Phi = 0^\circ$ a $\Phi = 90^\circ$. A rotação foi realizada de maneira simétrica. Para converter a uréia da conformação planar até 90° , fizemos o parâmetro de acoplamento λ da equação 2.18 variar de 0 a 1. Com isso, a função potencial varia quando o parâmetro geométrico Φ varia do estado inicial $\Phi = 0^\circ$ ao estado final $\Phi = 90^\circ$ e a equação 2.18 pode ser escrita do seguinte modo,

$$\Phi_i(\lambda_i) = \lambda_i 90^\circ + (1 - \lambda_i) 0^\circ \quad (3.1)$$

em que $\Phi_i(\lambda_i)$ são estados intermediários.

A conversão foi realizada em incrementos de $\Delta\Phi_i = 4,5^\circ$ a partir da conformação planar. Os estados intermediários Φ_j são alcançados fazendo-se, $\Phi_j = \Phi_i \pm \Delta\Phi_i$. A figura 3.6 ilustra os ângulos do estado de referência $\Phi = 4,5^\circ$ e dos estados perturbados $\Phi = 0^\circ$ e $\Phi = 9,0^\circ$. A variação da energia livre nesses passos é representada por $\Delta\Delta G$. A variação de energia livre da rotação de 0 a 9° é dada pela soma de $\Delta\Delta G$ em cada intervalo: $\Delta G = -\Delta\Delta G_1 + \Delta\Delta G_2$

A simulação foi feita segundo o esquema dessa figura. Nesses cálculos os estados de referência foram: $4,5^\circ - 13,5^\circ - 22,5^\circ - 31,5^\circ - 40,5^\circ - 49,5^\circ - 58,5^\circ - 67,5^\circ - 76,5^\circ - 85,5^\circ$.

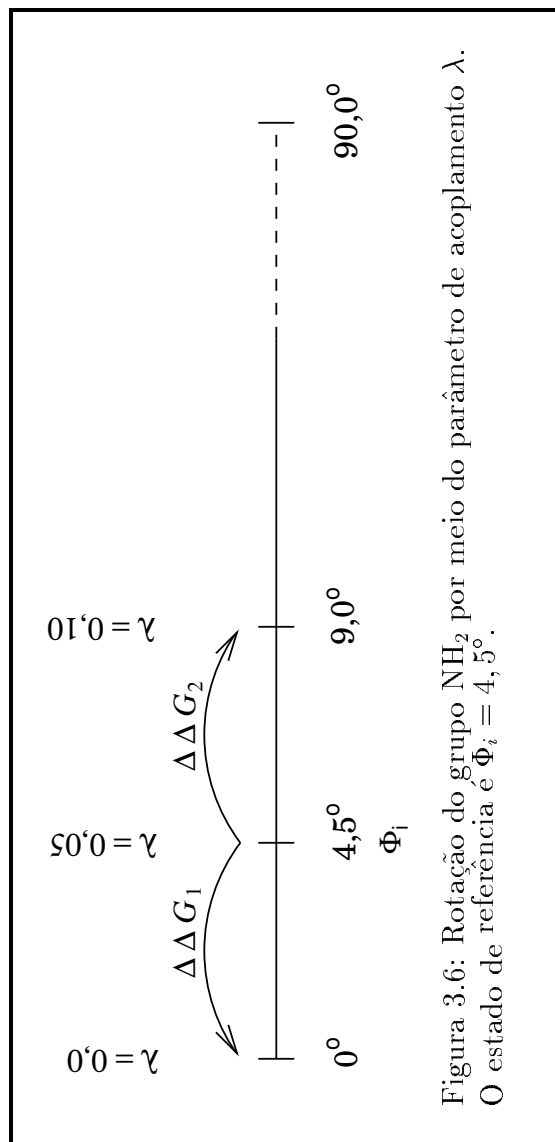


Figura 3.6: Rotação do grupo NH_2 por meio do parâmetro de acoplamento λ . O estado de referência é $\Phi_i = 4,5^\circ$.

No total 20 simulações foram realizadas resultando em 20 incrementos de energia livre relativa, $\Delta\Delta G$. Em cada uma das simulações foram geradas $3,0 \times 10^6$ configurações para o equilíbrio. Os resultados dessa etapa foram descartados e mais $5,0 \times 10^6$ configurações extras foram geradas para o cálculo dos valores médios das propriedades termodinâmicas, completando um total de $8,0 \times 10^6$ configurações para cada passo da perturbação. O valor médio da densidade obtido nas simulações foi de $1,011 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$, que representa um erro de 1,4% em relação à densidade experimental de $0,997 \text{ g/cm}^3$. A densidade experimental é considerada igual à da água pura pois o sistema em estudo é infinitamente diluído e a massa molar de uma molécula de uréia é aproximadamente igual à massa de três moléculas de água.

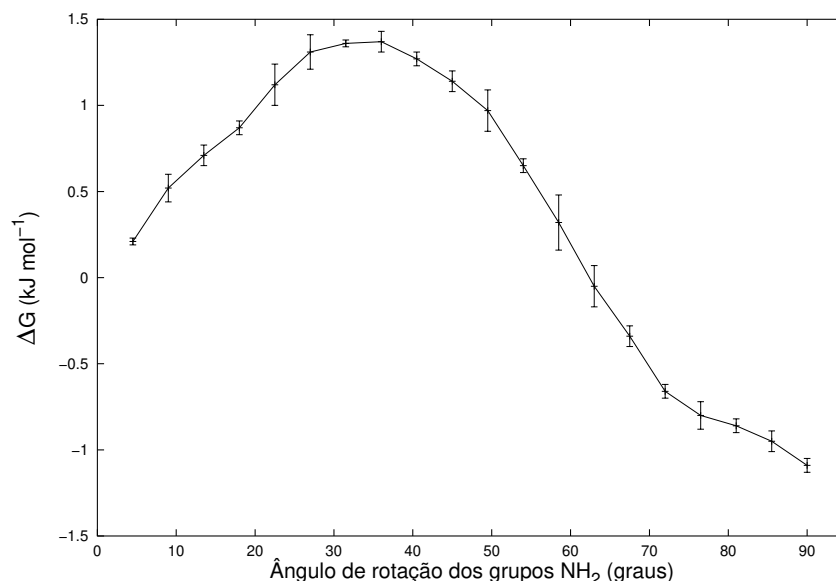


Figura 3.7: Variação de ΔG em função da rotação dos grupos NH_2 da uréia.

Os resultados dos cálculos de ΔG estão mostrados na tabela 3.3. $\Delta\Delta G$ corresponde à variação de energia livre de cada passo da perturbação, como está ilustrado na figura 3.6, e ΔG é a energia livre cumulativa. A partir dos dados dessa tabela pode-se construir um gráfico da variação de ΔG em função do ângulo de rotação do grupo NH_2 , como mostra a figura 3.7. Esses resultados mostraram que a torção

dos grupos NH_2 , à partir de uma geometria inicial planar, é acompanhada de uma variação positiva de ΔG da ordem de aproximadamente 1,4 kJ/mol quando os grupos NH_2 são girados de 0 a 35° . Esse valor de energia livre é muito pequeno para afirmarmos que a rotação dos grupos NH_2 seja desfavorecida energeticamente. Segundo esse critério, considerar a uréia tanto como uma molécula planar como não planar em meio aquoso é aceitável. Isso porque o meio aquoso, segundo o modelo utilizado, não mostra uma barreira energética significativa.

Tabela 3.3: Diferenças relativas em ΔG calculadas à rotação dos grupos NH_2 da molécula de uréia em água a 298 K e 1 atm.

λ_i	λ_j	Φ_i	Φ_j	$\Delta\Delta G$	ΔG
		(graus)	(graus)	(kJ/mol)	(kJ/mol)
0,00	0,05	0,0	4,5	$0,21 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$
0,05	0,10	4,5	9,0	$0,31 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,05$
0,10	0,15	9,0	13,5	$0,19 \pm 0,03$	$0,71 \pm 0,08$
0,15	0,20	13,5	18,0	$0,16 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,10$
0,20	0,25	18,0	22,5	$0,25 \pm 0,06$	$1,12 \pm 0,16$
0,25	0,30	22,5	27,0	$0,19 \pm 0,05$	$1,31 \pm 0,21$
0,30	0,35	27,0	31,5	$0,05 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,22$
0,35	0,40	31,5	36,0	$0,01 \pm 0,03$	$1,37 \pm 0,25$
0,40	0,45	36,0	40,5	$-0,10 \pm 0,02$	$1,27 \pm 0,27$
0,45	0,50	40,5	45,0	$-0,13 \pm 0,03$	$1,14 \pm 0,30$
0,50	0,55	45,0	49,5	$-0,17 \pm 0,06$	$0,97 \pm 0,36$
0,55	0,60	49,5	54,0	$-0,32 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,38$
0,60	0,65	54,0	58,5	$-0,33 \pm 0,08$	$0,32 \pm 0,46$
0,65	0,70	58,5	63,0	$-0,37 \pm 0,06$	$-0,05 \pm 0,52$
0,70	0,75	63,0	67,5	$-0,29 \pm 0,03$	$-0,34 \pm 0,55$
0,75	0,80	67,5	72,0	$-0,32 \pm 0,02$	$-0,66 \pm 0,57$
0,80	0,85	72,0	76,5	$-0,14 \pm 0,04$	$-0,80 \pm 0,61$
0,85	0,90	76,5	81,0	$-0,06 \pm 0,02$	$-0,86 \pm 0,63$
0,90	0,95	81,0	85,5	$-0,09 \pm 0,03$	$-0,95 \pm 0,66$
0,95	1,00	85,5	90,0	$-0,14 \pm 0,02$	$-1,09 \pm 0,68$

Capítulo 4

Simulações de Monte Carlo

Em nosso laboratório tem sido observado que concentrações elevadas de uréia em soluções e seus precursores de materiais cerâmicos processados por sol-gel, podem responder em parte, pela homogeneidade obtida nesses materiais.^{16,17}

Os estudos apresentados neste capítulo têm por principal objetivo contribuir para a elucidação, à nível molecular, do comportamento da uréia em solução aquosa.

Para realizarmos esses estudos, utilizamos o método de Monte Carlo com algoritmo de Metropolis para a simulação de sistemas que representem as soluções de uréia. Foram empregados dois modelos para a descrição do potencial intermolecular das moléculas de uréia. O modelo OPLS que considera a geometria da uréia planar de acordo com os resultados experimentais de difração de raios X,¹⁴ e um modelo não planar é proposto com base nos resultados dos cálculos da barreira de potencial rotacional.

As concentrações (4, 5, 6, 7 e 8 mol/L) escolhidas para as simulações das soluções aquosas abrangem uma região em que há uma mudança significativa do comportamento da derivada da densidade da solução. A figura 4.1 mostra como a densidade varia em função da concentração da uréia. Nesse gráfico, também está traçada a derivada da densidade em função da concentração que mostra a não linearidade desta propriedade.

Entre as concentrações de 2 mol/L e 6 mol/L há diminuição da taxa de au-

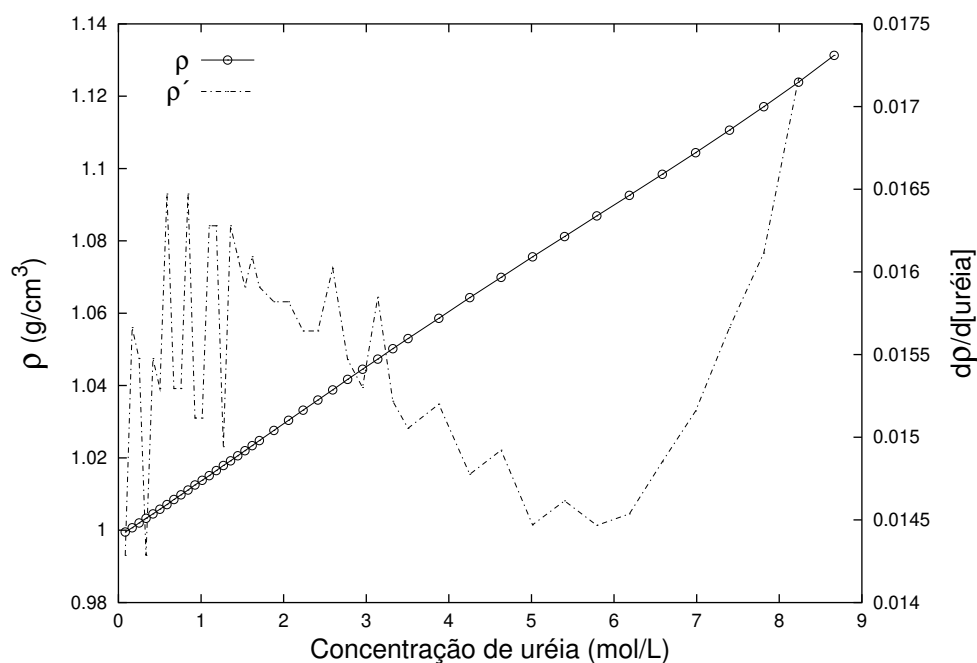


Figura 4.1: Densidade da solução de uréia em função da concentração e a respectiva derivada. Dados experimentais da densidade extraído de “Handbook of Chemistry and Physics 58th edition”.

mento da densidade da solução, como mostra a derivada na figura 4.1. Após essa concentração, o comportamento se altera e o que se observa é o aumento da taxa de variação da densidade com a concentração. Nesse intervalo de concentrações, pode-se dizer que há uma expansão da solução até cerca de 6 mol/L, uma vez que seu volume cresce mais rapidamente que a massa. O ponto de mínimo da derivada está em torno da 6 mol/L. Nessa concentração supõe-se que a solução esteja menos empacotada. A partir de 6 mol/L inverte-se o comportamento e observa-se uma contração da solução até cerca de 9 mol/L. Esse efeito observado não foi explorado em literatura. Entretanto deve-se salientar que essas expansão e contração do volume da solução são de pequena magnitude, pois o gráfico da densidade em função da concentração tem aparência essencialmente linear.

4.1 Água Pura

Entre os diversos modelos disponíveis para a água podem-se citar: BF,⁶⁹ ST2,⁷⁰ SPC,⁷¹ TIPS,⁷² TIP3P⁷² e TIP4P.^{72,73} A descrição e comparação em detalhes desses modelos é feita por Jorgensen e col.⁷² No referido artigo os autores concluem que, a exceção do modelo BF, todos os modelos são adequados para utilização em simulação computacional em sistemas que possuem água em sua composição. O modelo TIP4P se destaca por reproduzir com precisão a densidade da água e a posição dos átomos de oxigênio obtidos em experimentos de difração de raios X por Narten.⁷⁴ As funções de distribuição radiais de pares oxigênio–hidrogênio ($g_{OH}(r)$) e hidrogênio–hidrogênio ($g_{HH}(r)$) calculadas para o modelo TIP4P também estão em bom acordo com dados experimentais mais recentes da estrutura da água^{75,76}, de maneira que esse foi o modelo escolhido para representar o solvente das simulações do presente trabalho. O modelo TIP4P da água, descrito na tabela 4.1, é um dos mais comumente utilizados para simulações em que a água está presente.⁷⁷

A simulação da água pura, no *ensemble* NpT a 298 K e 1 atm, foi realizada neste trabalho com o objetivo de comparar as propriedades termodinâmicas e estruturais obtidos aos resultados para água nas soluções de uréia. O sistema consiste de uma caixa de formato cúbico contendo 360 moléculas de água no qual se aplicam condições periódicas de contorno, convenção de imagem mínima e raio de corte esférico de 1,1 nm. A fase de equilíbrio foi feita gerando-se $1,4 \times 10^6$ configurações, com tentativas de movimentos de translação de 0,015 nm e de rotação de 15° realizadas a cada configuração gerada. Tentativas de variação do volume de 0,180 nm³ foram feitas para cada configuração gerada. O cálculo das médias e dos desvios padrão foi feito em blocos de 10^5 configurações. A convergência da densidade e da entalpia de vaporização foi atingida após $5,0 \times 10^6$ configurações geradas. Os gráficos da figura 4.2 mostram a convergência da densidade e da entalpia de vaporização da água durante a etapa de termalização das caixas de simulação. Nos gráficos estão registrados os valores experimentais dessas propriedades.

A tabela 4.2 mostra as propriedades termodinâmicas calculadas para a água TIP4P e os valores experimentais.⁷² O método de Monte Carlo fornece a energia

Tabela 4.1: Modelo TIP4P da água. O ponto m é um sítio de carga situado 0,015 nm do átomo de oxigênio no eixo de simetria C_{2v} .

Átomo	q (e)	ε (kJ/mol)	σ (nm)
O	0,000	0,648	0,3154
H	0,520	0,000	0,0000
m	-1,040	0,000	0,0000

Tabela 4.2: Densidade e entalpia de vaporização da água a 25° e 1 atm. Resultados calculados e experimentais.

	Modelo TIP4P	Exp. ⁷²
ΔH_{vap} (kJ/mol)	$44,30 \pm 0,05$	43,93
ρ (g/cm ³)	$0,992 \pm 0,002$	0,997

configuracional $E(Xi)$ do sistema, de forma que a entalpia de vaporização deve ser relacionada à $E(Xi)$ por meio da equação,

$$\Delta H_{vap} = -E(Xi) + RT \quad (4.1)$$

Para isso assume-se que as moléculas que evaporam se comportam como um gás ideal e que a energia translacional da água nas fases condensada e gasosa são iguais.

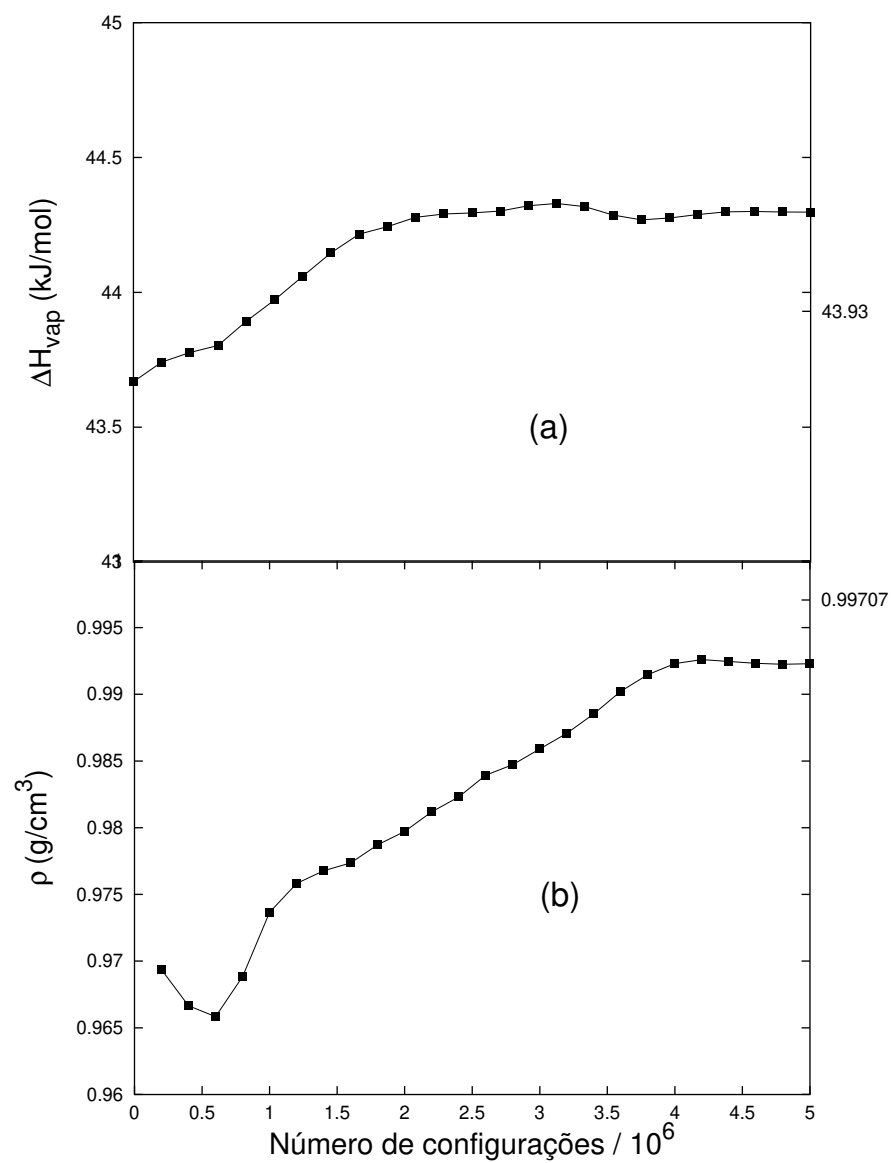


Figura 4.2: Convergência da entalpia de vaporização (a) e da densidade (b) da água durante a termalização.

A figura 4.3(a) mostra o gráfico da distribuição radial de pares $g_{OH}(r)$ da água TIP4P. O primeiro pico está centrado em 0,19 nm. Essa distância entre átomos de hidrogênio e oxigênio são típicas das pontes de hidrogênio. Experimentalmente⁷⁵ esse pico está localizado em 0,19 nm, conforme é mostrado na tabela 4.3.

A integração do primeiro pico de $g_{OH}(r)$ da figura 4.3(a) entre 0 e o primeiro mínimo em cerca de 0,26 nm fornece a estimativa do número de pontes de hidrogênio de uma molécula de água com suas vizinhas mais próximas, como mostra a tabela 4.3. O resultado da integração mostra que há em média 4 pontes de hidrogênios na água, concordando com o observado experimentalmente.⁷⁶

A figura 4.3(b) mostra a distribuição radial de pares $g_{OO}(r)$ da água TIP4P. O primeiro pico é o mais intenso e está centrado em 0,29 nm. Este pico mostra forte correlação entre os átomos de oxigênios da água nesta distância, que pode ser interpretada como uma região de organização estrutural da água. Distâncias maiores mostram pouca correlação entre os átomos de oxigênio indicando perda de organização em longas distâncias. Experimentalmente, a posição do primeiro pico de $g_{OO}(r)$ é 0,29 nm, conforme mostra a tabela 4.3.

O número de moléculas de água presentes na esfera de coordenação mostrada por $g_{OO}(r)$ pode ser estimada por meio da integração do primeiro pico até o ponto do primeiro mínimo. A integração é feita segundo à equação 2.12 entre os limites 0 e 0,35 nm. O número de primeiros vizinhos assim obtido é igual a 4,8. Conforme a tabela 4.3, o resultado experimental⁷⁵ é 5. Segundo esse resultado a água se aglomera em grupos de 5 monômeros na fase líquida.

Esses resultados mostram a boa qualidade do modelo TIP4P para a água comparados aos resultados experimentais. A caixa de simulação equilibrada, as distribuições radiais de pares g_{OO} e g_{OH} , obtidas nesta fase, foram usadas em outras etapas do trabalho.

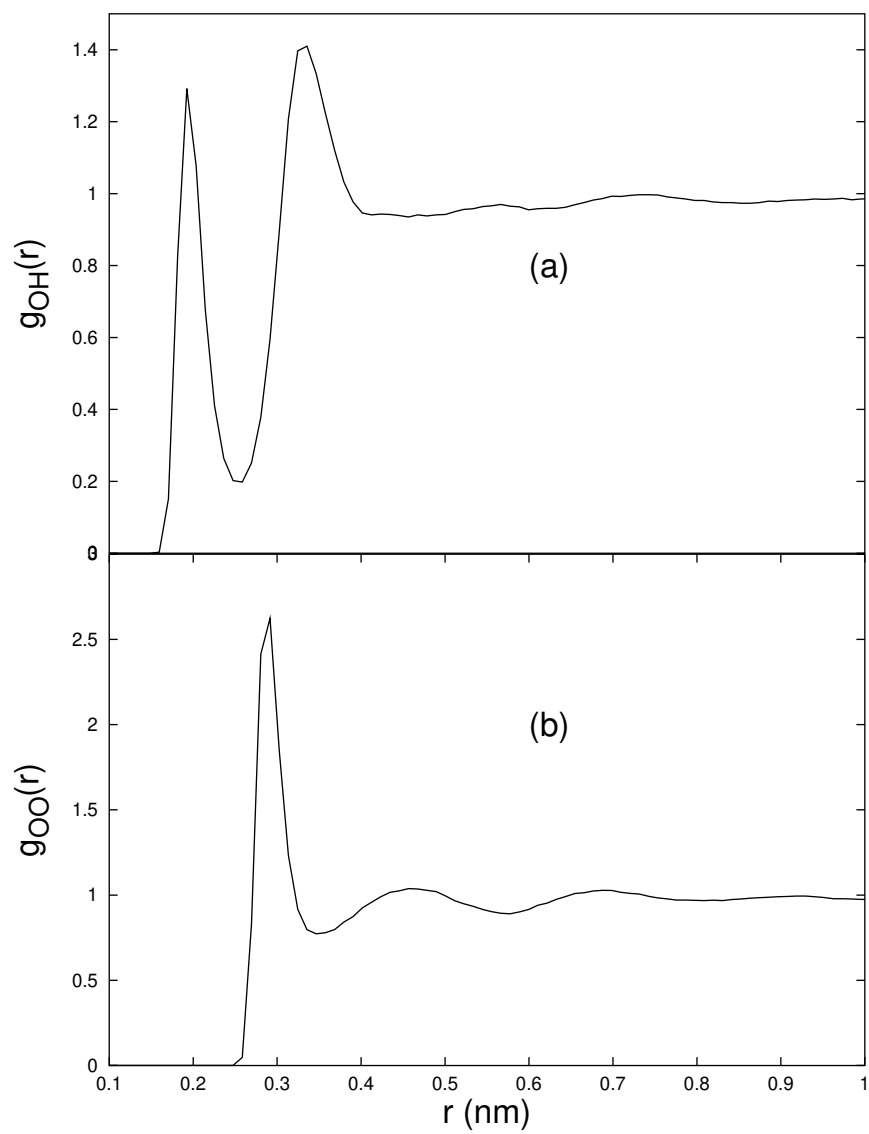


Figura 4.3: Funções de distribuição de pares (a) $g_{OO}(r)$ e (b) $g_{OH}(r)$ na água pura segundo o modelo TIP4P.

Tabela 4.3: Máximos dos picos de $g(r)$ e números de coordenação na água.

	R_{OO} (nm)	n_{OO}	R_{OH} (nm)	n_{OH}
Água TIP4P	0,2915	4,8	0,1925	4,0
Experimental ^{75,76}	0,2875	5,0	0,1850	4,0

4.2 Soluções Concentradas de Uréia

4.2.1 Simulação com o modelo de Kuharski e Rossky

Estudamos soluções aquosas concentradas de uréia por meio de simulações computacionais de Monte Carlo com algoritmo de Metropolis, implementados no programa DIADORIM,³⁷ no *ensemble* NpT a 298 K e 1 atm. Caixas de simulação de formato cúbico foram construídas de forma que o número de moléculas de água e uréia fosse ajustado para reproduzir as concentrações de interesse. Nas simulações foram aplicadas as condições periódicas de contorno, a convenção de imagem mínima e raio de corte esférico de 1,1 nm.

Inicialmente utilizamos um modelo de uréia estudado por meio da dinâmica molecular por Kuharski e Rossky⁹. Os parâmetros σ e ε da equação de potencial intermolecular desse modelo são de um estudo prévio desses autores sobre o dipeptídeo alanina-alanina⁷⁸ e as cargas sobre os sítios atômicos provêm da análise populacional de Mulliken⁷⁹ da uréia. Esses autores investigaram um sistema contendo 210 moléculas de água e 1 de uréia por meio da dinâmica molecular. O objetivo da realização da simulação com esse modelo foi testar os parâmetros de potencial da uréia em um sistema diluído em nossos sistemas para avaliar a validade desses parâmetros em concentrações elevadas. Para isso, construímos caixas de simulação aumentando gradativamente as concentrações molares de uréia, como mostra a tabela 4.4. O modelo Kuharski e Rossky é descrito na tabela 4.5.

Durante a fase de equilíbrio das simulações foi observado que as energias poten-

Tabela 4.4: Frações molares para as simulações com o modelo de Kuharski e Rossky da uréia. n_a e n_b são os números de moléculas de água e uréia.

[Uréia] (mol/L)	$n_a : n_u$	χ_a	χ_u
1	278 05	0,982	0,018
4	221 17	0,929	0,071
5	278 25	0,917	0,083
6	278 30	0,903	0,097

χ_k - frações molares

Tabela 4.5: Modelo da uréia de Kuharski e Rossky. Geometria da uréia: planar experimental.¹⁴

Átomo	q (e)	ε (kJ/mol)	σ (nm)
C	0,633	0,376	0,3208
O	-0,443	0,963	0,2640
N	-0,448	0,669	0,2770
H(trans)	0,165	0,019	0,1604
H(cis)	0,188	0,019	0,1604

ciais de interação entre as moléculas de uréia apresentaram valores positivos, como mostra a tabela 4.6. Energia de interação intermolecular positiva entre as moléculas de uréia mostra desvio da idealidade das soluções.

A figura 4.4 mostra a variação das energias de interação uréia-uréia calculadas pelo método de Monte Carlo com aplicação da equação 2.10. Esses resultados revelam que a função de potencial do modelo de Kuharski e Rossky não é adequada para a descrição de soluções concentradas de uréia, em que há interações entre as moléculas de uréia em solução. Essas simulações foram importantes para a mostrar que não se podem empregar os modelos para uma molécula em sistemas com diferentes interações intermoleculares. O sistema estudado por Kuharski e Rossky não considera interações entre as moléculas de uréia.

Tabela 4.6: Energias de interação intermolecular, em kJ/mol, calculadas usando o modelo de Kuharski e Rossky.

[Uréia] (mol/L)	E_{uu}	E_{ua}	E_{aa}	E_t
0	0,0	0,0	-41,8	-41,8
1	0,2	-4,7	-39,4	-43,9
4	5,8	-20,3	-30,0	-44,5
5	4,6	-19,0	-27,7	-42,1
6	6,2	-20,9	-26,2	-40,9

Tabela 4.7: Modelo OPLS da uréia.

(b) Modelo OPLS da uréia ⁸⁰			
Átomo	q (e)	ε (kJ/mol)	σ (nm)
C	0,142	0,439	0,3750
O	-0,390	0,879	0,2960
N	-0,542	0,711	0,3250
H	0,333	0,000	0,0000

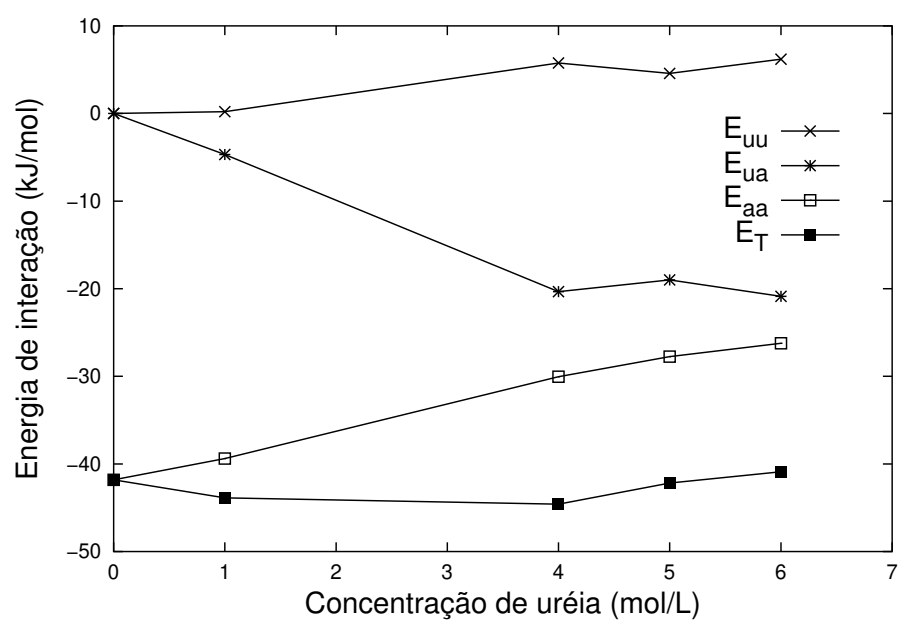


Figura 4.4: Energias configuracionais para as misturas uréia + água como função da concentração molar. Modelo de Kuharski e Rossky.

4.2.2 Simulação com o modelo OPLS

O modelo OPLS para a molécula de uréia foi desenvolvido por Jorgensen e col.⁸⁰ para utilização em simulações de soluções aquosas não diluídas de uréia, ou seja, em sistemas em que há interações uréia-uréia. O modelo OPLS está descrito na tabela 4.7. A representação da molécula de uréia está mostrada na figura 4.5 na qual os raios de van der Waals, da tabela 4.5, são consideradas para os átomos. Nesse modelo os átomos de hidrogênio não possuem os parâmetros geométricos de Lennard-Jones e são representados apenas pelas suas cargas pontuais. Os parâmetros σ e ε da função de potencial intermolecular são provenientes de um modelo sobre amidas.⁸¹ As coordenadas dos átomos da molécula provêm de experimentos de difração de raios X.¹⁴ Jorgensen e col,⁸⁰ realizaram ajustes das cargas sobre os sítios atômicos a partir dos resultados de energia e comprimentos de ligação de pontes de hidrogênio de complexos uréia-água, obtidos por cálculos ab initio HF/6-31G(d). O ajuste foi feito de forma que a simulação computacional reproduzisse algumas propriedades termodinâmicas dessas soluções, como densidade e entalpia de vaporização. O momento de dipolo da uréia no modelo OPLS é 4,9 D. Enquanto o momento de dipolo experimental da uréia em água é de 5,7 D.⁸²

Simulações de soluções aquosas de uréia OPLS nas concentrações de 4, 5, 6, 7 e 8 mol/L foram realizadas nas mesmas condições da simulação anterior. As densidades e entalpias de vaporização (ΔH_{vap}) das simulações e os respectivos valores

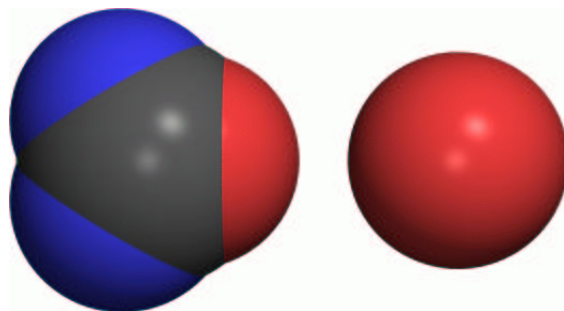


Figura 4.5: Superfícies de van der Waals dos modelos OPLS da uréia e água. Os átomos de hidrogênio não possuem parâmetros geométricos de LJ.

Tabela 4.8: Densidades e ΔH_{vap} das soluções de uréia OPLS.

[Uréia] (mol/L)	Calc. (g/cm ³)	Exp. ⁸³ (g/cm ³)	$\Delta^\dagger$ (%)
4	1,054 $\pm$ 0,001	1,058	-0,39
5	1,073 $\pm$ 0,002	1,073	0,00
6	1,087 $\pm$ 0,003	1,088	-0,10
7	1,102 $\pm$ 0,003	1,103	-0,05
8	1,119 $\pm$ 0,003	1,118	+0,15
[Uréia] (mol/L)	Calc. (kJ/mol)	Exp. ⁸⁴ (kJ/mol)	$\Delta^\dagger$ (%)
4	43,58 $\pm$ 0,05	43,85	-0,62
5	44,09 $\pm$ 0,05	43,60	1,12
6	43,49 $\pm$ 0,11	43,52	-0,07
7	43,63 $\pm$ 0,09	43,61	0,05
8	42,50 $\pm$ 0,10	43,86	-3,10

$$\dagger - 100\% \times (\text{Calc.} - \text{Exp.})/\text{Exp.}$$

experimentais estão listados na tabela 4.8. Os cálculos realizados apresentaram bons resultados para as densidades e ΔH_{vap} das soluções. As frações molares dos sistemas estudados estão listadas na tabela 4.9. A variação da densidade calculada em função da concentração está mostrada na figura 4.6. Nesta figura também está a derivada da densidade. A variação da densidade e de sua derivada, em função da concentração molar da solução de uréia, nos cálculos e nas medidas experimentais, apresentam o mesmo comportamento, indicando expansão da solução até 6 mol/L e empacotamento em maiores concentrações, como mostram as figuras 4.1 e 4.6.

As entalpias experimentais de vaporização não foram obtidas por medidas diretas, mas calculadas a partir de medidas da variação da pressão de vapor⁸⁴ de soluções de uréia em função da temperatura, em concentrações variando de 5 mol/L a 13 mol/L. A partir dessas medidas pode-se obter o valor de ΔH_{vap} em função da concentração com o uso da equação 4.2. A aplicação desta equação requer algumas aproximações. A primeira é que o vapor se comporte como um gás ideal, a segunda que a variação de volume durante a evaporação seja aproximadamente igual ao volume do vapor produzido e que ΔH_{vap} independa da temperatura,

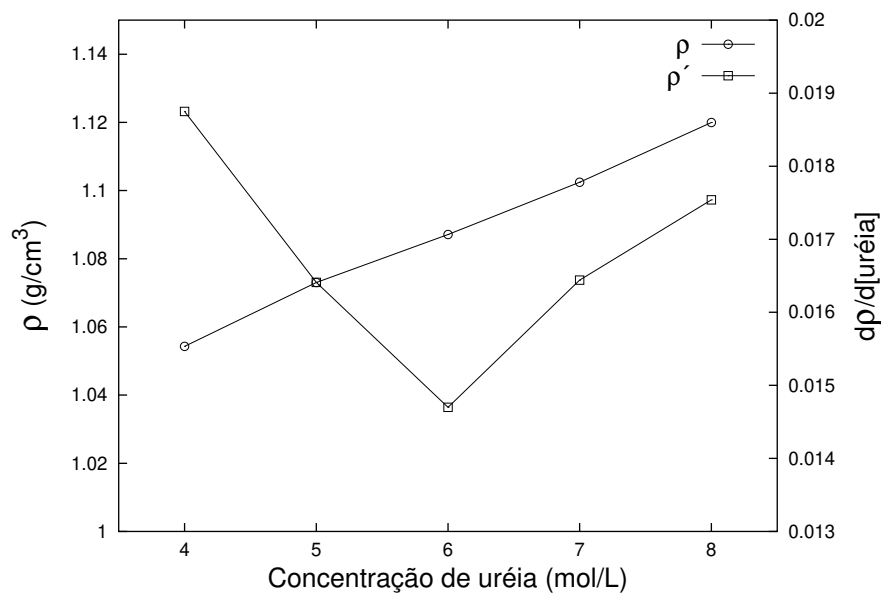


Figura 4.6: Densidade calculada das soluções e a respectiva derivada em função da concentração molar das soluções.

$$\frac{d \ln p_v}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \quad (4.2)$$

As contribuições das energias médias de interação uréia-uréia (E_{uu}), uréia-água (E_{ua}) e água-água (E_{aa}) e a energia total E_T são mostradas na tabela 4.10 e na figura 4.7, como função da concentração molar de uréia. Essa partição de energia é consequência da aproximação da aditividade de pares usada para o potencial, $E_T = E_{uu} + E_{ua} + E_{aa}$. O comportamento das energias médias de interação tem o perfil padrão de uma mistura aproximadamente ideal, ou seja, a contribuição de cada componente aumenta à medida que a sua concentração aumenta. Observamos que a contribuição da energia média uréia-uréia para a energia total é pequena comparada às contribuições água-água e uréia-água em toda a faixa de concentrações. A contribuição da energia E_{uu} para a energia total aumenta de aproximadamente 3%, na solução mais diluída, para 12% na solução mais concentrada, e apresenta um comportamento crescente e aproximadamente linear com o aumento da con-

Tabela 4.9: Frações molares para as simulações com o modelo OPLS da uréia. n_a e n_b são os números de moléculas de água e uréia.

[Uréia] (mol/L)	$n_a : n_u$		χ_a	χ_u
4	330	30	0,9167	0,0833
5	324	36	0,9000	0,1000
6	315	45	0,8750	0,1250
7	300	60	0,8333	0,1667
8	288	72	0,8000	0,2000

χ_k - frações molares

Tabela 4.10: Partição das energias configuracionais médias, em kJ/mol, das misturas uréia OPLS + água TIP4P E_T é a energia configuracional média total.

[Uréia]†	E_{uu}	E_{ua}	E_{aa}	E_T
0	0,0	0,0	-41,8	-41,8
4	-1,2	-10,6	-33,0	-44,8
5	-1,5	-12,8	-31,0	-45,3
6	-2,5	-14,5	-28,7	-45,7
7	-4,2	-18,1	-25,2	-47,5
8	-6,0	-19,7	-22,8	-48,5

† - mol/L

centração. Isso pode ser visto na figura 4.7. Comparando as curvas E_{aa} e E_{ua} , pode-se observar que a contribuição da energia de interação uréia-água cresce com o aumento da concentração de uréia e se equivale à energia de interação água-água na concentração mais elevada. Pode-se dizer que o decréscimo da interação água-água é resultado do aumento da energia de interação uréia-água à medida que moléculas de água são substituídas por moléculas de uréia na solução. Isso indica associação entre moléculas de água e uréia como efeito da diluição da água, dada a quase linearidade de ambas as curvas, E_{aa} e E_{ua} .

Para verificar a influência da adição de uréia sobre a estrutura local da água

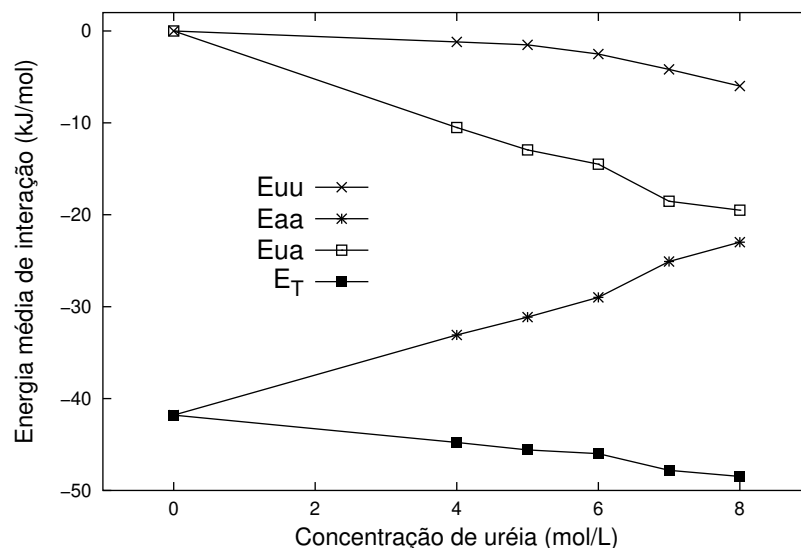


Figura 4.7: Energias médias configuracionais para as misturas uréia + água como função da concentração molar de uréia. Modelo OPLS.

deve-se comparar as distribuições radiais de pares da água pura às distribuições radiais da água nas soluções de uréia. A comparação das distribuições $g_{OaOa}(r)$ e $g_{OaHa}(r)$ é mostrada na figura 4.9 (pág. 63) no final deste capítulo. Nos gráficos estão traçadas as curvas de $g(r)$ para a água pura e para a água nas soluções de uréia. As posições dos máximos e primeiros mínimos dos picos de $g(r)$ estão listados na tabela 4.16.

Na figura 4.9(a), o primeiro pico de $g_{OaOa}(r)$, na água pura e na água nas soluções, mostra que há forte correlação entre os oxigênios da água em 0,29 nm. A largura e a posição do máximo do pico permanecem praticamente inalterados. A variação da concentração causa um pequeno aumento da intensidade desse pico que pode ser explicada com auxílio da equação 2.11. Segundo esta equação $g_{ij}(r)$ depende de ρ_j que é a densidade numérica média de j na caixa de simulação. Em nossos sistemas o aumento da concentração de uréia causa diminuição de ρ_j quando j representa algum sítio da água, pois o número de moléculas de água diminui. Por essa razão observa-se pequeno aumento do pico $g_{OaOa}(r)$ com o aumento da

Tabela 4.11: Números de coordenação nas soluções de uréia. Modelo OPLS.

$[\text{Uréia}]^\dagger$	n_{OuHu}	n_{CuCu}	n_{OuHa}	n_{CuOa}	n_{HuOa}	n_{OaOa}	n_{OaHa}	$\text{PH}^\ddagger$
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,8	4,0	0,0
4	0,5	2,2	2,3	15,2	2,8	4,2	1,8	5,1
5	0,5	2,5	2,3	18,0	2,8	4,1	1,7	5,1
6	0,6	3,1	2,4	16,7	2,7	4,1	1,5	5,1
7	0,8	4,2	2,0	16,1	2,4	3,9	1,6	4,4
8	1,0	5,0	1,9	16,9	2,4	3,7	1,4	4,3

† - mol/L ‡ - número total de pontes de hidrogênio entre água e uréia

concentração de uréia. No entanto, aplicando-se a equação 2.12, para o cálculo do número de sítios j em torno de um sítio i , tem-se a normalização pela multiplicação de ρ_j . Desta maneira deve-se comparar principalmente as integrais dos picos e não somente suas intensidades.

A integração até o primeiro mínimo de $g_{\text{OaOa}}(r)$ mostra que a esfera de solvatação da água é composta em média por 5 moléculas de água, na água pura. Nas soluções esse número é em média 4, como mostra a tabela 4.11. A figura 4.9(b) mostra as distribuições de pares $g_{\text{OH}}(r)$ que representam as correlações típicas de pontes de hidrogênio. As posições dos máximos e a largura dos picos permanecem inalterados nas soluções em todas as concentrações, em relação a água pura. Entretanto, a integração de $g_{\text{OH}}(r)$ mostra significativa diminuição das pontes de hidrogênio na água. Esse resultado, mostrado na tabela 4.11, está em acordo com observado experimentalmente.⁵

Portanto a adição de uréia em água não causa significativa perturbação de sua estrutura, mas observa-se que ocorre a quebra de metade das pontes de hidrogênio. Esse resultado é aparentemente contraditório, pois a quebra das pontes de hidrogênio poderia causar a desestruturação da água, entretanto a sua estrutura é mantida por interações dipolo-dipolo, como já foi sugerido por Hoccart e Turrel.⁸

A figura 4.10(a) (pág. 64) mostra as distribuições radiais de pares $g_{\text{OuHu}}(r)$ da uréia nas soluções. A tabela 4.16 mostra a localização dos máximos e primeiros mínimos de $g_{\text{OuHu}}(r)$. O primeiro pico representa as correlações de pontes de hidrogê-

nio entre as moléculas de uréia e está centrado em cerca de 0,2 nm. Observam-se pequenas diferenças nas intensidades do primeiro pico em diferentes concentrações devido às diferentes densidades numéricas dos sítios da uréia. Concentrações maiores produzem densidades numéricas maiores, portanto as intensidades de $g(r)$ diminuem com o aumento da concentração, como já foi discutido anteriormente.

A integração destes picos até os primeiros mínimos resulta no número de pontes de hidrogênio entre as moléculas de uréia em solução. Os resultados da integração para as concentrações estudadas são mostrados na segunda coluna da tabela 4.11. Com o aumento da concentração da solução a uréia tem a tendência de formar dímeros, pois o número médio de pontes de hidrogênio entre as moléculas de uréia tende a 1. Esse resultado está em acordo com a observação experimental de Stokes⁴, mas é contrário a proposições de outros trabalhos experimentais,^{6,8} descritos no capítulo introdutório.

A figura 4.10(b) (pág. 64) mostra a distribuição radial de pares $g_{\text{CuCu}}(r)$. A distância média entre os centros de massa das moléculas de uréia na primeira esfera de coordenação é cerca de 0,45 nm, como mostra a tabela 4.16. Esse resultado não é disponível experimentalmente.

Na figura 4.11 são mostrados os gráficos das distribuições radiais (a) $g_{\text{OuHa}}(r)$ e (b) $g_{\text{HuOa}}(r)$. As posições dos primeiros picos e dos primeiros mínimos estão listados na tabela 4.16. Observa-se que a uréia pode formar pontes de hidrogênio com a água. Integrando-se os primeiros picos de $g_{\text{OuHa}}(r)$ e $g_{\text{HuOa}}(r)$ até os primeiros mínimos resulta que o número médio de pontes de hidrogênio entre água e uréia é de cerca de 5 na solução 4 mol/L e diminui para cerca de 4 em 8 mol/L, como mostra a última coluna da tabela 4.11.

A distribuição de pares $g_{\text{CuOa}}(r)$ da figura 4.12 mostra que a distância média entre os centros de massa da uréia e da água é aproximadamente 0,4 nm. O pico é relativamente largo mostrando que a camada de solvatação da uréia não é tão organizada como as interações por pontes de hidrogênio, cujos picos são estreitos e intensos. A integração do pico mostra o número de moléculas de água que estão solvatando uma molécula de uréia. O resultado da integração é mostrado na tabela 4.11. Observamos que na concentração de 6 mol/L o pico de $g_{\text{CuOa}}(r)$

apresenta a maior largura, que significa que as moléculas de água estão menos agrupadas na camada de solvatação da uréia. Esta observação está em acordo com as figuras 4.1 e 4.6, que sugere menor empacotamento das moléculas em 6 mol/L. A figura 4.13 (pág. 66) mostra a variação do número de primeiros vizinhos entre os pares OaOa e OaHa das interações água-água; entre os pares CuCu e OuHu das interações uréia-uréia; e entre os pares OuHa e HuOa das interações uréia-água. Os gráficos estão em função da concentração das soluções e foram feitos à partir da tabela 4.11. O ponto abaixo da concentração de 4 mol/L se refere à água pura. Aumentando-se a concentração das soluções de 4 mol/L até 8 mol/L observa-se que as moléculas de uréia se agrupam com formação de uma ponte de hidrogênio entre elas, como mostram a linha OuHu do gráfico da figura 4.13 e a tabela 4.11. Esse resultado está de acordo com outros trabalhos teóricos^{11,12} e experimentais⁴ que sugerem a formação de dímeros de uréia em soluções aquosas concentradas dessa substância. As interações água-uréia são representadas pelas pontes de hidrogênio entre água e uréia, descritas pelas linhas OuHa e HuOa da figura 4.13. As pontes de hidrogênio entre uréia e água não variam significativamente com a concentração e se mantêm em torno de 4 a 5. Essas observações estão de acordo com a variação das energias de interação entre as moléculas na solução como mostra a figura 4.7. A quebra de duas pontes de hidrogênio da água resulta em diminuição das interações em solução como mostra o gráfico da figura 4.7. A formação de pontes de hidrogênio entre uréia e água, por outro lado, aumenta a magnitude da interação entre essas duas substâncias, de acordo com o mesmo gráfico.

4.2.3 Simulações com o Modelo não Planar Proposto para a Uréia

Foram estudadas soluções aquosas concentradas de uréia em uma geometria não planar por meio de simulações computacionais de Monte Carlo com algoritmo de Metropolis, implementados no programa DIADORIM,³⁷ no *ensemble* NpT a 298 K e 1 atm. Caixas de simulação de formato cúbico foram construídas de forma que o número de moléculas de água e uréia fossem ajustados para reproduzir as

concentrações de interesse. Nas simulações foram aplicadas as mesmas condições das simulações anteriores.

Os parâmetros σ e ε da função de potencial intermolecular desse modelo são do modelo OPLS da uréia com excessão das cargas sobre os sítios atômicos. As cargas foram obtidas por cálculos ab initio MP2/6-31G(d) e metodologia CHELPG (Charges from Eletrostatic Potential Grid)⁸⁵. Segundo esta metodologia as cargas atômicas são geradas a partir do potencial eletrostático quântico calculado, em vários pontos ao redor da molécula e um ajuste das cargas atômicas é feito pelo método dos mínimos quadrados para reproduzir o potencial eletrostático em diversos pontos ao redor da molécula.³⁰ O modelo não planar proposto para a uréia está descrito na tabela 4.12. O momento de dipolo da uréia no modelo não planar obtido foi de 3,2 D.

A geometria não planar da uréia provém dos resultados dos cálculos ab initio de barreira rotacional e da geometria de equilíbrio realizados no capítulo 2. A geometria de equilíbrio em fase gasosa apresenta os átomos de hidrogênio cis e trans com ângulos diedro HNCO de aproximadamente 14° (cis) e 145° (trans), respectivamente.

Cinco simulações de soluções aquosas de uréia nas concentrações 4, 5, 6, 7 e 8 mol/L foram realizadas. São, portanto, as mesmas concentrações usadas para as simulações com o modelo OPLS da uréia.

Tabela 4.12: Modelo da uréia não planar proposto.

Átomo	q (e)	ε (kJ/mol)	σ (nm)
C	0,963	0,0439	0,3750
O	-0,578	0,878	0,2960
N	-1,004	0,711	0,3250
H	0,406	0,000	0,0000

A tabela 4.13 mostra as densidades calculadas e experimentais das soluções. Observou-se que as densidades calculadas com o modelo da uréia planar produziu resultados bons comparados aos dados experimentais e ao modelo OPLS, como

mostra a tabela 4.8. Entretanto as estimativas das entalpias de vaporização, também mostradas na tabela 4.13 apresentaram desvios maiores que o modelo OPLS, mostrados na tabela 4.8.

Tabela 4.13: Densidades e ΔH_{vap} calculadas para as soluções de uréia não planar.

[Uréia] (mol/L)	Calc. (g/cm ³)	Exp. ⁸³ (g/cm ³)	$\Delta^\dagger$ (%)
4	1,056 $\pm$ 0,002	1,058	-0,19
5	1,074 $\pm$ 0,002	1,073	0,09
6	1,088 $\pm$ 0,002	1,088	-0,09
7	1,103 $\pm$ 0,002	1,103	0,00
8	1,117 $\pm$ 0,002	1,118	-0,09
[Uréia] (mol/L)	Calc. (kJ/mol)	Exp. ⁸⁴ (kJ/mol)	$\Delta^\dagger$ (%)
4	42,26 $\pm$ 0,05	43,85	-3,63
5	44,61 $\pm$ 0,07	43,60	2,32
6	45,18 $\pm$ 0,06	43,52	3,81
7	46,75 $\pm$ 0,06	43,61	7,20
8	46,92 $\pm$ 0,06	43,86	6,98

$\dagger - 100\% \times (\text{Calc.} - \text{Exp.})/\text{Exp.}$

As contribuições das energias médias de interação uréia-uréia (E_{uu}), uréia-água (E_{ua}) e água-água (E_{aa}) e a energia total E_T são mostradas na tabela 4.14 e na figura 4.8, como função da concentração molar de uréia. O comportamento das energias médias de interação é semelhante ao modelo OPLS mostrando que as soluções com uréia não planar também apresentam o perfil de misturas aproximadamente ideais. Observamos que a contribuição da energia média uréia-uréia para a energia total é pequena, da mesma forma que no modelo OPLS, comparada às contribuições água-água e uréia-água em toda a faixa de concentrações. A contribuição da energia E_{uu} para a energia total aumenta de aproximadamente 3%, na solução mais diluída, para 10% na solução mais concentrada, e apresenta um comportamento crescente e aproximadamente linear com o aumento da concentração, como mostra a figura 4.8. Comparando as curvas E_{aa} e E_{ua} , pode-se observar que a contribuição

Tabela 4.14: Partição das energias configuracionais médias, em kJ/mol, das misturas uréia não planar + água TIP4P E_T é a energia configuracional média total.

[Uréia] [†]	E_{uu}	E_{ua}	E_{aa}	E_T
0	0,0	0,0	-41,8	-41,8
4	-1,1	-10,2	-33,2	-44,5
5	-1,5	-11,6	-31,7	-44,8
6	-2,0	-14,3	-29,3	-45,6
7	-3,6	-17,7	-25,8	-47,1
8	-4,9	-20,3	-22,9	-48,1

[†] - mol/L

da energia de interação uréia-água cresce com o aumento da concentração de uréia e se equivale à energia de interação água-água na concentração mais elevada. Pode-se dizer que o decréscimo da interação água-água é um resultado do aumento da energia de interação uréia-água à medida que moléculas de água são substituídas por moléculas de uréia na solução. Entretanto, nesse modelo não planar proposto para uréia não se observou a formação de dímeros em toda a faixa de concentrações estudadas, pois as interações uréia-uréia são de magnitude menor no modelo não planar em comparação ao modelo OPLS, provavelmente devido às diferenças no momento de dipolo da uréia que é cerca de 35% menor no modelo não planar proposto.

Nesta etapa foi feita uma comparação entre as distribuições radiais de pares da água pura e da água no sistema não planar. As distribuições de pares da uréia do modelo não planar e do modelo OPLS também foram comparadas.

Na figura 4.9 (pág. 63) o primeiro de pico de $g_{OO}(r)$, da água pura e da água nas soluções mostram que a uréia de geometria não planar também não tem efeito sobre a estrutura da água. A integração deste pico mostra que o número médio de moléculas de água em sua primeira esfera de coordenação diminui de 5 para 4 com o aumento da concentração de uréia, como mostra a tabela 4.15. O mesmo é observado no modelo OPLS da uréia.

As distribuições $g_{OH}(r)$ da figura 4.9 mostram as interações de pontes de

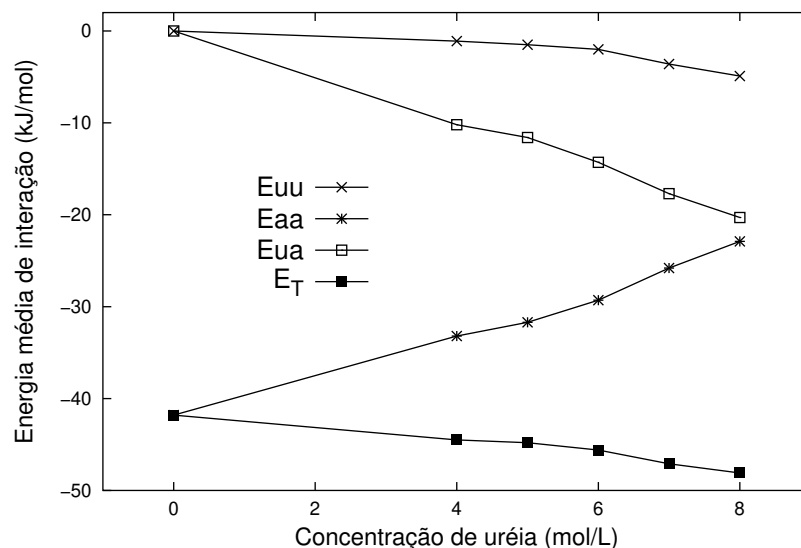


Figura 4.8: Energias médias configuracionais para as misturas uréia + água como função da concentração molar de uréia. Modelo não planar proposto.

hidrogênio da água pura e da água nas soluções. A integração mostra que o número de pontes de hidrogênio diminui significativamente com o aumento da concentração de uréia, como mostrado na tabela 4.15. Exatamente o mesmo comportamento foi observado com o modelo OPLS da uréia.

A figura 4.15 (pág. 69) mostra as distribuições (a) $g_{OuHu}(r)$ e (b) $g_{CuCu}(r)$. Nessas funções foram observadas maiores diferenças entre os modelos de uréia. A função $g_{OuHu}(r)$ desse modelo não mostra a mesma forma da função do modelo OPLS mostrando que as interações entre as moléculas de uréia por pontes de hidrogênio são mudadas no modelo proposto. A função $g_{CuCu}(r)$ mostra que os primeiros picos tendem a se desdobrar sugerindo uma estruturação da uréia em solução diferente do modelo OPLS. Acreditamos que o momento de dipolo do modelo proposto deva ser melhorado para corrigir este efeito.

Na figura 4.16 (pág. 70) são mostradas as distribuições $g_{OuHa}(r)$ e (b) $g_{HuOa}(r)$. Uma diferença importante entre os modelos OPLS da uréia e o modelo não planar está nas interações do oxigênio da uréia e hidrogênio da água. A integração desses

Tabela 4.15: Números de coordenação nas soluções de uréia não planar.

$[\text{Uréia}]^\dagger$	n_{OuHu}	n_{CuCu}	n_{OuHa}	n_{CuOa}	n_{HuOa}	n_{OaOa}	n_{OaHa}	$\text{PH}^\ddagger$
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,8	4,0	0,0
4	0,1	2,2	0,7	14,6	2,2	4,8	1,7	2,9
5	0,1	2,4	0,5	12,1	2,2	4,7	1,6	2,7
6	0,1	3,0	0,6	11,1	2,1	4,6	1,6	2,7
7	0,1	2,8	0,6	11,8	2,1	4,3	1,4	2,7
8	0,1	3,4	0,6	10,0	1,8	4,2	1,4	2,4

† - mol/L ‡ - número total de pontes de hidrogênio entre água e uréia

picos resulta em cerca de 5 pontes de hidrogênio no modelo OPLS e cerca de 3 no modelo não planar proposto. Apesar de a magnitude da carga sobre o sítio oxigênio da uréia neste modelo não planar ser maior em comparação ao modelo OPLS, observa-se menor interações de pontes de hidrogênio em comparação ao resultado do modelo OPLS. Acreditamos que, apesar de a interação de Coulomb entre os sítios oxigênio da uréia e hidrogênio da água ser maior no modelo não planar em relação ao modelo OPLS, as interações dipolo-dipolo entre água e uréia, que são enfraquecidas devido ao menor momento de dipolo da uréia não planar, respondem pela diferença entre o número médio de pontes de hidrogênio entre uréia e água observado nos dois modelos de uréia estudados. Há cerca de 2 pontes de hidrogênio a menos no modelo não planar proposto, como mostram as últimas colunas das tabelas 4.11 e 4.15.

A figura 4.17 (pág. 71) mostra a distribuição de pares $g_{\text{CuOa}}(r)$. A distância média entre os centros de massa da água e da uréia é de cerca de 0,4 nm e a largura do pico se mantém praticamente constante com a variação da concentração. No modelo OPLS os centros de massas também estão separados por 0,4 nm mas a largura do pico é maior. Esse resultado mostra que nas soluções com o modelo não planar de uréia as moléculas de água estão mais empacotadas em torno de uma molécula de uréia. A comparação entre as energias de interação E_{ua} no modelo OPLS e no modelo não planar respondem por essa diferença. A integração do primeiro pico de $g_{\text{CuOa}}(r)$, cujos resultados estão nas tabelas 4.15 e 4.11, mostra que no modelo OPLS há cerca de 15 moléculas de água em torno da uréia na solução 4 mol/L e

17 na solução 8 mol/L. No modelo não planar observa-se que há 15 moléculas de água na primeira esfera de coordenação da uréia na concentração de 4 mol/L, e esse número diminui para 10 na concentração de 8 mol/L. Isso significa que o aumento da concentração causa a diminuição da quantidade de moléculas de água que solvatam a uréia por efeito de substituição de moléculas de água por moléculas de uréia. Nesse modelo não foram observadas variações na largura dos primeiros picos de $g_{\text{CuOa}}(r)$ em função da concentração. Mas a largura do pico é menor comparada ao modelo OPLS, mostrando que as moléculas de água estão mais empacotadas na esfera de coordenação da uréia.

Em seguida são apresentados os gráficos com as distribuições radiais de pares e as tabelas com a localização dos primeiros picos e números de coordenação nas soluções de uréia OPLS e do modelo não planar proposto para a uréia. Ao final do capítulo são mostradas nas figuras 4.19 a 4.24, o aspecto das caixas de simulação para o modelo OPLS da uréia contendo apenas algumas moléculas de uréia para maior clareza. Nessas figuras pode-se ver que a uréia tem a tendência de se aglomerar com o aumento da concentração. Na figura 4.24 uma molécula de uréia é mostrada com 10 moléculas de água. Pode-se ver que as moléculas de água formam pontes de hidrogênio com a uréia.

Tabela 4.16: Número médio de primeiros vizinhos e posições radiais (em nm) dos primeiros máximo e mínimo de $g(r)$ das misturas uréia + água como função da concentração molar da uréia OPLS (em mol/L).

(a) Interação uréia-uréia nas misturas uréia + água						
[Uréia]	$r_{\max}(C_u C_u)$	$r_{\min}(C_u C_u)$	$n_{C_u C_u}$	$r_{\max}(O_u H_u)$	$r_{\min}(O_u H_u)$	$n_{O_u H_u}$
4	0,43	0,61	2,2	0,20	0,27	0,5
5	0,45	0,60	2,5	0,20	0,27	0,5
6	0,47	0,60	3,1	0,19	0,27	0,6
7	0,44	0,62	4,2	0,20	0,27	0,8
8	0,46	0,63	5,0	0,20	0,27	1,0
(b) Interação água-água nas misturas uréia + água						
[Uréia]	$r_{\max}(O_a O_a)$	$r_{\min}(O_a O_a)$	$n_{O_a O_a}$	$r_{\max}(O_a H_a)$	$r_{\min}(O_a H_a)$	$n_{O_a H_a}$
0	0,29	0,35	4,8	0,19	0,26	4,0
4	0,28	0,34	4,2	0,18	0,25	1,8
5	0,28	0,34	4,1	0,18	0,25	1,7
6	0,28	0,34	4,1	0,18	0,24	1,5
7	0,28	0,34	3,9	0,18	0,25	1,6
8	0,28	0,34	3,7	0,18	0,24	1,4
(c) Interação uréia-água nas misturas uréia + água						
[Uréia]	$r_{\max}(C_u O_a)$	$r_{\min}(C_u O_a)$	$n_{C_u O_a}$	$r_{\max}(O_u H_a)$	$r_{\min}(O_u H_a)$	$n_{O_u H_a}$
4	0,39	0,53	15,2	0,19	0,27	2,3
5	0,39	0,57	18,0	0,19	0,27	2,3
6	0,39	0,57	17,0	0,19	0,28	2,4
7	0,40	0,58	16,1	0,20	0,27	2,0
8	0,39	0,60	16,9	0,19	0,27	1,9
[Uréia]	$r_{\max}(H_u O_a)$	$r_{\min}(H_u O_a)$	$n_{H_u O_a}$			
4	0,21	0,26	2,8			
5	0,21	0,26	2,8			
6	0,20	0,26	2,7			
7	0,21	0,26	2,4			
8	0,21	0,26	2,4			

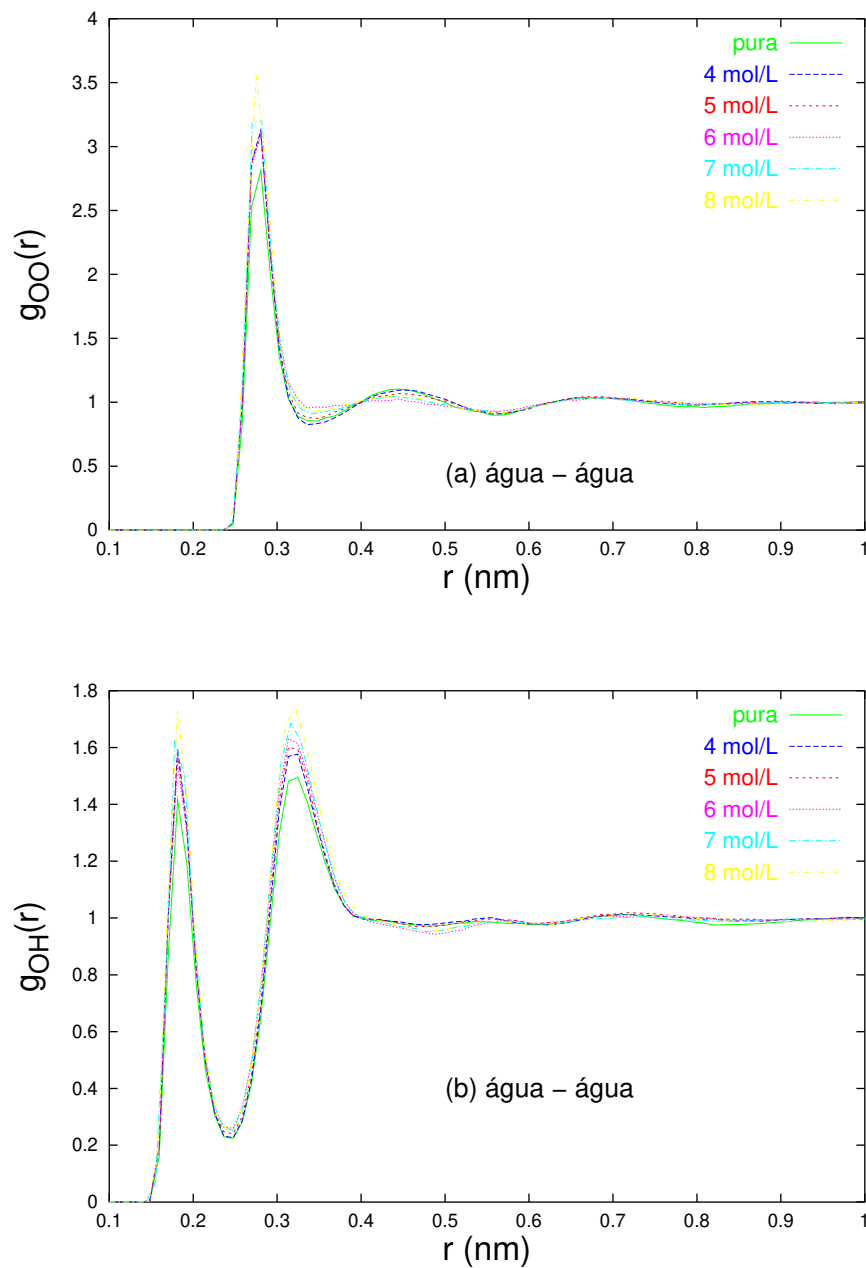


Figura 4.9: Comparação entre as distribuições radiais de pares da água pura e da água nas soluções de uréia OPLS em função da concentração molar. (a) $g_{OO}(r)$ e (b) $g_{OH}(r)$.

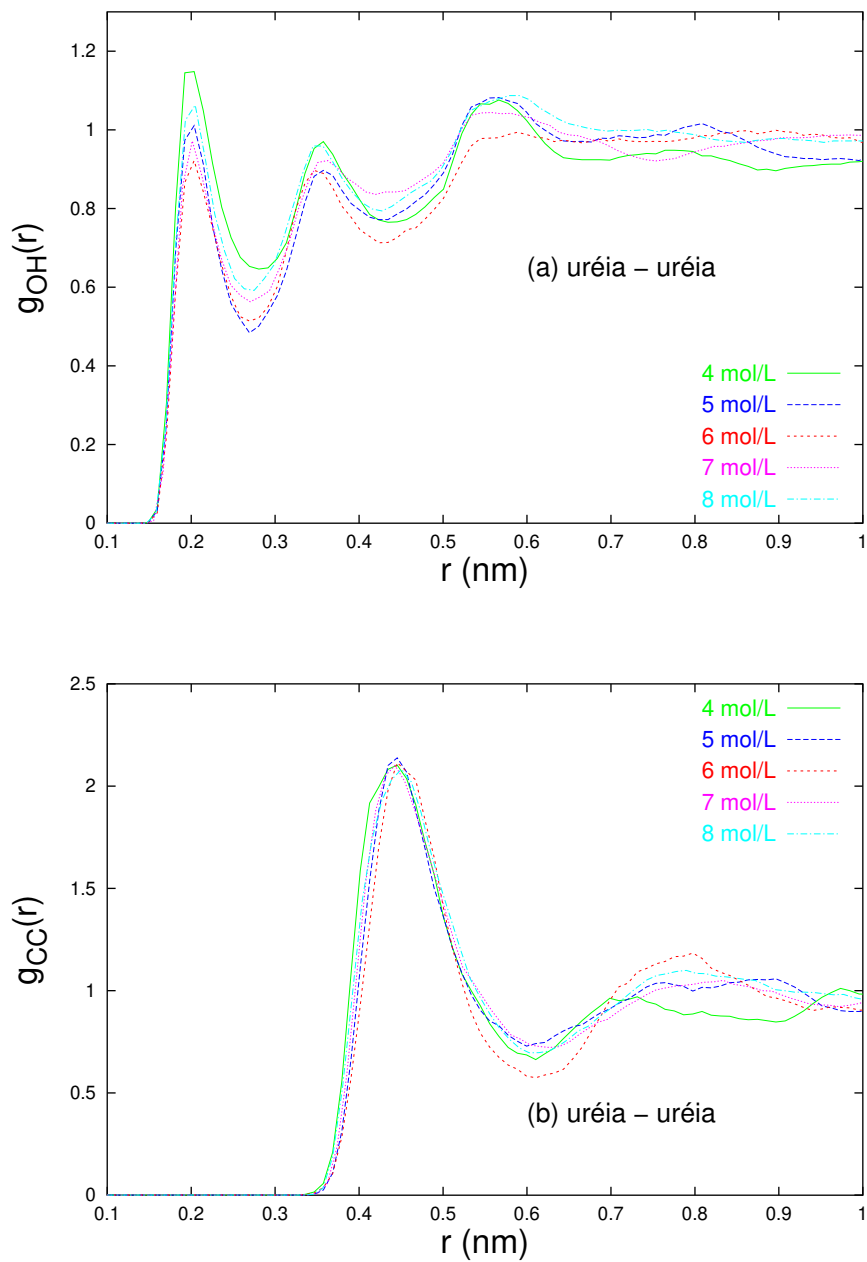


Figura 4.10: Distribuições radiais de pares (a) $g_{OH}(r)$ e (b) $g_{CC}(r)$ nas soluções de uréia OPLS em função da concentração molar.

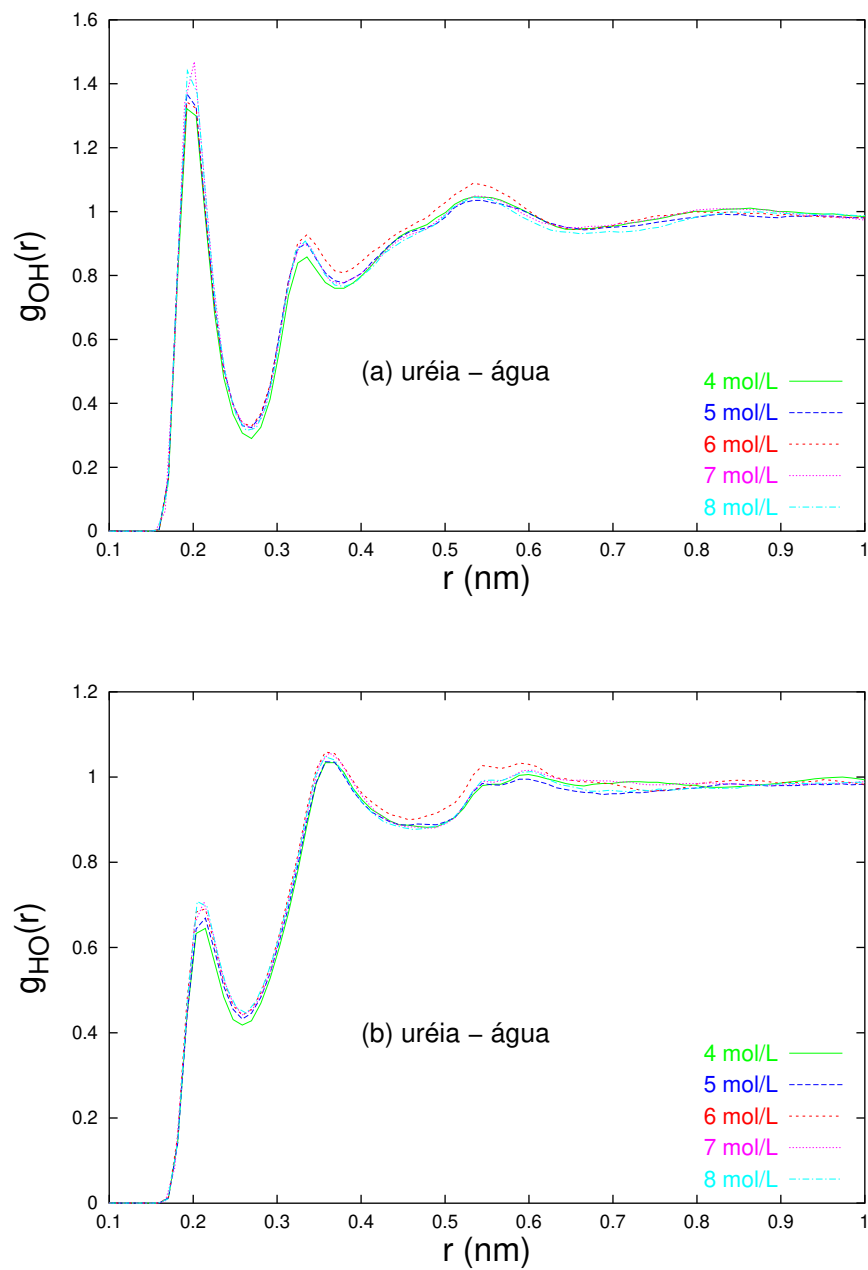


Figura 4.11: Distribuições radiais de pares (a) $g_{OuHa}(r)$ e (b) $g_{HuOa}(r)$ nas soluções de uréia OPLS em função da concentração molar.

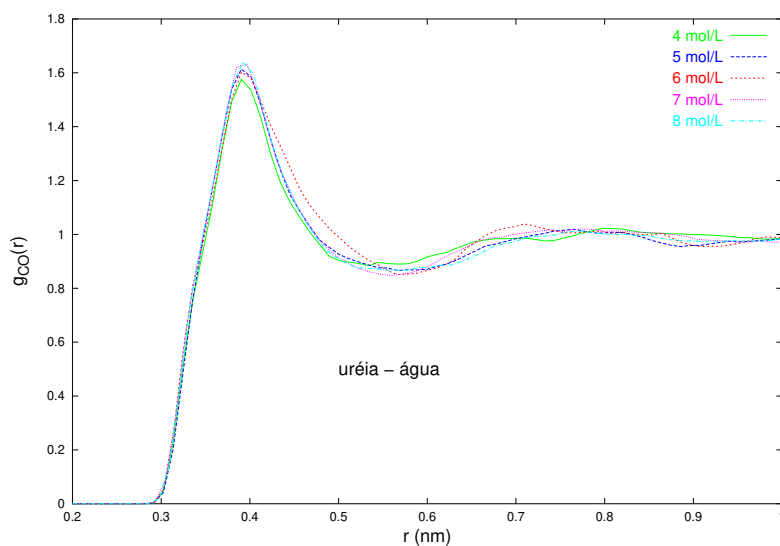


Figura 4.12: Distribuições radiais de pares $g_{\text{CuOa}}(r)$ nas soluções de uréia OPLS em função da concentração molar.

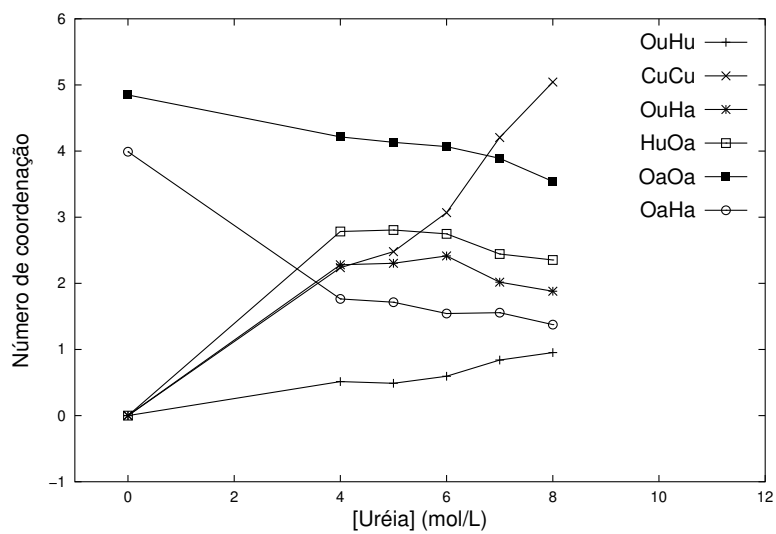


Figura 4.13: Números de coordenação em função da concentração molar uréia nas soluções de uréia OPLS.

Tabela 4.17: Número médio de primeiros vizinhos e posições radiais (em nm) dos primeiros máximo e mínimo de $g(r)$ das misturas uréia + água como função da concentração molar da uréia (em mol/L) nas soluções de uréia não planar.

(a) Interação uréia-uréia nas misturas uréia + água						
[Uréia]	$r_{\max}(C_u C_u)$	$r_{\min}(C_u C_u)$	$n_{C_u C_u}$	$r_{\max}(O_u H_u)$	$r_{\min}(O_u H_u)$	$n_{O_u H_u}$
4	0,46	0,61	2,2	0,20	0,25	0,1
5	0,47	0,61	2,4	0,20	0,25	0,1
6	0,47	0,60	3,0	0,19	0,25	0,1
7	0,46	0,54	2,8	0,19	0,25	0,1
8	0,41	0,56	3,4	0,19	0,25	0,1
(b) Interação água-água na água pura e nas misturas uréia + água						
[Uréia]	$r_{\max}(O_a O_a)$	$r_{\min}(O_a O_a)$	$n_{O_a O_a}$	$r_{\max}(O_a H_a)$	$r_{\min}(O_a H_a)$	$n_{O_a H_a}$
0	0,29	0,35	4,8	0,19	0,26	4,0
4	0,28	0,35	4,7	0,18	0,25	1,7
5	0,28	0,35	4,6	0,18	0,24	1,6
6	0,28	0,35	4,3	0,18	0,25	1,6
7	0,28	0,36	4,4	0,18	0,24	1,4
8	0,28	0,36	4,2	0,18	0,25	1,4
(c) Interação uréia-água nas misturas uréia + água						
[Uréia]	$r_{\max}(C_u O_a)$	$r_{\min}(C_u O_a)$	$n_{C_u O_a}$	$r_{\max}(O_u H_a)$	$r_{\min}(O_u H_a)$	$n_{O_u H_a}$
4	0,39	0,52	14,6	0,20	0,27	0,7
5	0,38	0,50	12,1	0,20	0,25	0,5
6	0,38	0,50	11,1	0,20	0,25	0,6
7	0,38	0,51	11,8	0,20	0,26	0,6
8	0,38	0,50	10,0	0,20	0,26	0,6
[Uréia]	$r_{\max}(H_u O_a)$	$r_{\min}(H_u O_a)$	$n_{H_u O_a}$			
4	0,20	0,26	2,2			
5	0,20	0,26	2,2			
6	0,20	0,26	2,1			
7	0,20	0,26	2,0			
8	0,20	0,26	1,8			

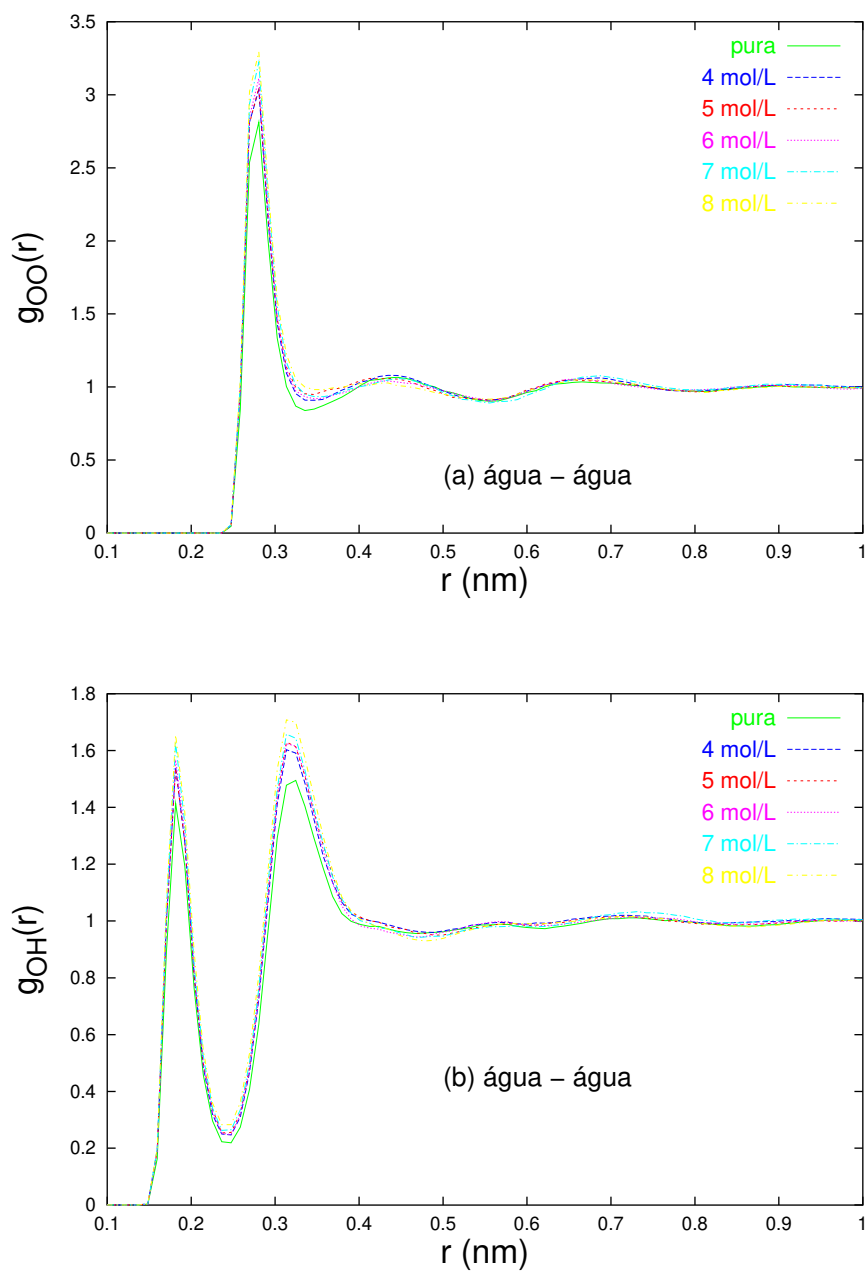


Figura 4.14: Comparação entre as distribuições radiais de pares da água pura e da água nas soluções de uréia não planar em função da concentração molar. (a) $g_{OO}(r)$ e (b) $g_{OH}(r)$.

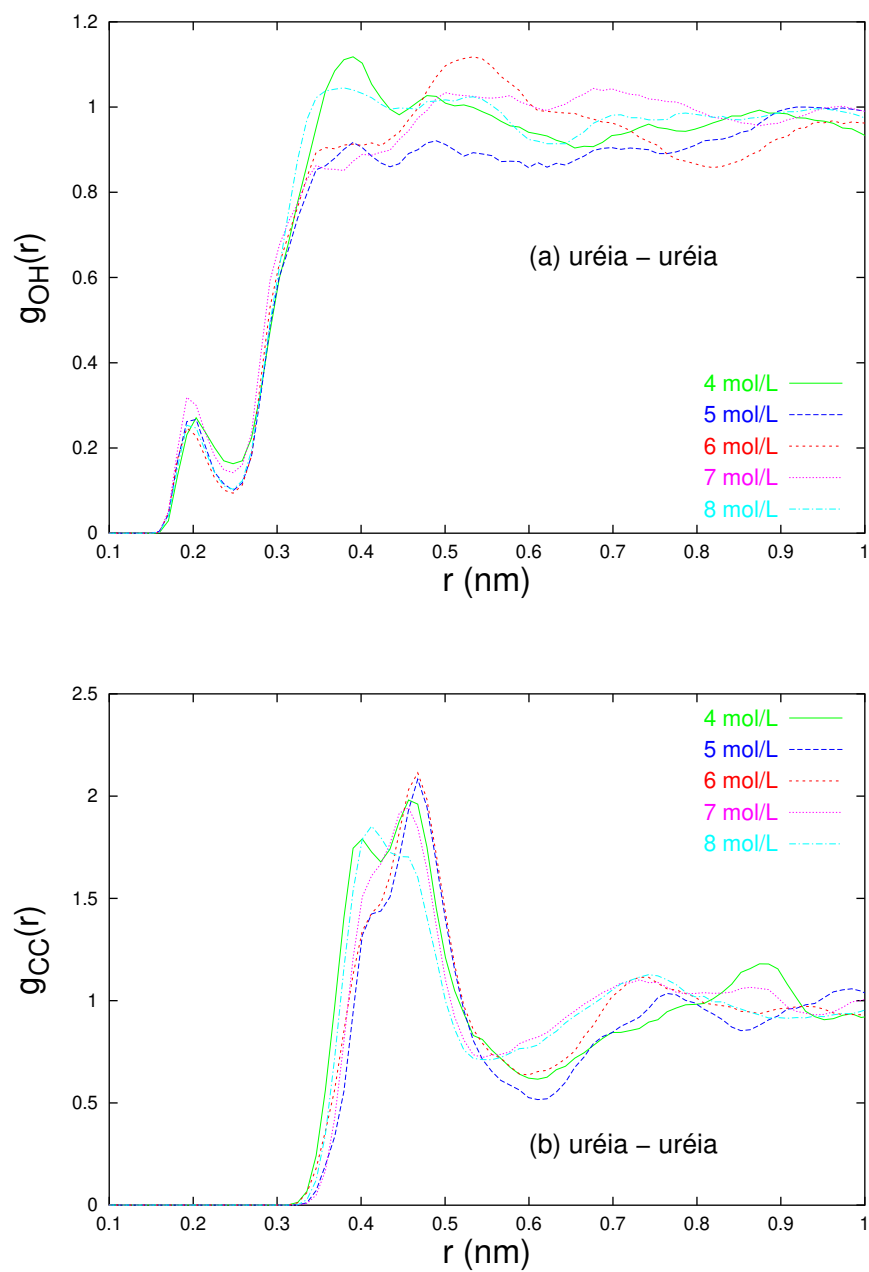


Figura 4.15: Distribuições radiais de pares (a) $g_{\text{OHuHu}}(r)$ e (b) $g_{\text{CuCu}}(r)$ nas soluções de uréia não planar em função da concentração molar.

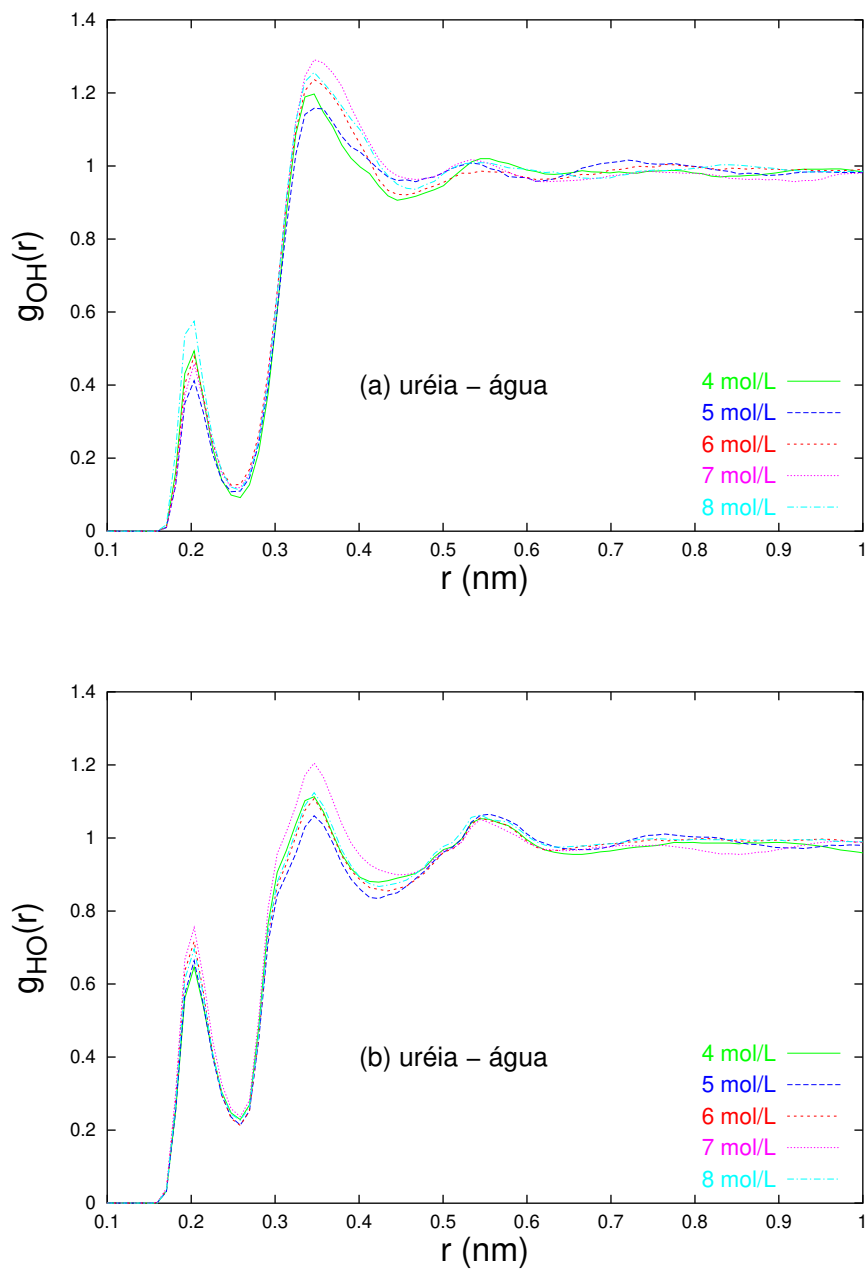


Figura 4.16: Distribuições radiais de pares (a) $g_{OuHa}(r)$ e (b) $g_{HuOa}(r)$ nas soluções de uréia não planar em função da concentração molar.

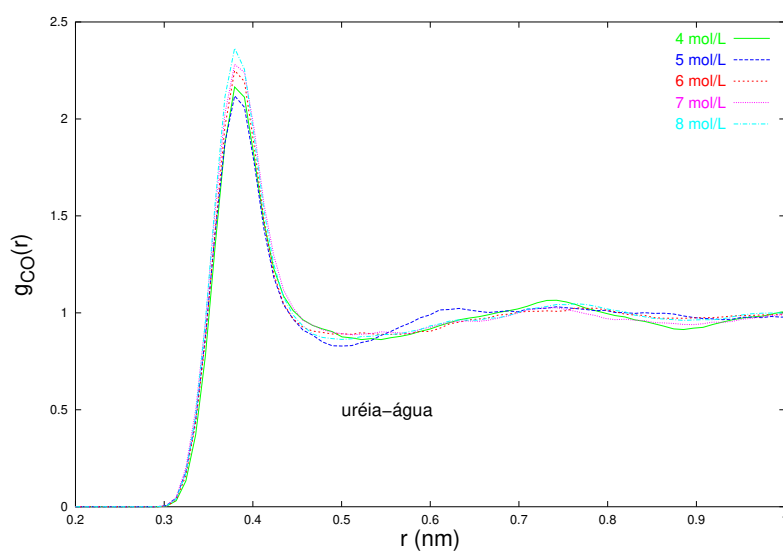


Figura 4.17: Distribuição radiais de pares $g_{CuOa}(r)$ nas soluções de uréia não planar em função da concentração molar.

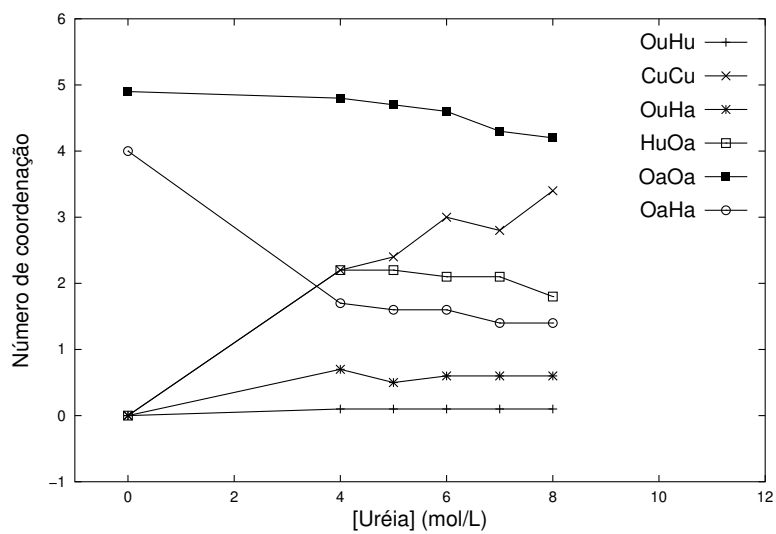


Figura 4.18: Números de coordenação em função da concentração molar uréia nas soluções de uréia não planar.

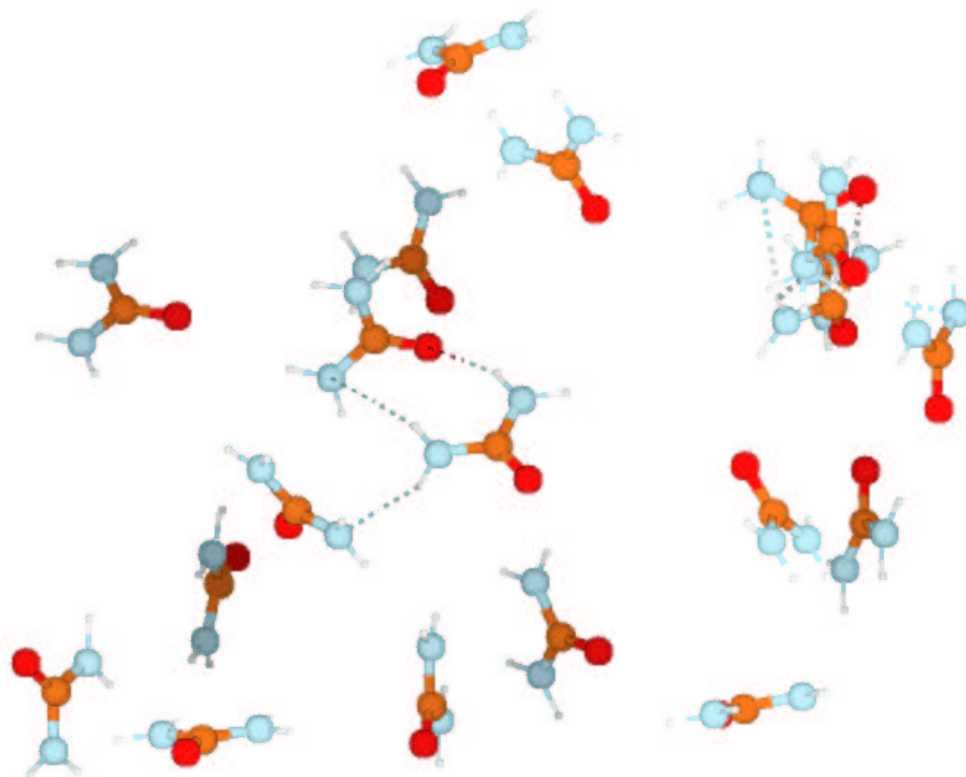


Figura 4.19: Aspecto da caixa de simulação, na concentração de 4 mol/L, onde foram retiradas as moléculas de água e são mostradas 20 moléculas de uréia.

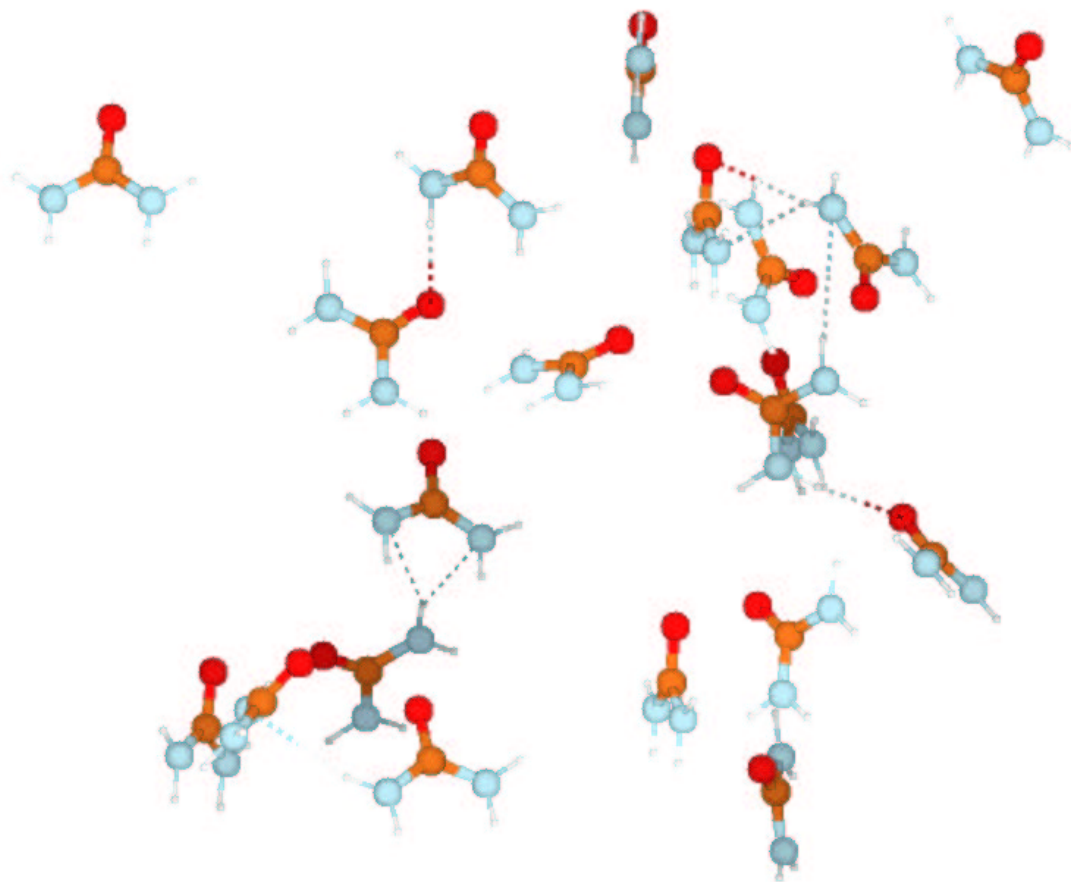


Figura 4.20: Aspecto da caixa de simulação, na concentração de 5 mol/L, onde foram retiradas as moléculas de água e são mostradas 20 moléculas de uréia.

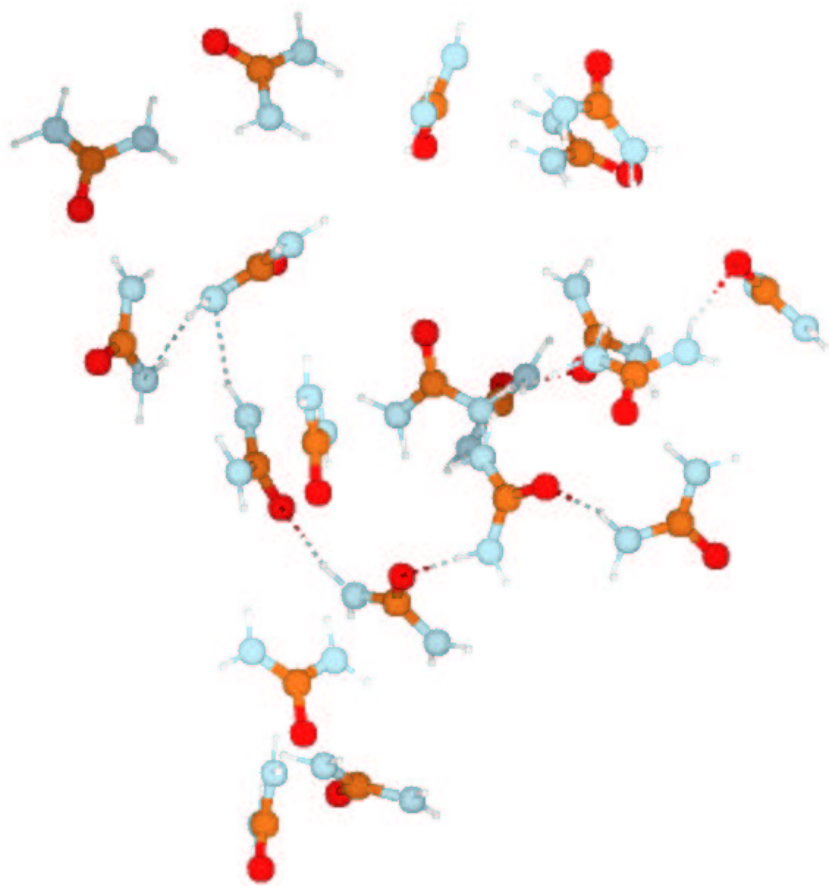


Figura 4.21: Aspecto da caixa de simulação, na concentração de 6 mol/L, onde foram retiradas as moléculas de água e são mostradas 20 moléculas de uréia.

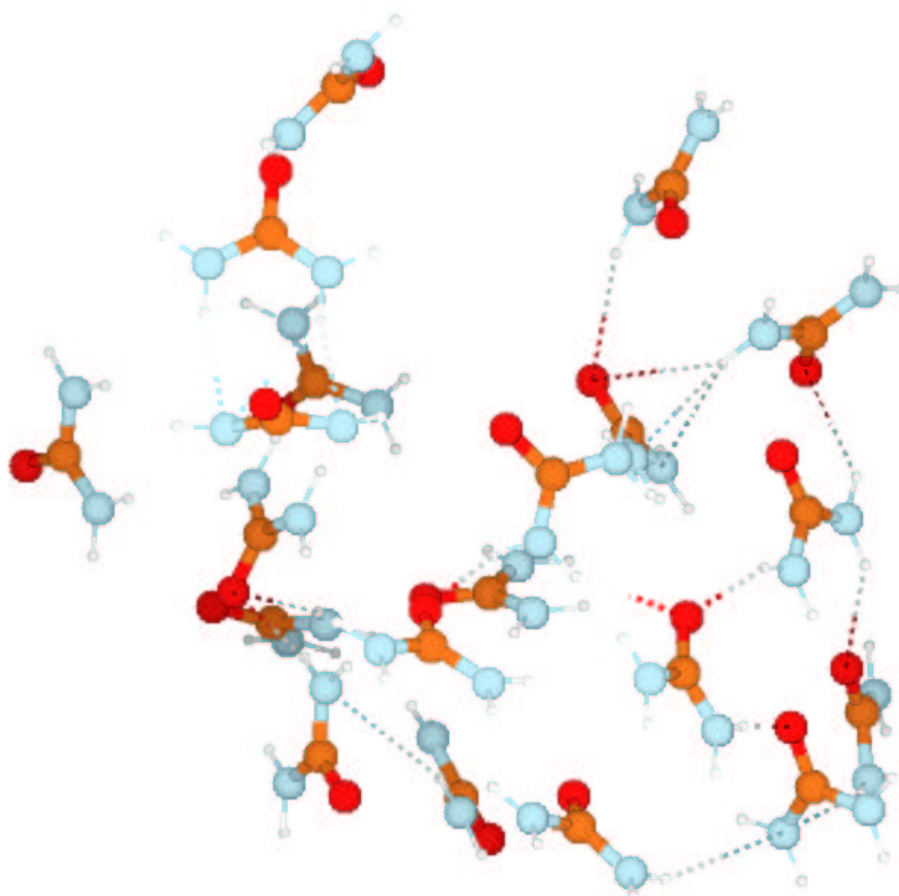


Figura 4.22: Aspecto da caixa de simulação, na concentração de 7 mol/L, onde foram retiradas as moléculas de água e são mostradas 20 moléculas de uréia.

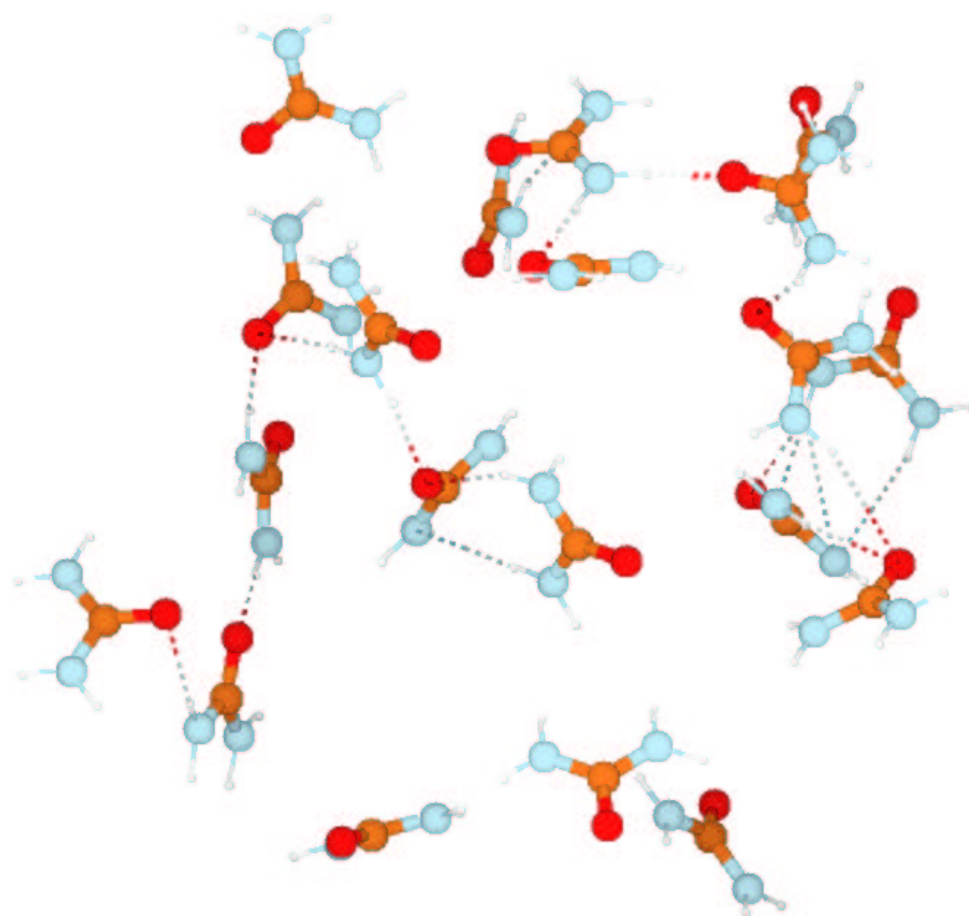


Figura 4.23: Aspecto da caixa de simulação, na concentração de 8 mol/L, onde foram retiradas as moléculas de água e são mostradas 20 moléculas de uréia.

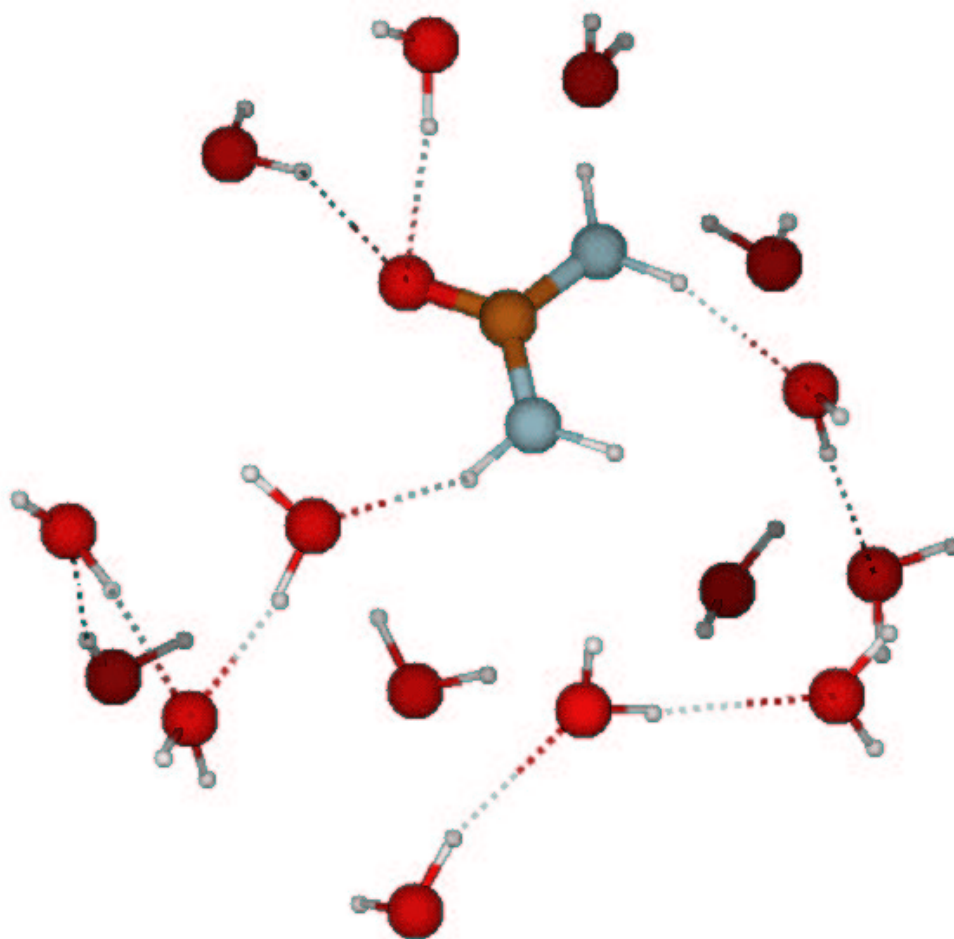


Figura 4.24: Aspecto da caixa de simulação, na concentração de 8 mol/L, mostrando uma molécula de uréia e 10 de água.

Conclusões

Os cálculos *ab initio* da barreira rotacional da uréia mostraram que a geometria de menor energia não é planar, na qual os átomos de hidrogênio se localizam fora do plano formado pelos átomos pesados da molécula formando uma estrutura piramidal com o átomo de nitrogênio. Esse resultado está de acordo com trabalhos teóricos e experimentais publicados. Porém, esse resultado é para a fase gasosa e não leva em conta nenhum efeito do meio. Uma primeira correção seria calcular a geometria da uréia aplicando-se um meio contínuo com constante dielétrica definida para obter uma primeira estimativa da influência do meio sobre a geometria de equilíbrio.

Obtivemos uma estimativa da influência do meio através do cálculo de ΔG associado à rotação do grupos amino da uréia em água. Esse cálculo fornece a influência de um meio discreto sobre a geometria da uréia. Os resultados mostraram que não se pode descartar a possibilidade de se considerar a uréia com geometria não planar devido à pequena magnitude de ΔG . Ou seja, o solvente não impõe uma barreira energética para a rotação dos grupos NH_2 da uréia.

Os resultados termodinâmicos e estruturais das simulações de Monte Carlo com o modelo OPLS da uréia mostraram que a uréia forma dímeros em solução com o aumento da concentração molar e que não há significativa perturbação da estrutura local da água pela adição de grandes quantidades de uréia, como mostraram as funções de distribuição radial de pares. No entanto, foi observada diminuição significativa do número de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água nas soluções, em comparação à água pura. O comportamento das energias configuracionais médias E_{uu} , E_{ua} e E_{aa} mostraram que as soluções de uréia apresentam características de misturas ideais. Esses resultados estão em boa concordância com

os resultados experimentais e teóricos publicados.

Simulações de Monte Carlo de soluções concentradas em que a uréia é não planar ainda não foram exploradas na literatura científica. Os nossos resultados mostraram que o modelo planar é comparável ao modelo OPLS para o cálculo da entalpia de vaporização e das densidades das soluções. Entretanto o baixo momento de dipolo do modelo proposto diminui as magnitudes das energias médias de interação uréia-uréia causando a não formação de dímeros em solução e o desdobramento dos picos da função de distribuição $g_{CuCu}(r)$. Acreditamos que são necessários alguns ajustes na distribuição de cargas atômicas para corrigir o momento de dipolo da molécula.

A conexão deste trabalho com a observação experimental do efeito da uréia sobre o processo da síntese de cerâmicas foi feita com base na investigação da perturbação da estrutura da água pela adição da uréia. No entanto não observamos qualquer perturbação significativa da referida estrutura na várias concentrações estudadas. Essa proposta, portanto, não permite esclarecer o mecanismo de atuação da uréia na promoção da homogeneidade das soluções. No entanto, a drástica redução das pontes de hidrogênio entre as moléculas de água pode modificar as camadas de solvatação dos íons presentes nestas soluções. Essa hipótese corresponde à segunda proposta para a elucidação dos efeitos da uréia formulada no capítulo introdutório e que está sendo explorada em outro trabalho.

Bibliografia

- [1] Brandts, J. F. e Hunts, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4826 (1967).
- [2] Wetlaufer, D. B., Malik, S. K., Stoller, L. e Coffin, R. I. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 508 (1964).
- [3] Shick, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 508 (1964).
- [4] Stokes, R. H. *Aus. J. Chem.* **20**, 2087 (1967).
- [5] Frank, H. S. e Franks, F. J. *J. Chem. Phys.* **48**, 4768 (1968).
- [6] Hoccart, X. e Turrell, G. *J. Chem. Phys.* **99**, 8498 (1993).
- [7] Holtzen, A. e Emerson, M. F. *J. Phys. Chem.* **73**, 26 (1969).
- [8] Hoccart, X. e Turrell, G. *J. Mol. Struct.* **349**, 41 (1995).
- [9] Kuharski, R. A. e Rossky, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5786 (1984).
- [10] Nakanishi, K. *Chem. Soc. Rev.* **177** (1993).
- [11] Tanaka, H., Touhara, H., Nakanishi, K. e Watanabe, N. *J. Chem. Phys.* **80**, 5170 (1984).
- [12] Tanaka, H., Nakanishi, K. e Touhara, H. *J. Chem. Phys.* **82**, 5184 (1984).
- [13] Åstrand, P. O., Wallqvist, A., Karlstrom, G. e Linse, P. *J. Chem. Phys.* **95**, 8419 (1991).

- [14] Swaminathan, S., Craven, B. M. e McMullan, R. K. *Acta Cryst.* **B40**, 300 (1984).
- [15] Saito, Y., Mashita, K. e Uno, T. *Spectrochim. Acta* **A27**, 991 (1971).
- [16] Bertran, C. A., Thim, G. P. e Lima, P. T. *Rev. An. Ass. Bras. Quím.* **3** (1996).
- [17] Lima, P. T. e Bertran, C. A. *Química Nova* **21**(5), 608 (1998).
- [18] Dokko, S. C., Pask, J. A. e Mazdiyasni, K. S. *J. Am. Cer. Soc.* **60**, 150 (1977).
- [19] Kanzaki, S., Tabata, H., Kumazawa, T. e Ohta, S. *J. Am. Cer. Soc.* **68**, 1 (1985).
- [20] Allen, M. P. e Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, first edition, (1987).
- [21] Barker, J. A. e Henderson, D. *Reviews of Modern Physics* **48**(4), 587 (1976).
- [22] Atkins, P. W. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, fourth edition, (1990).
- [23] Metropolis, N. e Ulam, S. *J. Am. stat. Ass.* **44**, 335 (1949).
- [24] Metropolis, N., Rosembluth, A. W., Rosembluth, M. N., Teller, A. H. e Teller, E. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [25] Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Dover, first edition, (1986).
- [26] Alder, B. J. e Wainwright, T. E. *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1959).
- [27] Newmann, M. *J. Chem. Phys.* **82**, 5663 (1985).
- [28] Alper, H. E. e Levy, R. M. *J. Chem. Phys.* **91**, 1242 (1989).
- [29] Zwanzig, R. W. *J. Chem. Phys.* **22**, 1420 (1954).

- [30] Barlette, V. E. Tese de Doutorado, (1996). Departamento de Física, UFSCar, São Carlos.
- [31] Scheraga, J. C. e Owicki, J. C. *Chem. Phys. Lett.* **47**, 600 (1977).
- [32] Levine, I. N. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, fourth edition, (1991).
- [33] Szabó, G. N., Surján, P. R. e Ángyán, J. G. *Applied Quantum Chemistry*. Reidel, first edition, (1987).
- [34] Hehre, W. J., Ditchfield, R. e Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **56**(5), 2257 (1972).
- [35] Krishnan, R., Binkley, J. S. e Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **72**(1), 650 (1980).
- [36] MacLean, A. D. e Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980).
- [37] Freitas, L. C. G. Programa Diadorim, (1992). Departamento de Química, UFSCar, São Carlos.
- [38] Radical Eye Software (www.radicaleye.com), (1997).
- [39] Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., K. A. Nguyen, S. J. S., Windus, T. L., Dupuis, M. e Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1995).
- [40] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M. A., J. R. Cheeseman, T. K., Petersson, G. A., Montgomery, J. A., Raghavachari, K., Al-Laham, M. A., Zakrzewski, V. G., Ortiz, J. V., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C. Y., Ayala, P. Y., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Replogle, E. S., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Binkley, J. S., Defrees, D. J., Baker, J., Stewart, J. J. P., Head-Gordon, M., Gonzalez, C. e Pople, J. A. *Gaussian 94, Revision D.2*. Gaussian, Inc, (1995).
- [41] Pascual-Ahuir, J. L., Silla, E. e Tunon, I. GEPOL93 (GEometria POLihedro), (1993). Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de Valencia, Espanha.

- [42] Williams, T. e Kelley, C. GNUPLOT — An Interactive Plotting Program, (1995). Version 3.5.
- [43] Plass, J. GV — PostScript and PDF previewer – Version 3.5.8 (wwwthep.physik.uni-mainz.de).
- [44] Lamport, L. *L^AT_EX A Document Preparation System*. Addison-Wesley, (1995).
- [45] Schaftenaar, G. Molden 3.2, (1996). CAOS/CAMM Center.
- [46] Anger, S., Bayer, D., Dailey, C. C. C., Dilger, A., Enzmann, S. D. A., Farmer, D., Wegner, T., Young, C. e col. POV-Ray - Persistence of Vision Ray Tracer v3.0, (1997).
- [47] Sayle, R. RASMOL — Molecular Graphics Visualisation Tool v2.6, (1995). rasmol@ggr.co.uk.
- [48] DVI Previewer for the X Window System. Version 22-08.
- [49] Sutanthavibul, S. Facility for Interactive Generation of figures under X11. Version 3.1 (University of Texas at Austin).
- [50] Bradley, J. XV Interactive Image Display for the X Window System, (1994). Version 3.10a (xv@devo.dccs.upenn.edu).
- [51] Andrew, M. R. e Hyndman, D. *Proc. Phys. Soc. A* **66**, 1187 (1953).
- [52] Waldron, R. D. e Badger, R. M. *J. Chem. Phys.* **66**, 1187 (1953).
- [53] Warsham, J. E., Levy, H. A. e Peterson, S. W. *Acta Cryst.* **10**, 319 (1957).
- [54] Sklar, N., Senko, M. E. e Post, B. *Acta Cryst.* **14**, 716 (1961).
- [55] Stilbs, P. e Forsen, S. *J. Phys. Chem.* **75**, 1901 (1971).
- [56] Brown, R. D., Godfrey, P. D. e Storey, J. *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 445 (1975).
- [57] King, S. *Spectrochim. Acta* **28**, 165 (1972).

- [58] Gobbi, A. e Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2362 (1993).
- [59] Meier, R. J. e Coussens, B. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **25**, 25 (1992).
- [60] Bingham, R. C., Dewar, M. J. S. e Lo, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1285, 1294, 1302, 1307 (1975).
- [61] Dewar, M. J. S. e Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- [62] Dewar, M. J. S., Zoebish, E. G., Healy, E. F. e Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).
- [63] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **10**, 209, 221 (1989).
- [64] Jasien, P. G., Stevens, W. J. e Kraus, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **139**, 197 (1986).
- [65] Boggs, J. E. e Niu, Z. *J. Comput. Chem.* **6**, 46 (1985).
- [66] Kontoyanni, M. e Bowen, J. P. *J. Comput. Chem.* **13**(5), 657 (1992).
- [67] Strassner, T. *J. Mol. Model.* **2**, 217 (1996).
- [68] Landau, L. D. e Lifshitz, E. *Statistical Physics*. Pergamon Press, third edition, (1980).
- [69] Bernal, J. D. e Fowler, R. H. *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
- [70] Stillinger, F. H. e Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **60**, 1545 (1974).
- [71] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., von Gustaren, W. F. e Hermans, J. *Intermolecular Forces*. Reidel, (1981).
- [72] Jorgensen, W. L., Chandrasekhar, J., Madura, J. D., Impey, R. W. e Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- [73] Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* **71**, 5034 (1979).

- [74] Thiessen, W. E. e Narten, A. H. *J. Chem. Phys.* **77**, 2656 (1982).
- [75] Soper, A. K., Bruni, F. e Ricci, M. A. *J. Chem. Phys.* **106**, 247 (1997).
- [76] Soper, A. K. e Phillips, M. G. *J. Chem. Phys.* **107**, 569 (1986).
- [77] Cordeiro, J. M. M. *Química Nova* **21**(6), 698 (1998).
- [78] Rossky, P. J., Karplus, M. e Rahman, A. *Biopolymers* **18**, 825 (1979).
- [79] McGuire, R. F., Momany, F. A. e Scheraga, H. A. *J. Phys. Chem.* **76**, 375 (1972).
- [80] Duffy, E. M., Severance, D. L. e Jorgensen, W. L. *Isr. J. Chem.* **33**, 323 (1993).
- [81] Jorgensen, W. L. e Swenson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 569 (1985).
- [82] Gaumann, T. *Helv. Chim. Acta* **41**(B), 1965 (1958).
- [83] Egan Jr., E. P. e Luff, B. B. *J. Chem. and Eng.* **11**(2), 192 (1966).
- [84] Perman, E. P. e Lovett, T. *Trans. Faraday Soc.* **22**, 1 (1926).
- [85] Brenneman, C. M. e Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.* **11**, 361 (1990).